

علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره بیست و شش، شماره ده، دی ماه ۱۴۰۳ (۹۲-۸۱)

سنتز و شناسایی نانوهیبرید گرافن اکسید اصلاح شده با EDTA در حذف فلزات سنگین و متیلن بلو از آب

سید محمد خدیوی^۱

لادن اجلائی^{۲*}

L_edjlali@iaut.ac.ir

ابوالفضل اکبرزاده^۳

کامبیز سیدی^۴

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۰/۱۴

تاریخ دریافت: ۹۸/۳/۱۲

چکیده

زمینه و هدف: در این مطالعه به مقایسه کارایی گرافن اکسید خالص و گرافن اکسید اصلاح شده با اتیلن دی آمین تترا استیک اسید (GO-EDTA) به عنوان جاذب متیلن بلو و برخی از فلزات سنگین نظیر مس، سرب و آرسنیک پرداخته ایم. با توجه به ویژگی ساختاری EDTA، اتصال آن به صفحات گرافن اکسید (GO) موجب افزایش تأثیر گرافن اکسید اصلاح شده در جذب آلاینده ها می شود. بر اساس ویژگی نانوهیبرید سنتز شده، رنگ متیلن آبی (MB) از طریق برهم کنش های با سطوح گرافن اکسید از طریق برهم کنش $\pi-\pi$ و همچنین برهم کنش های الکترواستاتیک با EDTA جذب شد. فلزات سنگین نیز با تشکیل کمپلکس با EDTA جذب GO اصلاح شده، می شوند. روش بررسی: نانو جاذب با پراش پودر اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیفسنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، طیفسنجی اشعه ماوراءبنفش (UV-VIS) تأیید شد.

یافته ها: ۰/۰۳ گرم از GO اصلاح شده، ۳۰ میلی لیتر از آلاینده ها با غلظت (۱ گرم در لیتر) را در ۳۰ دقیقه اول از بین برد. بحث و نتیجه گیری: نتایج نشان می دهد راندمان حذف بالا در ۳۰ دقیقه اول تأییدکننده تأثیر GO اصلاح شده بر راندمان حذف رنگ دارد.

واژه های کلیدی: گرافن اکسید، EDTA، نانو جاذب، حذف آلاینده، فلزات سنگین، متیلن بلو.

۱- دانشجوی دکتری شیمی آلی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز، تبریز، ایران.

۲- دانشیار گروه شیمی آلی دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز، تبریز، ایران. * (مسئول مکاتبات)

۳- استاد گروه فناوری نانو، دانشکده علوم پزشکی پیشرفته، دانشگاه علوم پزشکی تبریز، تبریز، ایران.

۴- دانشیار گروه شیمی کاربردی دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز، تبریز، ایران.

Synthesis and application of EDTA modified Graphene nano-hybrid in the removal of heavy metals and methylene blue from water

Seyed Mohammad Khadivi¹

Ildan Edjlali^{2*}

L_edjlali@iaut.ac.ir

Abolfazl Akbarzadeh³

Kambiz Seyyedi⁴

Date of Acceptance: December 1, 2021

Date of Submission: June 2, 2019

Abstract

Background and Objective: In this study, we compared the efficiency of pure GO (Graphene oxide) and GO modified with EDTA as an absorber for methylene blue and some heavy metals such as copper, lead, and arsenic. Regarding the structural properties of EDTA, we expected that after attaching EDTA to GO, the effect of modified GO in adsorption of pollutants, increased. Based on the characteristics of synthesized nanohybrid, methylene blue (MB) absorbed through interactions with GO levels through π - π interaction, as well as electrostatic interactions with EDTA. Heavy metals adsorbed to modified GO by forming a complex compound.

Material and Methodology: X-ray powder Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), UltraViolet-Visible Spectroscopy (UV-Vis) were approved.

Findings: 0.03 grams of synthesized modified GO eliminated 30 ml of contaminants at a concentration of 1 g/l in the first 30 minutes.

Discussion and Conclusion: The results show high removal efficiency in the first 30 minutes with that confirming the effect of modified GO on color removal efficiency.

Keywords: Graphene Oxide, EDTA, Nano Absorbent, Methylene Blue, Heavy metal.

1- Ph.D student, Department of Chemistry, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Tabriz.Iran.

2- Associate Professor of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Tabriz, Iran. * (Corresponding Author)

3- Associate Professor of Pharmaceutical Chemistry, Department of Medical Nanotechnology, Faculty of Advanced Medical Science, Tabriz University of Medical Sciences. Tabriz, Iran.

4- Assistant Professor of Applied Chemistry, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Tabriz, Iran.

