

## گرافن اکسید مغناطیسی اصلاح شده با تریپتوفان برای جذب کاتیون

## مس (II)

حسن میمنه جهرمی، ایمان خنشا\*

گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران

**چکیده:** اخیراً جذب سطحی با استفاده از نانوجاذب‌های اصلاح شده به دلیل سادگی و راندمان بالا به عنوان یکی از روش‌های جداسازی فلزات سنگین از پساب، مورد توجه محققان قرار گرفته است. در این پژوهش ابتدا یک نانوساختار مغناطیسی بر پایه‌ی گرافن اکسید و اکسید آهن که با اسیدآمین‌های تریپتوفان اصلاح شده است، سنتز شد. نانوساختار فوق اثر جذبی خوبی نسبت به کاتیون مس دوظرفیتی از خود نشان داد. علت این امر وجود گروه نیتروژنی تریپتوفان بر روی سطح نانوساختار است که باعث می‌شود این نوع جاذب قابلیت جذب بالایی داشته باشد. حداکثر ظرفیت جذب ۱۱۸ میلی‌گرم مس به ازاء یک گرم جاذب است. در ادامه، پارامترهای سینتیکی و زمان تماس بررسی و بهینه شد و نتایج نشان داد که زمان تماس بهینه ۶۰ دقیقه می‌باشد. مطالعات سینتیکی جذب با استفاده از مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم انجام گرفت. نتایج بیان‌گر این موضوع بود که مدل شبه مرتبه دوم با ضریب رگرسیون بیشتر ( $R^2=0/9978$ ) در مقایسه با مدل شبه مرتبه اول ( $R^2=0/9942$ ) داده‌های آزمایش را بهتر توصیف می‌کند. تبعیت سینتیک جذب از مدل شبه مرتبه دوم بیان‌گر این است که مرحله‌ی تعیین‌کننده‌ی سرعت، یک برهم‌کنش شیمیایی است. جهت بررسی ترمودینامیک جذب، تاثیرات دما بر فرآیند جذب با استفاده از معادلات وانت‌هوف بررسی شد که نتایج حاکی از گرماگیر بودن فرآیند جذب است.

واژگان کلیدی: نانو جاذب مغناطیسی، مس (II)، مدل‌های سینتیکی

[iman.khonsha@iau.ac.ir](mailto:iman.khonsha@iau.ac.ir)

و ایتائی-ایتائی [۴] در کشور ژاپن اشاره کرد. همچنین آلودگی آب خلیج فارس نمونه‌ای ملی از تهدید جدی فلزات سنگین می‌باشد که بیش از ۴۷ برابر متوسط بین‌المللی است و این زیست بوم را مبدل به یکی از آلوده‌ترین مناطق دریایی جهان کرده است [۵]. بنابراین تا کنون روش‌های گوناگونی برای کاهش و حذف یون‌های فلزی از منابع آبی، مورد استفاده قرار گرفته است. در این راستا جذب سطحی [۶]، اسمز معکوس [۷]، استخراج با حلال [۸]، ترسیب [۹]، تبادل یونی [۱۰] و استفاده از سل‌های الکتروشیمیایی [۱۱] از متداول‌ترین روش‌های جداسازی فلزات سنگین از آب‌های آلوده می‌باشند. جذب سطحی که از دسته‌ی روش‌های فیزیکی-بیولوژیکی می‌باشد، شیوه‌ای کارآمد، مقرون به

## ۱- مقدمه

فلزات به شکل گسترده‌ای در صنایع گوناگون مورد استفاده قرار می‌گیرند، لذا یکی از متداول‌ترین منابع آلوده‌کننده‌ی آب می‌باشند [۱]. در سیستم‌های آبی، فلزات سنگینی مانند مس، روی، کادمیم، سرب، نیکل و جیوه وجود دارند. این عناصر می‌توانند از طریق اکوسیستم‌های مختلف، به جانداران و در نهایت انسان، انتقال یابند. تماس با مقادیر هرچند اندک از این عناصر در مدت طولانی باعث بروز مسمومیت می‌شود. علت این امر، عدم تخریب و متابولیزه شدن این مواد سمی در بدن است [۲]. از مهم‌ترین فجایع آلودگی با فلزات سنگین، می‌توان به اپیدمی بیماری‌های میناماتا [۳]

از دستگاه طیف‌سنجی مادون قرمز-تبدیل فوریه (FT-IR) مدل Spectrum 2 ساخت شرکت پرکین-المر به منظور بررسی فرآیند اصلاح سطح نانوذرات استفاده شد. شناسایی فاز و بررسی ساختار کریستالی ترکیب نانوذرات سنتز شده با استفاده از دستگاه تفرق اشعه ایکس مدل X Pert Pro ساخت شرکت پانالیتیکال صورت پذیرفت. از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی مدل SIGMA VP ساخت کمپانی زیس جهت تصویربرداری از نانوذرات سنتز شده استفاده شد. اندازه‌گیری غلظت فلزات سنگین در محلول‌ها با دستگاه جذب اتمی پرکین-المر مدل AA800 با استفاده از لامپ کاند توخالی مربوط به یون مورد نظر، با شعله استیلن-هوا انجام گرفت. در این راستا با استفاده از منحنی استاندارد، غلظت نمونه‌ها تعیین گردید. از آهن ربای تئودیم-آهن-بور با قدرت ۲ تسلا (شرکت ایران مگنت) جهت جداسازی نانوذرات از محلول استفاده شد. از دستگاه آنالیز مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) با مشخصات فنی دستگاه VSM LBKFB حداکثر میدان اعمالی ۱/۴ تسلا در شکاف هوای ۱۰ میلی‌متر جهت بررسی خصوصیات مغناطیسی نانوذرات استفاده شد.