مقدمه

در دهه گذشته ورود آلاینده‌ها با منشأ انسانی مانند فلزات سنگین به داخل محیط‌های دریایی، به مقدار زیادی افزایش یافته است که به‌عنوان یک خطر جدی برای حیات محیط‌های آبی بشمار می‌آیند. فلزات سنگین در یک مقیاس وسیع، از منابع طبیعی و انسان‌ساخت وارد محیط‌زیست می‌شوند. میزان ورود این فلزات سنگین به داخل محیط‌زیست، متجاوز از میزانی است که به‌وسیله فرایندهای طبیعی برداشت می‌شوند. بنابراین تجمع فلزات سنگین در محیط‌زیست موردتوجه هست. سیستم‌های آبی به‌طور طبیعی دریافت‌کننده نهایی این فلزات هستند. آزادسازی یون‌های فلزات سنگین و رنگ‌های آلی به محیط‌زیست در نتیجه فعالیت‌های تولیدی متعددی مانند کارخانه‌های پارچه‌ای، رنگرزی، مواد غذایی، داروخانه‌ها و لوازم‌آرایی (۱،۲) افزایش یافته است. ازجمله یون‌های فلزات سنگین موجود در آب‌ها می‌توان به سرب، مس و آرسنیک اشاره کرد که برای زندگی انسان و آبزیان بسیار سمی هستند. به‌عنوان مثال گزارش شده است که سرب می‌تواند بر سیستم عصبی تأثیر منفی داشته باشد (۳). علاوه بر این، غلظت بالا مس ممکن است موجب تهوع و استفراغ شکمی شود و در نهایت آرسنیک به‌عنوان عنصر سرطان‌زایی شناخته شده است (۴). حضور چنین آلوده‌کنندگانهایی در آب، به دلیل ضایعات زیستی، سمی بودن، سرطان‌زایی و عدم تجزیه‌پذیری آن، تهدیدی برای محیط‌زیست و رفاه انسان خواهد بود (۵،۶). به‌عنوان مثال گزارش شده است که متیلن بلو (MB) باعث سمیت شدیدی دارد و بر روی عصب مرکزی تأثیر می‌گذارد (۷). در مطالعه دیگری گزارش شده است که سرب، مس و آرسنیک اثرات بدی بر سلامت انسان دارند و باعث بی‌خوابی و تشنج می‌شوند، سرطان‌زا هستند و در غلظت‌های بالا حتی باعث مرگ و معلولیت می‌شود (۱). در این راستا، تصفیه فاضلاب‌های صنعتی امری ضروری است تا آلاینده‌ها را به سطح قابل‌قبول برساند تا محیط‌زیست و زندگی ما را نجات دهد (۸). روش‌های مختلفی مانند تبادل یونی (۹)، غشاهای سنتزی (۱۰)، اسمز معکوس (۱۱)، رسوب‌شیمیایی (۱) و جذب برای تصفیه آلاینده‌های فاضلابی وجود دارد.

در بین فناوری‌های مرسوم جهت حذف رنگ‌دانه‌ها و فلزات سنگین، جذب سطحی به دلیل قیمت پایین، سهولت و دسترسی به محدوده وسیعی از جاذب‌ها توجه‌های فراوانی را به خود جلب نموده است. سهولت عامل‌دار کردن و قابلیت جذب بالا و سهولت بازیابی و پایداری، از دلایل اصلی توجه محققین در سال‌های اخیر به این موضوع هست (۶). جذب سطحی در سه مرحله متوالی شامل انتقال جرم مولکول‌های ماده حل‌شونده از توده محلول به سطح ذرات جاذب، نفوذ از درون ساختار داخلی ذرات جاذب به جایگاه‌های جذب و انجام سریع جذب، انجام می‌گیرد. مرحله سوم به‌قدری سریع رخ می‌دهد که هیچ‌گونه مقاومتی در طی عمل جذب مشاهده نمی‌شود به‌طوری که انتقال جرم و نفوذ درون‌ذره‌ای به‌عنوان مرحله تعیین‌کننده سرعت جذب عمل می‌کند. انتقال جرم در چند دقیقه نخست فرایند و نفوذ ذرات طی چندین ساعت انجام می‌گیرند مراحل مهم جذب سطحی هستند.

در طی چند سال گذشته، گرافن اکسید (GO) به‌عنوان یک نانو ساختار دوبعدی، توجه دانشمندان را به خود جلب کرده است تا به‌عنوان یک جاذب ایدئال از طیف گسترده‌ای از آلاینده‌ها به‌علت سطح مقطع بالای آن و همپوشانی بالا، قابلیت عامل‌دار کردن استفاده شود (۱۲). درواقع، وجود گروه‌های عاملی مبتنی بر اکسیژن بر روی سطح گرافن اکسید، سایت‌های فراوانی را برای اندرکنش‌های مختلف با ترکیبات دیگر فراهم می‌کند (۷). با اصلاح سطوح گرافن اکسید با پلیمرها و لیگاندها، خواص متنوع آن ازجمله میزان جذب سطحی و برهمکنش‌ها و انتخاب‌گری را می‌توان بهبود می‌بخشد.

اتیلن دی آمین تترا استیک اسید (EDTA) در صنایع مختلف به‌عنوان عامل‌های تثبیت‌کننده یا نرم‌کننده استفاده شده است؛ باین‌حال خواص خوب آن را به یک ماده منحصربه‌فرد برای جذب یون‌های فلزات مختلف تبدیل می‌کند. در اینجا پیشنهاد شده است که اتصال EDTA به دلیل ایجاد کمپلکس با فلزات سنگین به سطوح گرافن اکسید باعث افزایش عملکرد آن در جذب آلاینده‌ها می‌شود. به‌منظور بررسی کارایی نانو جاذب سنتز شده

برای حذف یون‌های مختلف، فلزات As^{3+} ، Pb^{2+} ، Cu^{2+} و رنگ‌های آلی نظیر متیلن بلو به‌عنوان یک مدل آلاینده‌ها انتخاب شد.

ترکیبات دندانه‌دار و کمپکس‌دهنده مانند EDTA قابلیت جذب بسیار بالایی در برخورد با آلاینده‌های رنگی و فلزات سنگین دارند ولی مشکل حلالیت و عدم جداسازی آسان این ترکیبات از فاز محلول آبی باعث شده نتوانیم این ترکیبات را به صورت مستقیم به کار ببریم. EDTA قابلیت بسیار خوبی جهت تشکیل کمپلکس بارنگ‌های کاتیونی و کاتیون‌های فلزات سنگین را دارد (۷ و ۱۵). با توجه به اینکه EDTA دارای ساختار مولکولی حجیم و دندانه‌دار و با توجه به اثر کی لیت، می‌تواند کمپلکس پایداری را با گرافن اکسید تشکیل دهد که قابلیت جذب بالایی دارد. از این‌روی اتصال گروه EDTA بروی گرافن اکسید می‌تواند باعث افزایش جذب آلاینده‌ها شود و دلیل این افزایش جذب را می‌توان به سطح گسترده صفحات گرافن نسبت داد. از دلایل دیگر اهمیت این اتصال می‌توان به سهولت عمل بازیابی ماده سنتز شده اشاره کرد زیرا جداسازی EDTA از آلاینده کار بسیار مشکل هست در صورتی که بعد از اتصال به گرافن اکسید عمل جداسازی به آسانی انجام می‌گیرد. بعد از اتصال ترکیب EDTA به سطح گرافن باعث شد تا مشکل حلالیت و جداسازی به‌طور کامل حل شود علاوه بر این میزان جذب بشدت افزایش یافت.

مواد و روش‌ها

کلیه مواد مورد استفاده شامل سدیم سولفیت، گرافیت، اسید نیتریک، اسیدسولفوریک، پرمنگنات پتاسیم، پراکسید هیدروژن، هیدروکسید سدیم، کلرید سرب (II)، نیترات مس (II)، ترانس اسیدهای آرسنیک، اتیلن دی آمین تترا استیک اسید، متیلن بلو از سیگما آلد ریچ خریداری شده و حلال‌ها قبل از مصرف تقطیر شدند و هیچ مرحله خالص‌سازی بر روی مواد صورت نگرفت.

• سنتز گرافن اکسید

۰/۵ گرم گرافیت خام، ۰/۲۵ گرم سدیم نیترات در ۱۳ mL اسیدسولفوریک غلیظ در حمام یخ باهم مخلوط شده و سپس به مدت یک ساعت مخلوط در دمای صفر درجه سانتی‌گراد به هم زده شود تا اینکه یک محلول کاملاً ویسکوز به دست آید. سپس ۱/۵ گرم پرمنگنات پتاسیم را به آرامی به این محلول اضافه می‌کنیم. پس از اتمام افزایش پرمنگنات حمام یخ را برداشته و اجازه می‌دهیم محلول در طول شب در دمای اتاق به هم زده شود. سپس ۳۵ mL آب مقطر به محلول اضافه کرده و دما را به ۹۸ درجه سانتی‌گراد مارسانیم. بعد از ۱۵ ساعت ۶ mL آب اکسیژنه ۳۰٪ به محلول در دمای اتاق اضافه کرده و با اسیدکلریدریک ۱۰٪ شستشو می‌دهیم تا محلول خالص شود. در مرحله آخر برای رساندن pH محلول به pH خنثی، محلول را چندین بار با مقطر شستشو داده و سانتریفیوژ می‌کنیم و هر بار محلول بالائی را سرریز کرده و آب مقطر به آن اضافه می‌نماییم. این کار را تا زمانی که pH محلول رویی با pH آب مقطر برابر شود ادامه می‌دهیم. ماده ته‌نشین شده را در آون خلأ با دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد گذاشته تا خشک شود. ماده به‌دست آمده گرافن اکسید می‌باشد (۱۴-۱۶).