## ۲-۲- سنتز نانوجاذب

جاذب مورد استفاده در تحقیق حاضر یک نانوساختار می‌باشد که طی ۳ مرحله به منظور جذب بهینه‌ی فلز سنگین مس اصلاح می‌شود. نخست نانوذرات گرافن اکسید (GO) به روش هامر اصلاح شده سنتز [۱۴] و سپس با ترسیب هم‌زمان یون‌های فروس و فریک در یک محیط بازی بر سطح گرافن اکسید، اضافه شد [۱۵]. پس از آن نانوذرات گرافن اکسید مغناطیسی (m-GO) با اسید آمینه‌ی تریپتوفان پوشش داده شدند. مراحل سه گانه سنتز نانوجاذب در ادامه آمده است.

### ۲-۲-۱- سنتز گرافن اکسید

در این مرحله ۲ g پودر گرافیت در دمای ۰°C به ۵۰ mL سولفوریک اسید غلیظ و ۲ g نیترات سدیم اضافه گردید. محلول به مدت ۲ ساعت در دمای ۸۰°C مخلوط شده و با استفاده از همزن مغناطیسی، مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط هم زده شد. سپس در حالی که مخلوط به شدت بهم زده می‌شد، ۶

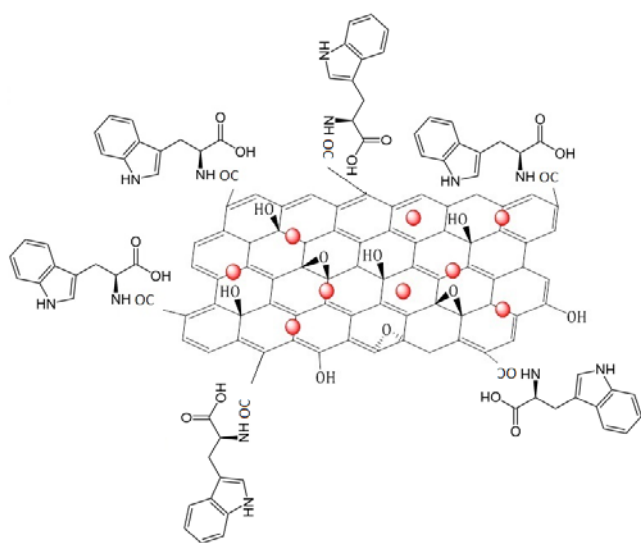
صرفه، همراه با راندمان بالا است [۱۲]. روش جذب سطحی به منظور حذف فلزات سنگین با استفاده از جاذب‌های مختلفی انجام می‌شود که امروزه با پیشرفت نانو فناوری، استفاده از نانوذرات به عنوان جاذب گسترش یافته است. مواد نانو، رفتاری متفاوت با رفتار مواد درشت‌ساختار یا میکروساختار دارند که این ویژگی آن‌ها ناشی از اندازه‌ی کوچک، سطح ویژه‌ی بالا، ساختار کریستالی و واکنش‌پذیری زیاد آن‌ها می‌باشد [۱۳]. در این کار، نانوذرات گرافن اکسید مغناطیسی اصلاح شده با تریپتوفان سنتز شده و به منظور حذف فلز مس مورد مطالعه قرار می‌گیرد. نانوساختار فوق، طی سه مرحله پی در پی سنتز شد. به این صورت که ابتدا نانوذرات گرافن-اکسید به روش هامر از پیش ماده‌ی گرافیت سنتز شد. سپس به روش ترسیب هم‌زمان، کلرید آهن (II) و (III) بر سطح نانوذرات گرافن اکسید، رسوب و محصول مغناطیسی گردید. در نهایت اصلاح سطح نانوذرات گرافن اکسید مغناطیسی با استفاده از اسید آمینه‌ی تریپتوفان انجام شد. در تحقیقی مشابه از چیتوسان که عملکردی مشابه با تریپتوفان دارد برای سنتز نانوساختاری مشابه استفاده شده است [۱۶]. بنابراین در مطالعه حاضر نحوه سنتز مشابه با آنچه در مورد سنتز نانوذرات گرافن اکسید مغناطیسی اصلاح شده با چیتوسان به چاپ رسیده است عمل شد. در واقع گروه‌های عاملی نیتروژن بر روی تریپتوفان است که می‌تواند عملکردی مشابه با چیتوسان در نانوساختار فوق را داشته باشد. همچنین در تحقیقی دیگر، از آلایل آمین که مانند تریپتوفان دارای گروه عاملی نیتروژن دار است، جهت اتصال به جاذب مغناطیسی و جذب یون کروم استفاده شده است [۱۷].

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌های مورد استفاده

تمامی مواد استفاده شده از خلوص بالایی برخوردار بوده و بدون تغلیظ و خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. پودر گرافیت، نیترات سدیم، پرمنگنات پتاسیم، کلرید آهن (II) و (III) آب‌دار، پودر تریپتوفان، سولفات مس، سولفوریک اسید، هیدروکلریک اسید، آمونیاک، استیک اسید و نیتریک اسید که همگی از کارخانه مرک خریداری شدند، در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفت. تنظیم pH با استفاده از pH متر مدل Metrohm728 انجام شد.

داشت، محلول سود ۱ M / ۰، قطره قطره به آن اضافه شد تا pH محلول به ۱۰ برسد. پس از تنظیم pH در میزان مطلوب، محلول به مدت ۲ ساعت تحت امواج فوق صوتی با شدت ۱۰۰W قرار گرفت و سپس به مدت نیم روز در دمای ۶۰°C به صورت مکانیکی بهم زده شد. در مرحله نهایی ذرات جاذب (m-GO@Tryp) فیلتر شده و چندین مرتبه با اتانول و آب یونزدایی شده شستشو داده شد [۱۶]، نهایتاً محلول در آون تحت خلاء و در دمای پایین خشک شده و توسط آسیاب پودر شد. در شکل ۱ طرح واره ای از گرافن اکسید مغناطیسی اصلاح شده با تریپتوفان نمایش داده شده است.