• سنتز نانوهیبرید گرافن اکسید-EDTA

نانوهیبرید گرافن اکسید با EDTA خالص را برای مقایسه عملکردی در نحوه جذب با گرافن اکسید ترکیب شده با EDTA اصلاح شده، سنتز نمودیم. برای این کار به ۲۰۰ میلی‌گرم گرافن اکسید که ابتدا در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه شده و با استفاده از امواج اولتراسونیک پخش شده است، ۳ گرم EDTA اضافه کرده و دما را تا ۷۰ درجه سانتی‌گراد بالا می‌بریم. محلول را اجازه می‌دهیم به مدت ۳۶ ساعت به هم زده شود. سپس مخلوط واکنش به دمای اتاق خنک شد و pH محلول را با سدیم بی‌کربنات Na_2CO_3 (۵٪) به ۹-۱۰ می‌رسانیم. سپس با سانتریفیوژ کردن و رسوبات ایجاد شده را با آب شسته شده و در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد خشک می‌شوند.

• آزمایش‌های جذب با روش سطح پاسخ

به‌منظور دستیابی به بهترین راندمان از جذب یون فلزی و ماده رنگی متیلن بلو از محیط‌های آبی توسط جاذب سنتزی در

اسید کلریدریک HCl را از یک دهم مولار افزایش دادیم و با این افزایش هیچ تغییری در مقدار استخراج فلزات مشاهده نشد. جذب یون‌های سرب Pb^{2+} ، مس Cu^{2+} و آرسنیک As^{3+} در نانوهیبرید گرافن اکسید با EDTA خالص از طریق آزمایش جذب دسته‌ای مورد بررسی قرار گرفت. در این راستا، محلول $PbCl_2$ ، $Cu(NO_3)_2$ (در آب دیونیزه شده) و As_2O_3 (NaOH 0.1 M) تهیه شد و pH آن‌ها را با محلول سدیم هیدروکسید (NaOH 0.1 M) به pH برابر با ۷ رساندیم. پس از آن ۰/۳ گرم از نانوهیبرید گرافن اکسید با EDTA خالص به ۳۰ میلی‌لیتر از هر محلول یونی فلز (۱ گرم در لیتر) اضافه کردیم. بعد از ۲ ساعت، مایعات به صورت طیف سنجی جذب اتمی مورد آزمایش قرار گرفتند.

• جذب متیلن بلو

۰/۳ گرم از نانوهیبرید سنتز شده یعنی گرافن اکسید با EDTA خالص با ۳۰ میلی‌لیتر متیلن بلو MB مخلوط کردیم. سپس آن را به مدت ۱ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد ساکن گذاشتیم. سپس با سانتریفیوژ با سرعت ۱۴۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۳۰ دقیقه، جذب سطحی در ۶۶۴ نانومتر اندازه‌گیری شد.

• بررسی تأثیر زمان تماس بر مقدار جذب فلزات سنگین و متیلن بلو

• برای بررسی اثر گذشت زمان بر مقدار جذب فلزات سنگین و متیلن بلو

آزمایش‌های زیر را طراحی کردیم. ۰/۳ گرم از نانو جاذب گرافن اکسید با EDTA خالص (به غلظت ۱ گرم در لیتر) را به ۳۰ میلی‌لیتر از هر آلاینده (به غلظت ۱ گرم در لیتر) به صورت جداگانه افزوده شد و در فواصل زمانی مختلف با سانتریفیوژ با سرعت ۱۴۰۰۰ دور در دقیقه ۳۰ دقیقه انکوباتور شد. ظرفیت جذب (qt) از طریق معادله زیر محاسبه شد؛ که در آن Ct غلظت آلاینده در فواصل زمانی معینی است (۱۴) (شکل ۵).

$$qt = \frac{(C_0 - C_t)}{C_{EDTA} - C_0} \quad (3)$$

• بررسی تأثیر دما بر مقدار جذب فلزات سنگین و متیلن بلو

شرایط آزمایشگاهی، میزان بهینه پارامترهای تأثیرگذار در میزان جذب از جمله pH، دما و زمان مورد بررسی قرار گرفت یکی از روش‌های معتبر و کارا در خصوص اندازه‌گیری مقدار جذب روش طراحی آزمایش سطح پاسخ می‌باشد. طراحی سطح پاسخ به منظور ارزیابی فاکتورهای مهم در یک مطالعه جزئی‌تر به کار می‌رود. روش‌های سطح پاسخ می‌توانند بسته به کاربردها در طرح آزمایش به روش‌های متفاوتی مطرح شوند. در این تحقیق از سه متغیر مستقل شامل دما (در سه سطح و شش تکرار)، مقدار pH و غلظت استفاده شده است و اندازه‌گیری زمان به منظور بررسی تأثیر شرایط در حذف فلز متیلن بلو و برخی از فلزات سنگین مانند مس و سرب و آرسنیک و بهینه‌سازی فرآیند مذکور استفاده شده است.