شکل ۱: صفحه ی گرافن اکسید مغناطیسی اصلاح شده با تریپتوفان

### ۲-۳- آنالیز ایزوترم

در این پژوهش تمامی آزمایش های جذب در سیستم ناپیوسته انجام شده است. برای ساخت محلول مادر ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر فلز مس، از سولفات مس (II) پنج آبه استفاده شد و سایر محلول ها با غلظت های مشخص از محلول مادر ساخته شد. آزمایش ها در دمای محیط و در ارلن ۵۰ mL به عنوان ظرف واکنش با دو بار تکرار انجام شد. غلظت فلز سنگین موجود در نمونه ها با دستگاه جذب اتمی شعله ای تعیین شد. ابتدا تاثیر اصلاح سطح با انجام فرآیند جذب بر روی نمونه های هر مرحله ی سنتز، بررسی شد. سپس پارامترهای pH محلول، میزان جاذب مصرفی، غلظت اولیه و زمان تماس بررسی و بهینه شدند. راندمان جذب از رابطه (۱) و ظرفیت جذب جاذب از رابطه (۲) محاسبه شد [۱۷]:

$$R(\%) = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad (1)$$

پرمنگنات پتاسیم در دمای ۱۵°C به آن اضافه شد. هم زدن در دمای ۱۵°C ادامه یافت تا هنگامی که مخلوط تبدیل به خمیر قهوه ای رنگ گردید. سپس مخلوط با افزودن آب یونزدایی شده رقیق شد. پس از آن ۱۰ mL محلول آب اکسیژنه (۳۰٪ وزنی) به آرامی به مخلوط اضافه شد. در این مرحله رنگ مخلوط به زرد روشن تغییر می کند. بعد از آن محصول به دست آمده سانتریفیوژ شده و چندین بار با محلول هیدروکلریک اسید (به نسبت حجمی ۱ به ۱۰) شستشو داده می شود. در نهایت پودر حاصل در دمای محیط خشک شد.

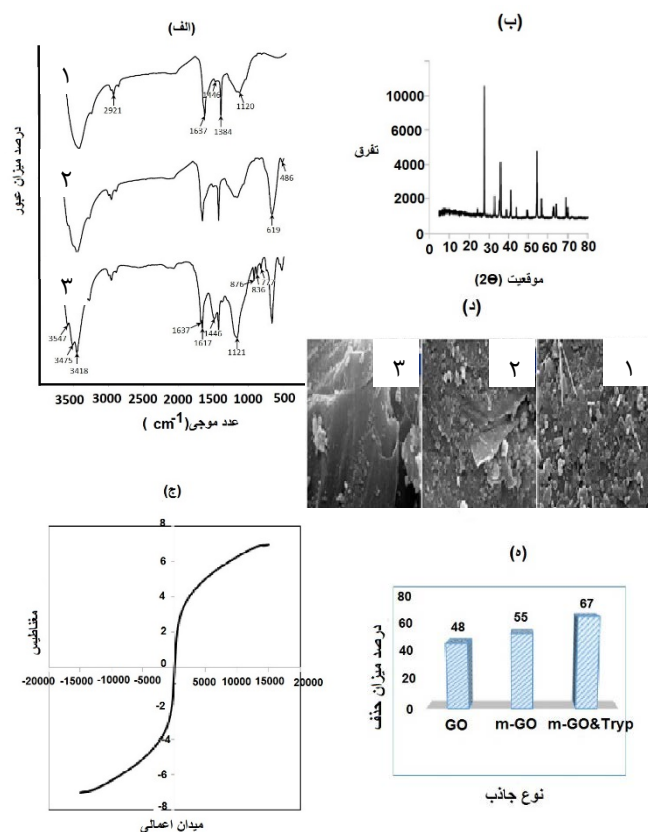
### ۲-۲-۲- مغناطیسی کردن گرافن اکسید

نانوذرات مغناطیسی به روش هم رسوبی با کمی تغییر در روش گزارش شده در مراجع سنتز شد [۱۰ و ۹]. مطابق این روش ۲/۳۳ g کلرید آهن (III) و ۰/۸۶ g کلرید آهن (II) درون ۱۰۰ mL محلول ۰/۴ M هیدروکلریک اسید حل شده و GO سنتز شده در مرحله ی قبل به آن اضافه گردید. سپس مخلوط با گاز نیتروژن، اکسیژن زدایی شد. هم زمان، ۴۰۰ mL محلول ۱/۴ M آمونیاک تهیه شده و با گاز نیتروژن اکسیژن زدایی شد. پس از آن محلول آمونیاکی تحت امواج فراصوت قرار داده شده و در حالی که همچنان گاز زدایی می شد، مخلوط آهن (II) و (III) به طور ناگهانی درون محلول آمونیاکی ریخته شد. مخلوط فوق در این شرایط به مدت ۳۰ دقیقه نگه داشته شد. پس از آن محصول تولید شده با استفاده از آهن ربا از محلول جدا شد. سپس m-GO تولید شده چندین بار با آب یونزدایی شده شستشو داده شده و در نهایت در آون خلاء تحت دمای ۶۰°C به مدت ۱۲ ساعت خشک شد.

### ۲-۲-۳- اصلاح سطح گرافن اکسید مغناطیسی با

#### تریپتوفان

تریپتوفان به روش ترسیب هم زمان روی صفحات گرافن اکسید مغناطیسی نشانده شد. به این ترتیب که ابتدا ۰/۵ g پودر تریپتوفان به آرامی به ۱۰۰ mL محلول ۵٪ حجمی استیک اسید-آب افزوده شده و در حمام فراصوت قرار داده شد تا کاملاً حل شود. سپس محلول فوق فیلتر شد تا ناخالصی های احتمالی جدا شود. پس از آن m-GO سنتز شده در مرحله ی قبل به محلول تریپتوفان افزوده شد. در مرحله بعد در حالی که محلول تحت امواج فراصوتی قرار



شکل ۲: مشخصه یابی جاذب سنتز شده

H- است [۱۶]. پیک  $1617 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند  $\text{C}=\text{O}$  گروه آمیدی می باشد. ظهور نوار جذبی دو شاخه در اعداد موجی  $\text{cm}^{-1}$   $3475$  و  $3547 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی گروه  $\text{NH}_2$  و پیک موجود در ناحیه ی  $3418 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات  $\nu(\text{-NH})$  می باشد که هم زمان با ارتعاشات کلی گروه  $\text{OH}$  هم پوشانی کرده و به صورت یک نوار جذب پهن ظاهر شده اند و بیانگر اصلاح سطح جاذب می باشد [۱۶].

روش آنالیز پراش اشعه ایکس یکی از اساسی ترین روش های شناسایی تعیین خلوص ترکیبات بلورین به شمار می رود. لذا جهت اطمینان از تشکیل نانوذرات، همچنین تعیین ساختار بلوری یا غیربلوری این ترکیبات از طیف سنج XRD استفاده شد. با استفاده از الگوی به دست آمده که در شکل ۲ ب نشان داده شده است، ساختار ترکیب گرافن اکسید اصلاح شده مشخص گردید. این شکل الگوی XRD نانوذرات  $\text{m-GO@Tryp}$  سنتز شده را قبل از فرآیند جذب مس نشان می دهد. مطابق این الگو، نانوذرات مغناطیسی سنتز شده تک فازی و دارای سیستم بلوری اورتورومبیک هستند. با توجه به تطابق الگوی پراش با الگوی استاندارد  $01-075-1609$

$$q_e = (C_0 - C_e) V / W \quad (2)$$

که در معادلات فوق،  $C_0$  غلظت اولیه ی مس در محلول  $(\text{mg. L}^{-1})$ ،  $C_e$  غلظت تعادلی یا غلظت مس در محلول پس از انجام فرآیند جذب  $(\text{mg. L}^{-1})$ ،  $W$  جرم جاذب مصرفی  $(\text{mg})$ ،  $V$  حجم محلول  $(\text{mL})$ ،  $q_e$  ظرفیت جذب جاذب  $(\text{mg. g}^{-1})$  و  $R$  راندمان جذب (%) می باشد.

### ۳- بحث در نتایج

#### ۳-۱- مشخصه یابی جاذب

برای شناسایی و اثبات موفقیت آمیز بودن فرآیند اصلاح سطح نانوساختار سنتز شده، ابتدا از روش طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه استفاده شد. در شکل ۲ الف آنالیز FTIR برای سه مرحله سنتز جاذب آورده شده است. در طیف مربوط به مرحله اول سنتز جاذب و تشکیل گرافن اکسید، یک نوار جذبی پهن در ناحیه ی  $1120 \text{ cm}^{-1}$  دیده می شود که مربوط به ارتعاشات کششی پیوند  $\text{C-O}$  اتری می باشد [۱۶]. نوار در طیف مربوط به مرحله سوم با شدت بیشتری دیده می شود که علت آن افزایش تعداد پیوندهای اتری در اثر اتصال تریتوفان به گرافن است [۱۶] به طور مشابه نوار جذبی موجود در عدد موجی  $1446 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات  $\nu(\text{C}=\text{C})$  حلقه آروماتیک گرافن می باشد که با توجه به تشکیل گروه الکلی نوع اول به واسطه ی اتصال تریتوفان به گرافن و وجود پیوند  $\text{C-O}$  در آن بصورت یک نوار جذبی قوی تر در عدد موجی  $1446 \text{ cm}^{-1}$  در طیف مرحله سوم نمایان می شود [۱۶]. سه نوار جذبی دیگر موجود در طیف مرحله اول (۱) مربوط به پیک های قوی نواحی  $1384 \text{ cm}^{-1}$  و  $1637 \text{ cm}^{-1}$  و پیک متوسط ناحیه  $2921 \text{ cm}^{-1}$  می باشد که به ترتیب مربوط به ارتعاشات  $\nu(\text{C-O})$  گروه الکلی نوع اول  $\text{CH}_2\text{OH}$ ، گروه کربوکسیلیک مختلف است [۱۶]. ظهور پیک ضعیف در عدد موجی  $486 \text{ cm}^{-1}$  اسیدی و ارتعاشات کششی گروه های  $\text{C-H}$  درون مولکول در نواحی و پیک قوی در ناحیه  $619 \text{ cm}^{-1}$  در طیف مرحله دوم (۲) مربوط به ارتعاشات کششی پیوند  $\text{Fe-O}$  است [۱۷]. نوارهای جذبی متوالی نواحی  $717 \text{ cm}^{-1}$ ،  $816 \text{ cm}^{-1}$  و  $876 \text{ cm}^{-1}$  موجود در طیف مرحله سوم (۳) مربوط به ارتعاشات خمشی خارج از صفحه پیوند  $\text{N}$

<sup>1</sup> Orthorhombic

وجود فاز مغناطیسی مشهود است و هسته‌ی مگنتیت دارای ساختار بلوری هگزاگونال است [۱۶].