• مطالعات جذب فلزات سنگین

مطالعه سینتیک جذب فلزات سنگین در دمای ۲۹۸ درجه کلوین با غلظت اولیه یک گرم بر لیتر از نانوهیبرید گرافن اکسید با EDTA خالص به عنوان نانو جاذب انجام شد. راندمان حذف (%) و ظرفیت جذب (qe) یون‌های فلز بر روی هردو از این نانوهیبرید ها با استفاده از معادلات زیر محاسبه شد:

$$qe = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{Removal efficiency (\%)} \\ = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \end{aligned} \quad (2)$$

ظرفیت جذب توسط qe نشان داده شده و این مقدار بر حسب میلی‌گرم بر گرم (mg/g) اندازه‌گیری می‌شود، غلظت یون‌های اولیه و تعادلی نیز با میلی‌گرم بر لیتر (mg/L) به ترتیب توسط C_0 و C_e نشان داده می‌شود. جرم جاذب (mg) بر حسب میلی‌گرم) و حجم محلول (L بر حسب لیتر) به ترتیب با m و V نشان داده شده است. جاذب به کار گرفته شده با اسید کلرید ۰/۱ مولار برای سیکل جاذب/جذب برای حذف یون‌های فلزی مورد شستشو قرار گرفت (۱۳). برای استخراج فلزات از اسیدهای مختلفی نظیر اسید کلریدریک، اسید نیتریک و اسید سولفوریک (HCl ، HNO_3 و H_2SO_4) مورد استفاده قرار گرفتند؛ با این حال، نتایج بیشتر یا کمتر تقریباً یکسان بود. همان‌طور که مولاریته

یافته‌ها

در این بخش نتایج حاصل از سنتز و اصلاح گرافن اکسید و شناسایی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی گرافن اکسید همچنین بررسی اثر pH، زمان و دما بر روی میزان جذب فلزات سنگین توسط جاذب سنتزی ارائه می‌شود.

برای تشخیص و اثبات ساختار گرافن اکسید و گرافن اکسید اصلاح شده با اتیلن دی آمین تترا استیک اسید EDTA-GO، آنالیزهای UV-Vis, XRD, SEM, FT-IR انجام شد. طیف‌های به‌دست آمده با طیف آغازین مواد مقایسه شدند تا تغییرات را در پیوندهای مشخصه دنبال کنند.

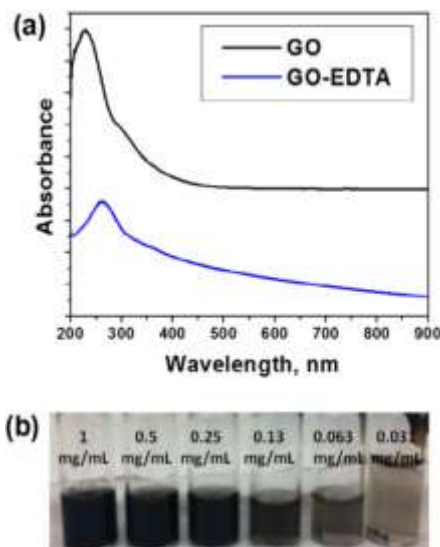
در طیف‌های UV-Vis شکل (۱) مربوط به گرافن اکسید، دو جذب در محدوده ۲۰۰ و ۲۹۵ نانومتر مشخص است که مربوط به انتقال الکترون $\pi-\pi^*$ و $n-\pi^*$ به ترتیب از گروه C و C=O است. در طیف خالص EDTA نیز حداکثر جذب در ۳۶۷ نانومتر احتمالاً مربوط به انتقال $n-\pi$ است. (۱۲)

پس از پیوستن سطح EDTA به گرافن اکسید، پیک جذب جدید در ۲۶۲ نانومتر مشاهده شد شکل (۱) که از پیوستگی کووالانسی از ساختار EDTA به گرافن اکسید منشأ می‌گیرد. در نتیجه جابجایی بار بین گرافن اکسید و EDTA از طریق شبکه الکترونی π می‌تواند شکل پیک جدید جذب را ایجاد کند. در تصویر (۱) قسمت b به‌خوبی پایداری نانوهیبرید گرافن اکسید-اتیلن دی آمین تترا استیک اسید (GO-EDTA) در آب به‌خوبی مشاهده می‌شود که به دلیل گروه‌های قطبی EDTA می‌باشد.

به‌منظور بررسی اثر دما بر عملکرد نانو جاذب در جذب آلاینده‌های فلزی و متیلن بلو، ۰/۳ گرم از نانوهیبرید جاذب گرافن اکسید با اتیلن دی آمین تترا استیک اسید خالص را در سه دمای ۰، ۲۵ و ۵۰ درجه سانتی‌گراد به ۳۰ میلی‌لیتر از هر آلاینده (به غلظت ۱ گرم در لیتر) اضافه کردیم و یک ساعت منتظر می‌مانیم. سپس با انکوباسیون به مدت نیم ساعت و با سرعت ۱۴۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد. جذب آلاینده‌ها توسط دستگاه فرابنفش به صورت جداگانه اندازه‌گیری شد. اثر دما بر جذب آلاینده‌ها در سطح نانوهیبرید نیز مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که جذب بیشتر در دمای پایین‌تر رخ می‌دهد (شکل ۶).