مغناطیس‌سنجی روشی است که به کمک آن می‌توان خصوصیات مغناطیسی مواد را ارزیابی نمود. در این تحقیق خصوصیات مغناطیسی نانوذرات، توسط روش مغناطیس‌سنج VSM در دمای محیط بررسی شد و منحنی هیستریزس نمونه بدست آمد. نمودار مربوط به نتایج آنالیز VSM نمونه‌ی m-GO@ Tryp با مغناطش اشباع  $6/4 \text{ emu.g}^{-1}$  در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به نمودار، در دمای انجام آزمون VSM (دمای اتاق) حلقه‌ای مشاهده نمی‌شود و مساحت حلقه‌ی هیستریزس نانوذرات ناچیز و در حد صفر است و روند مغناطش برگشت‌پذیر، بدون بازدارندگی مغناطیسی و فاقد مغناطش پسماند می‌باشد که این مطلب موید رفتار سوپرپارامغناطیس نانوذرات سنتز شده می‌باشد.

شکل ۲د نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) را نشان می‌دهد. همان گونه که در شکل ۱-۲-۱ مشاهده می‌شود اکسید گرافن دارای ساختاری ورقه‌ای دو بعدی با تخلخل مناسب می‌باشد که موجب افزایش سطح تماس جاذب و آلاینده و متعاقبا افزایش راندمان جاذب می‌شود. شکل ۲-۲ ذرات کروی و بعضا نامتقارن نانوذرات اکسید آهن را نشان می‌دهد که در سطح گرافن اکسید پراکنده شده‌اند. در این تصویر مشاهده می‌شود که ذرات مغناطیسی شده از تخلخل نسبتا یکنواختی در سطح برخوردار می‌باشند. شکل ۲-۳ که تصویر آخرین مرحله‌ی اصلاح سطح می‌باشد، به خوبی نشان می‌دهد که مولکول‌های کوچک، بهم‌پیوسته و تریپتوفان به صورت پوششی سفیدرنگ در سطح جاذب پخش شده‌اند.

### ۲-۳- بررسی عملکرد نانوذرات گرافن اکسید مغناطیسی اصلاح‌شده با تریپتوفان در جذب کاتیون مس

به منظور بررسی تاثیر اصلاح سطح صورت گرفته بر میزان جذب فلزات سنگین، پس از هر مرحله‌ی سنتز، یک مقدار از نمونه کنار گذاشته شد و تست‌های جذب با آن انجام شد. این نمونه‌ها به ترتیب GO (گرافن اکسید)، m-GO (گرافن اکسید مغناطیسی) و m-GO@Tryp (گرافن اکسید مغناطیسی اصلاح شده با تریپتوفان) بودند. ابتدا محلولی از کاتیون مس تهیه شده و به

هر کدام از نمونه‌ها جاذب اضافه شد. پس از گذاردن محلول به مدت ۳۰ دقیقه تحت شرایط مافوق صوت با و جدا کردن نانوذرات با استفاده از آهن‌ربا از محلول، غلظت محلول با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد و راندمان و ظرفیت جذب طبق رابطه‌ی فوق محاسبه شد. میزان جذب توسط هر کدام از نمونه‌های جاذب در شکل ۲ه آورده شده است. بررسی شکل نشان می‌دهد که پس از هر مرحله‌ی اصلاح سطح، ظرفیت جذب افزایش یافته است و اصلاح سطح جاذب نهایی که یک نانوساختار از پیش طراحی شده می‌باشد، به درستی صورت پذیرفته است.

### ۳-۳- بهینه سازی پارامترهای موثر در جذب

#### ۳-۳-۱- pH محلول

جهت بررسی اثر pH، فرآیند جذب با تنظیم pH نمونه‌ها در مقادیر بین ۲ تا ۷ انجام شد. از آن جا که pH محلول در بازه ۵/۲ تا ۵/۳ می‌باشد، جهت رساندن pH به مقادیر کمتر از نیتریک اسید رقیق شده و جهت افزایش آن از سود رقیق شده استفاده شد. در شکل ۳الف تغییرات جذب بر حسب مقدار pH گزارش شده و مطابق شکل بیشترین میزان جذب در pH برابر ۵ رخ می‌دهد و لذا pH=۵ به عنوان pH بهینه انتخاب شد. در pH های بالاتر از ۶ کاهش در جذب دیده می‌شود که علت آن تشکیل رسوب کاتیون‌های مس دوظرفیتی است.

#### ۳-۳-۲- بررسی مقدار جاذب

در این بررسی به محلول آبی کاتیون مس، مقادیر ۰/۱۵-۰/۱-۰/۰۵ گرم جاذب افزوده شد و پس از انجام فرآیند جذب غلظت نمونه‌ها توسط دستگاه جذب اتمی قرائت شد. قابل پیش‌بینی است که هرچه میزان جاذب افزایش یابد، میزان جذب هم افزایش می‌یابد، اما هدف این بررسی بهینه‌سازی میزان جاذب مصرفی است. داده‌های حاصل در نمودار شکل ۳ب آورده شده است. بررسی نمودار نشان می‌دهد که در یک غلظت ثابت، هرچه مقدار جاذب بیشتر باشد، جذب افزایش خواهد یافت، تا جایی که یا تمام یون‌های موجود در محلول توسط جاذب جذب شوند و یا اینکه جاذب اشباع شود. در نمودار فوق، تا میزان ۰/۱ g جاذب مصرفی، منحنی شیب زیادی دارد. اما از ۰/۱ تا ۰/۱۵ g، با ۱/۵ برابر شدن جرم جاذب مصرفی،



زمان ۶۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه انتخاب شد. در نهایت سطح جاذب کاملاً از جذب شونده پر می شود و با شکل گیری فرآیند نفوذ درونی سرعت جذب خیلی کم می شود و اصطلاحاً گفته می شود که فرآیند جذب، به تعادل رسیده است و دیگر با گذر زمان جذبی اتفاق نخواهد افتاد.

### ۳-۳-۴- بررسی غلظت اولیه کاتیون مس

جهت بررسی اثر غلظت اولیه بر فرآیند جذب یون های مس، با روش ذکر شده نمونه محلول با غلظت های ۱۰ تا ۴۰۰ میلی گرم بر لیتر ساخته شده و پس از انجام آزمایش های جذب، غلظت نمونه ها توسط دستگاه جذب اتمی تعیین شد. نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت اولیه، در نمودار شکل ۳د آورده شده است.

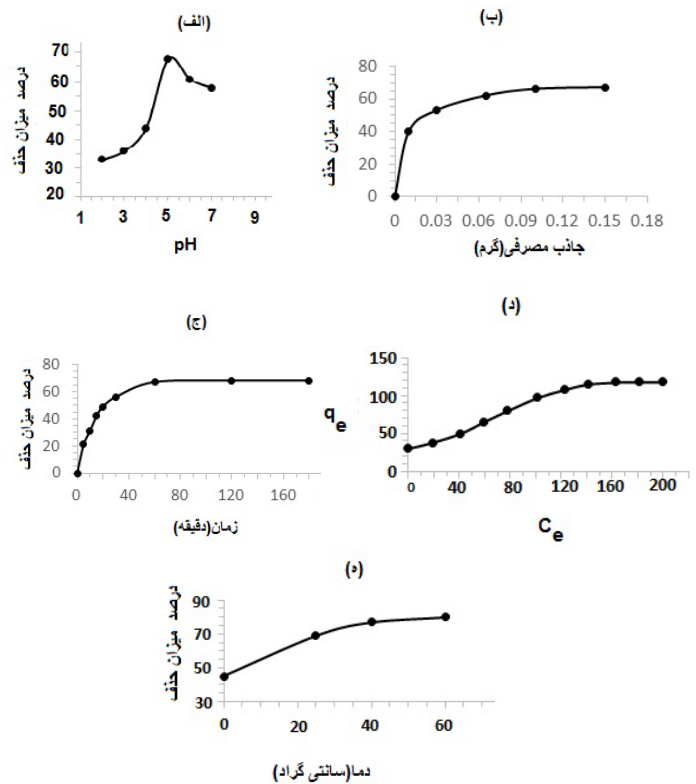
در این آزمایش با توجه به اینکه غلظت اولیه، متغیر است، لذا میزان حذف پارامتر مناسبی جهت بررسی فرآیند جذب نیست، لذا پارامتر ظرفیت جذب جاذب معرفی و برای بررسی اثر غلظت اولیه و همچنین بررسی های ایزوترمی از آن استفاده می گردد که با استفاده از رابطه (۲) و با توجه به نمودار شکل ۳د، ظرفیت جذب جاذب برای یون های فلزی مس، ۱۱۸ میلی گرم بر گرم جاذب می باشد.

### ۳-۳-۵- بررسی تاثیر دما

به منظور بررسی تاثیر دما بر فرآیند جذب، مطابق روش ارائه شده چهار نمونه در محیط هایی با دماهای ۰، ۲۵، ۴۰ و ۶۰ درجه سانتی گراد قرار گرفته و فرآیند جذب صورت پذیرفت. نتایج در نمودار شکل ۳ه گزارش شده است. با بررسی نمودار فوق و با توجه به صعودی بودن منحنی دما بر حسب میزان حذف، می توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب یون های مس توسط جاذب m-GO@Tryp یک فرآیند گرماگیر است.

### ۳-۳-۴- مطالعات سینتیکی فرآیند جذب

در این تحقیق دو مدل سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم جهت بررسی مکانیزم سینتیکی جذب استفاده شده است. مدل شبه مرتبه اول، یک معادله ی سرعت کاربردی برای جذب سطحی یک حل شونده از یک محلول است. فرم خطی این مدل به صورت رابطه



شکل ۳: بررسی پارامترهای بهینه سازی جذب

میزان جذب تنها ۱٪ افزایش می یابد. این موضوع در مقیاس های بزرگ توجیه اقتصادی و محیط زیستی ندارد که برای میزان اندکی جداسازی، مقدار جاذب مصرفی ۱/۵ برابر شود. لذا مقدار ۰/۱ g جاذب به عنوان میزان جاذب بهینه انتخاب شد.

### ۳-۳-۳- بررسی اثر زمان تماس

زمان به تعادل رسیدن یکی از فاکتورهای مهم در فرآیند جذب توسط جاذب می باشد. اطلاعات سینتیکی، ارزش عملی بسیار زیادی دارد و بیان گر سرعت جذب گونه ی جذب شونده بر روی جاذب است و زمان رسیدن به تعادل را کنترل می کند. به منظور بررسی اثر زمان مانند مراحل قبل تمامی شرایط جذب ثابت در نظر گرفته شده و تنها زمان جذب تغییر داده شد. نتایج بررسی زمانی در شکل ۳ج گزارش شده است. بررسی ها نشان می دهد که در زمان های اولیه، جاذب سایت های فعال زیادی دارد، لذا افزایش زمان توأم با افزایش فرصت و شانس برخورد یون های مس با جاذب بوده، پس جذب سریع اتفاق می افتد و شیب منحنی زیاد است. پس از مدتی بخش عمده ای از سطح جاذب توسط جذب شونده پر می شود و سایت های در دسترس کمتر می شود، لذا شیب منحنی کاهش می یابد. این اتفاق با گذشت زمان ۶۰ دقیقه رخ می دهد، لذا

(۳) بیان می شود [۱۸]:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2.303} t \quad (3)$$

در رابطه فوق  $K_1$  ثابت سرعت واکنش (1/min) و  $q_t$  ظرفیت

جذب جاذب در زمان  $t$  می باشد. همچنین مقدار  $q_t$  از طریق

رابطه (۴) محاسبه می گردد [۱۸]:

$$q_t = (C_0 - C_t) \times \frac{V}{m} \quad (4)$$

در رابطه فوق متغیر  $C_t$  غلظت محلول در زمان  $t$  بوده و سایر

پارامترها همان متغیرهای معرفی شده در معادله های قبلی

می باشند. پارامترهای سینتیکی معادله ی جذب شبه مرتبه اول، با

ترسیم نمودار  $\log(q_e - q_t)$  بر حسب  $t$ ، محاسبه می گردد.