• بررسی تأثیر pH در مقدار جذب

برای بررسی اثر pH بر فرایند جذب، pH اولیه آلاینده‌های فلزی و رنگی را با استفاده از محلول آبی سدیم هیدروکسید NaOH و اسید کلریدریک HCl در محدوده‌ی ۲ تا ۱۲ تنظیم کردیم. سپس در هر pH اولیه، ۰/۳ گرم از گرافن اکسید با EDTA خالص را به ۳۰ میلی‌لیتر از هر آلاینده (به غلظت یک گرم در لیتر بود) اضافه و به مدت ۱ ساعت انکوبه کرد. سپس غلظت تعادلی برای محاسبه q_e اندازه‌گیری شد. (شکل ۷)

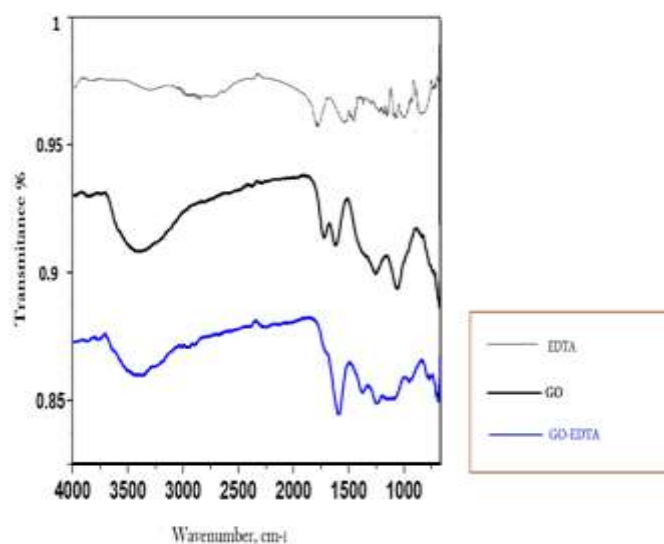


شکل ۱- طیف جذبی از گرافن اکسید خالص و گرافن اکسید اصلاح شده با EDTA (a) و پایداری گرافن اکسید اصلاح شده در آب (b)

Figure 1. UV-Vis spectra of GO and GO-EDTA(a) and The stability of Graphene-modified oxide in water (b)

نشان می‌دهد که ظهور گروه‌های هیدروکسیل گرافن اکسید در طیف مزبور در محدوده $3300-3500\text{ cm}^{-1}$ مؤید حضور گروه هیدروکسیلی در سطوح گرافن اکسید-EDTA است.

همان‌طور که در شکل (۲) مشاهده می‌شود، تفاوت آشکار طیف FT-IR گرافن اکسید و EDTA در طول موج‌های بیشتر (در محدوده 3000 cm^{-1} به بالا) در طیف‌سنجی FT-IR گرفته شده از گرافن اکسید اصلاح شده با EDTA (نمودار آبی) به خوبی



شکل ۲- طیف FT-IR از گرافن اکسید اصلاح شده با EDTA

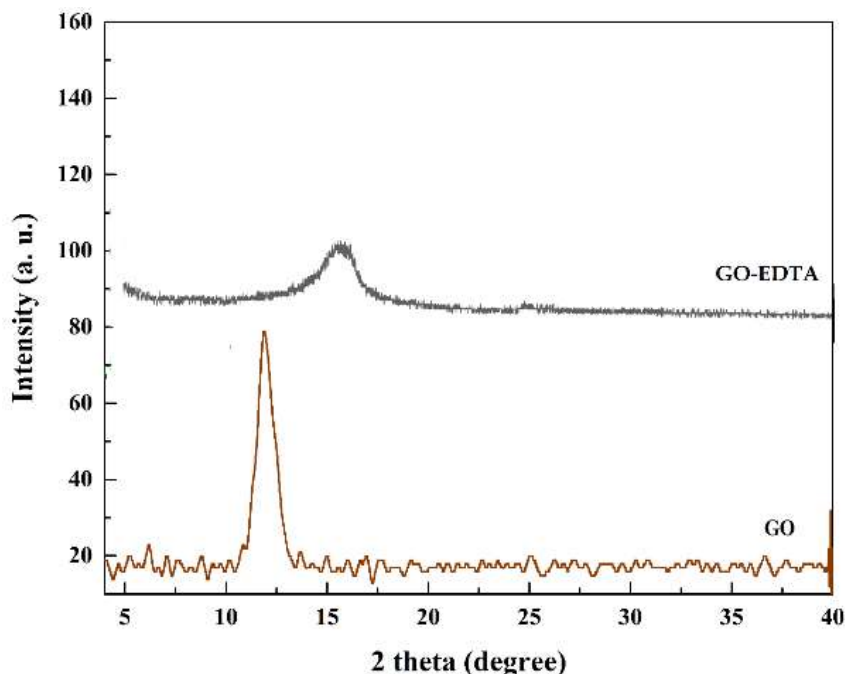
Figure 2. FT-IR spectra of EDTA, GO and EDTA-GO

همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، ظهور اوج پراش گرافن اکسید در $2\theta = 12/54^\circ$ از انعکاس ورق گرافن اکسید GO (002) با فاصله d از 0.70531 nm مربوط به گرافن اکسید خالص است. (۱۲) در طیف XRD هیبرید گرافن اکسید - اتیلن