منحنی حاصل از وارد کردن نتایج تجربی در مدل شبه مرتبه اول

را نشان می دهد. با مطابقت معادله بدست آمده از شکل ۴ الف با

معادله (۴)، مقدار  $q_e = 19/37 \text{ mg.g}^{-1}$  از مطابقت با شیب خط و

مقدار  $K_1 = 0/0587$  از مطابقت با عرض از مبدا تعیین گردید که

نتایج آن در جدول ۱ آمده است. همچنین در این مدل مقدار  $q_e$

محاسبه شده به صورت تئوری که از شیب نمودار حاصل به دست

می آید، با مقدار محاسبه شده تجربی که از رابطه (۲) به دست می

آید (یعنی مقدار  $21/44 \text{ mg.g}^{-1}$ )، مطابقت دارد.

مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم بیان گر جذب شیمیایی جذب شونده

بر سطح جاذب می باشد. فرم خطی این مدل، طبق رابطه (۵) می

باشد [۱۸]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

در رابطه فوق  $K_2$  ثابت سرعت واکنش (g/mg.min) می باشد.

پارامترهای این معادله، با رسم  $\frac{t}{q_t}$  بر حسب  $t$  محاسبه می گردد.

این ترسیم در نمودار شکل ۴ ب نشان داده شده است. با مطابقت

معادله بدست آمده از شکل ۴ ب با معادله (۵)، مقدار  $27/1 \text{ mg.g}^{-1}$

$q_e =$  از مطابقت با شیب خط و مقدار  $K_2 = 0/0023$  از مطابقت با

عرض از مبدا تعیین گردید که نتایج آن در جدول ۱ آمده است.

همچنین در این مدل مقدار  $q_e$  محاسبه شده تئوری از مطابقت با

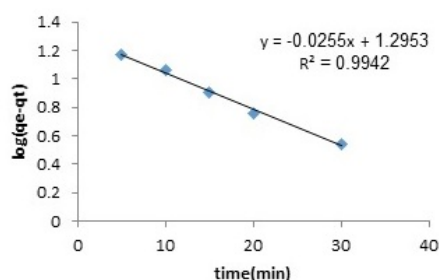
شیب نمودار، با مقدار محاسبه شده تجربی از رابطه (۲) که برابر

$21/44 \text{ mg.g}^{-1}$  می باشد، مطابقت می کند.

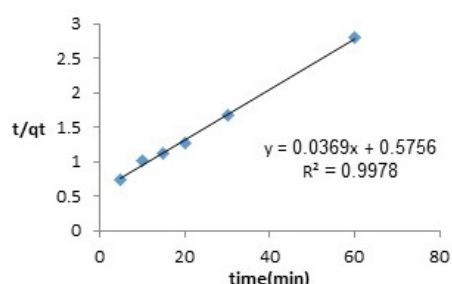
ضرایب مدل های سینتیکی جذب، با خطی سازی و از روی شیب و

عرض از مبدا نمودار آن ها قابل محاسبه می باشد که در جدول ۱

(الف)



(ب)



شکل ۴: بررسی مدل های سینتیکی جذب

جدول ۱: پارامترهای سینتیکی به دست آمده

مقدار	پارامتر	مدل سینتیکی
۰/۰۵۸۷	$K_1$	شبه مرتبه اول
۰/۹۹۴۲	$R^2$	
۰/۰۰۲۳	$K_2$	شبه مرتبه دوم
۰/۹۹۷۸	$R^2$	

نشان داده شده است. همچنین ضریب رگرسیون مدل های

سینتیکی بیان گر این موضوع می باشد که مدل شبه مرتبه دوم با

ضریب رگرسیون بیشتر ( $R^2 = 0/9978$ ) در مقایسه با مدل شبه

مرتبه دوم ( $R^2 = 0/9942$ ) داده های آزمایش را بهتر توصیف می کند.

لذا این جاذب تطابق بهتری با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم دارد.

### ۳-۵- بررسی ترمودینامیک فرآیند جذب

پارامترهای ترمودینامیکی با استفاده از روابط وانت هوف که در زیر

آمده است، محاسبه می گردد [۱۹]

$$\ln K_d = \frac{\Delta S_{ads}}{R} - \frac{\Delta H_{ads}}{RT} \quad (6)$$

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad (7)$$

جهت محاسبه  $\Delta S_{ads}$  و  $\Delta H_{ads}$  منحنی  $\ln K_d$  بر حسب  $\frac{1}{T}$  رسم

شده و از روی شیب و عرض از مبدا آن، مقادیر آنتالپی و آنتروپی

جذب تعیین شد که نتایج آن در جدول ۲ آمده است.

3. M. Akito, Y. Shinichiro, H. Akihiro, K. Michiaki, S. Ikuko, T. Akihideo, A. Hirokatsu, Mar. Pollut. Bull. 89(1-2), 112 (2014).

4. H. Horiguchi, Itai Itai Disease, in Encyclopedia of Toxicology (Third Edition), By P. Wexler, (Academic Press: Oxford. , 2014)p. 1-2.

5. S. Dobaradaran, F. Soleimani, I. Nabipour, R. Saeedi, M. J. Mohammadi, Mar. Pollut. Bull. 126, 74 (2018).

6. W. Peng, H. Li, Y. Liu, S. Song, J. Mol. Liq., 230, 496 (2017).

7. S. Jamaly, N. N. Darwish, I. Ahmed, S. W. Hasan, Desalination, 354, 30 (2014).

8. B. K. Kim, E. J. Lee, Y. Kang, J. J. Lee, J. Ind. Eng. Chem., 61, 388 (2018).

9. J. Hao, L. Ji, C. Li, C. Hu, K. Wu, J. Taiwan Inst. Chem. Eng., 88, 137 (2018).

10. T. Luo, S. Abdu, M. Wessling, J. Membr. Sci, 555, 429 (2018)

11. B. Bansod, T. Kumar, R. Thakur, S. Rana, I. Singh, Biosens. Bioelectron., 94, 443 (2017).

12. F. Akhlaghian, M. Ghadermazi, B. Chenarani, J. Environ. Chem. Eng., 2(1), 543 (2014)

13. V. W. O. Wanjeri, C. J. Sheppard, A. R. E. Prinsloo, J. C. Ngila, P. G. Ndungu, J. Environ. Chem. Eng., 6(1), 1333 (2018)

14. V. Chandra, J. Park, Y. Chun, J. W. Lee, I. C. Hwang, K. S. Kim, ACS nano, 4(7), 3979 (2010)

15. H. Teymourian, A. Salimi, S. Khezrian, Biosens. Bioelectro. 49, 1 (2013)

16. N. Ye, Y. Xie, P. Shi, T. Gao, J. Ma, Mater. Sci. Eng. C, 45, 8 (2014)

17. I. Khonsha, A. Heidarinasab, E. Moniri, H. Ahmadpanahi, Adv. Polym. Technol, 36(3), 371 (2017)

جدول ۲: پارامترهای ترمودینامیکی فرآیند جذب

مقدار	پارامتر
۲۱/۴۳	$\Delta H_{ads}$ (Kj. mol <sup>-1</sup> )
$\Delta G_{ads}=21/425 \times T + 80$	$\Delta G_{ads}$ (Kj. mol <sup>-1</sup> )
۸۰/۰۰	$\Delta S_{ads}$ (Kj. mol <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup> )

مقدار  $\Delta G_{ads}$  هم به دلیل داشتن تابعیت دمایی به کمک رابطه (۷) و با جایگذاری آنتالپی و آنتروپی در آن، به صورت پارامتری محاسبه و در جدول ۲ بیان شده است. با توجه به مقادیر به دست آمده از  $\Delta G_{ads}$  می توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب خودبخودی نیست. از طرف دیگر، با توجه به مقدار مثبت و نسبتاً زیاد  $\Delta H_{ads}$  می توان دریافت که جذب تمایل مناسبی به جذب مس دارد. مقدار مثبت  $\Delta S_{ads}$  هم بیان گر افزایش بی نظمی در طی فرآیند جذب است.

#### ۴- نتیجه گیری

نانوذرات گرافن اکسید سوپراپارامغناطیسی اصلاح شده یک ساختار زیست سازگار است که به دلیل دارا بودن تک حوزه های مغناطیسی و سهولت جداسازی پس از انجام فرآیند، ظرفیت جذب نسبتاً مطلوب و زمان تعادل ۶۰ دقیقه (که نشان دهنده ی سرعت بالای جذب است) می تواند گزینه ی مناسبی جهت حذف یون های فلزی از پساب باشد. مطالعات سینتیکی جذب با استفاده از مدل های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم انجام گرفت. نتایج بیان گر این موضوع بود که مدل شبه مرتبه دوم با ضریب رگرسیون بیشتر ( $R^2=0/9942$ ) در مقایسه با مدل شبه مرتبه اول ( $R^2=0/9978$ ) داده های آزمایش را بهتر توصیف می کند. این مدل همچنین نشان دهنده ی این موضوع است که مرحله ی تعیین کننده ی سرعت، یک برهم کنش شیمیایی است که منجر به پیوند قوی بین جذب شونده و سطح جاذب می گردد.

#### مراجع

1. Q. Yang, Z. Li, X. Lu, Q. Duan, L. Huang, J. Bi, Sci. Total Environ., 642, 690 (2018).
2. J.M. Jacob, C. Karthik, R. G. Saratale, S. S. Kumar, D. Prabakar, K. Kadirvelu, A. Pugazhendhi, J. Environ. Manage., 217, 56 (2018)



18. I. Khonsha, A. Heidarinasab, E. Moniri, H. Ahmadpanahi, J. Chem. Pharm. Res., 8(6), 18 (2016)
19. H. A. Panahi, J. Morshedian, N. Mehmandost, E. Moniri, I. Y. Galaev, J. Chromatogr. A, 1217(32), 5165 (2010)

# Tryptophan-modified magnetic graphene oxide for adsorption of copper(II) cation

H. Meymane Jahromi, I. Khonsha\*

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Shiraz Branch, Islamic Azad University, Shiraz, Iran

**Abstract:** Recently adsorption by using of modified nano-adsorbents as one of the methods of separating heavy metals from wastewater has been attracted a lot of attention due to the simplicity and high efficiency of the process. In this work, at first a graphene-oxide-based magnetic nanostructure modified by tryptophan was synthesized. The synthesized magnetic graphene oxide has a high absorption capacity for Cu(II) ion (i.e., 118 mg g<sup>-1</sup>) due to the presence of nitrogen groups of tryptophan exist on the surface of adsorbent. Kinetic parameters and contact time were optimized, and the results showed that the optimal contact time is 60 minutes. Absorption kinetic studies were performed using pseudo-first-order and pseudo-second-order models. The findings indicated that the pseudo-second-order model with a higher regression coefficient ( $R^2=0.9978$ ), compared to the pseudo-first-order model ( $R^2=0.9942$ ), describes the test data better. The adsorption kinetics' adherence to the pseudo-second-order model demonstrated that the rate-determining step is a chemical interaction. In order to investigate the thermodynamics of absorption, the effects of temperature on the absorption process were explored by using of Van't Hoff equations, and the results showed that the absorption process is endothermic.

**Keywords:** Magnetic nano adsorbent, Copper(II), Kinetic models