همچنین تغییر شدت پیک مربوط به گروه کربونیلی در گرافن اکسید اصلاح شده که در هر دو ماده خالص وجود دارد در cm^{-1} 1690 مؤید سنتز و اتصال EDTA به سطوح گرافن اکسید است. (۱۲)

ورق‌های گرافن اکسید به ۱,۴۶۸ نانومتر افزایش می‌یابد و فضای بیشتری برای جاذب شدن مولکول‌های مختلف در سطح گرافن اکسید ایجاد می‌کند (۱۲). درواقع پیک پراش در $2\theta=17/95$ مربوط به حضور EDTA است.

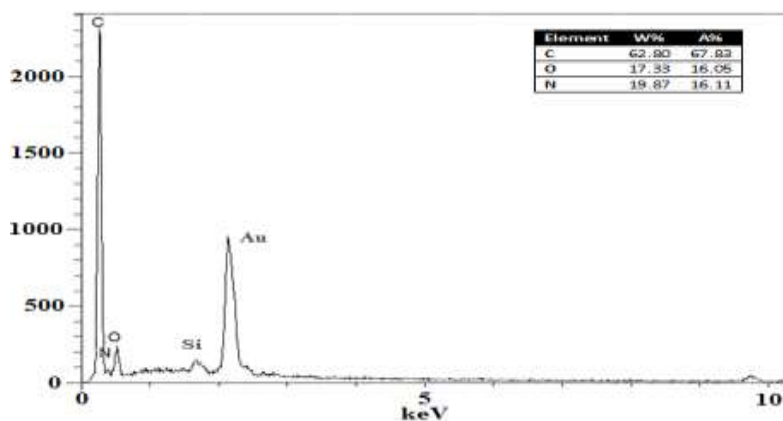
دی آمین تترا استیک اسید (EDTA-GO) تقریباً هیچ تغییری یافت نشد که نشان می‌دهد ساختار شیمیایی گرافن اکسید در مرحله اصلاح پایدار است. باین‌حال، حرکت به‌سوی زاویه‌های بالاتر $2\theta=17/95$ نشان می‌دهد که پس از اتصال، فضای



شکل ۳- طیف XRD از گرافن اکسید خالص (نمودار قرمز) و گرافن اکسید اصلاح شده با EDTA (نمودار مشکی)

Figure 3. XRD patterns of GO and m-EDTA-GO

درواقع، وجود عناصر کربن، نیتروژن و اکسیژن در سطح هیبرید توسط طیف EDX (شکل ۴) تأیید شد که در آن حضور عنصر نیتروژن می‌تواند از واحد EDTA منشأ شود.

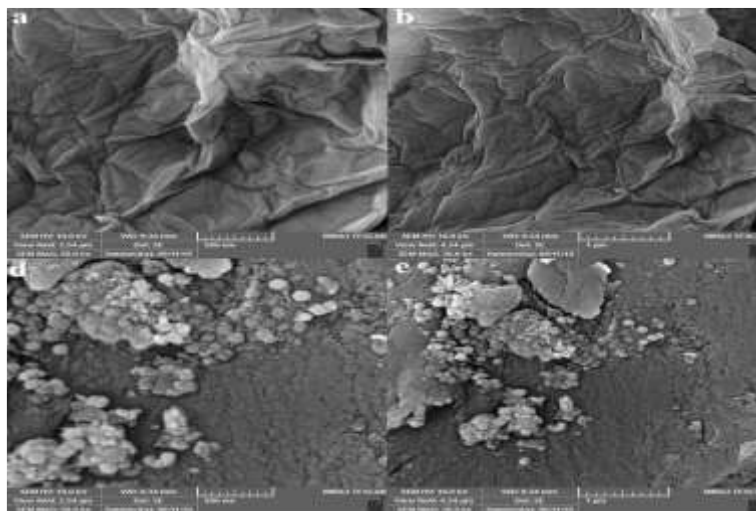


شکل ۴- نمودار EDAX از نمونه گرافن اکسید اصلاح شده با EDTA

Figure 4. EDX spectrum of EDTA-GO

باین حال، پس از اتصال EDTA به گرافن اکسید، قطعات کوچک کروی شکل بر روی سطوح گرافن اکسید قرار گرفته‌اند.

همان‌طور که در تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) نشان داده شده است، تصاویر گرافن اکسید را به صورت ورقه‌های ساده و یکنواخت به نظر می‌رسد که به‌طور یکنواخت باقی‌مانده است؛

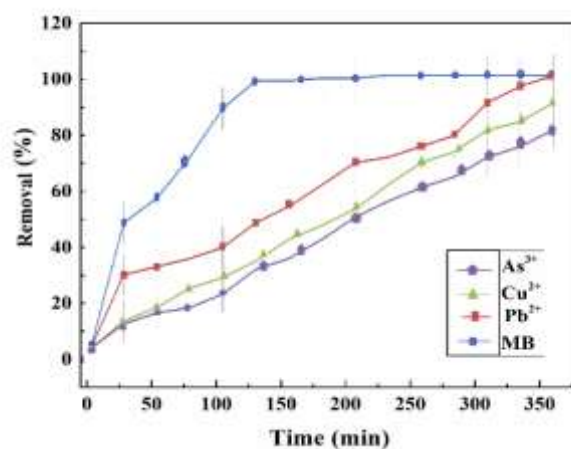


شکل ۵- تصاویر SEM از گرافن اکسید خالص و گرافن اکسید متصل شده به EDTA

Fig. 5 SEM images of GO flakes (a-b) and m-EDTA-GO (d-e)

همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود جذب متیلن بلو توسط نانوهیبرید گرافن اکسید- با اتیلن دی آمین تترا استیک اسید (EDTA-GO) بلافاصله پس از مخلوط شدن، به تعادل می‌رسد (شکل ۵). چنین جذب سریع صلاحیت نانوهیبرید سنتز شده را در مقایسه با جاذب‌های مشابه دارد. مشخص شده است که در زمان تماس بیشتر، جذب یون فلزی روی نمونه گرافن اکسید- اتیلن دی آمین تترا استیک اسید (EDTA-GO) نیز افزایش می‌یابد.

تأثیر گذشت زمان در جذب متیلن بلو (MB) و برخی از کاتیون‌های فلزی توسط نانوهیبرید گرافن اکسید- با اتیلن دی آمین تترا استیک اسید (EDTA-GO) در شکل ۵ نشان داده شده است. تعادل در فرآیند جذب برای نمونه سنتزی مشاهده می‌شود که در نانوهیبرید گرافن اکسید- با اتیلن دی آمین تترا استیک اسید (EDTA-GO) سریع‌تر از گرافن اکسید به تعادل می‌رسد که این امر مزیتی بسیار مناسب برای این نانوهیبرید ها در تصفیه آلاینده‌ها در آب می‌باشد.



شکل ۶- بررسی اثر زمان بر حسب فلزات سنگین و ماده رنگی متیلن بلو

Figure 6. Adsorption percentage of pollutants at different contact time

کاتیونی و آنیونی می‌باشد. نتایج به‌دست‌آمده از نتایج گزارش‌شده بهتر می‌باشد.

ظرفیت جذب نانوهیبرید برای متیلن بلو در غلظت 1 g/L در سه دمای ۲۵، ۵۰ و ۷۵ درجه سانتی‌گراد به ترتیب ۳۰۰۰، ۳۰۰۰ و ۲۱۶۰ میلی‌گرم بر گرم بود که نشان می‌دهد جذب متیلن بلو بر روی سطح نانوهیبرید یک فرایند گرماده است.

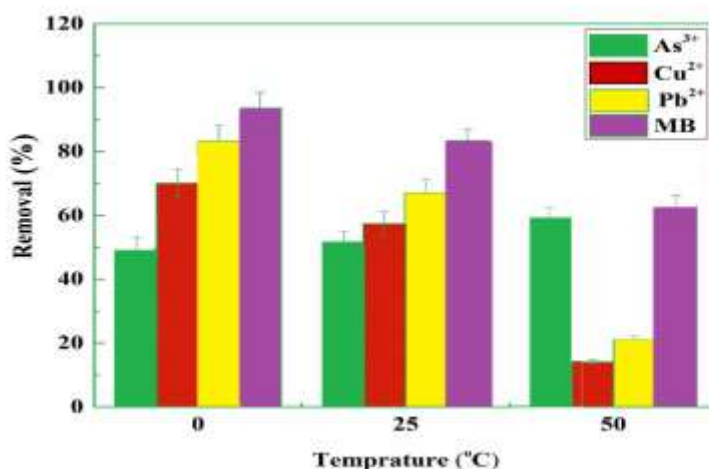
اثر دما بر روی فرایند جذب برای یون‌های سرب Pb^{2+} و مس Cu^{2+} نشان داد که با افزایش دمای از ۰ تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد، کاهش ناگهانی مشاهده شد که نشان می‌دهد جذب این فلزات نیز گرماده است؛ اما در مقابل برای جذب یون آرسنیک As^{3+} با افزایش درجه حرارت افزایش کمی در جذب مشاهده شده است زیرا این واکنش گرماگیر است.

اثر دما بر جذب آلانده‌ها در سطح نانوهیبرید نشان داد که جذب بیشتر در دمای پایین‌تر رخ می‌دهد (شکل ۶).

بعد از ۶ ساعت تعادل برقرار شد. در مراحل اولیه جذب، سرعت جذب یون‌های فلزی بسیار زیاد است به‌علت وجود فضاهای اتصال بیشتر. با این حال با اشغال فضای بیرونی، جذب کاهش می‌یابد و در نهایت به تعادل می‌رسد.

در این آزمایش، میزان جذب برای Cu^{2+} ، Pb^{2+} بیش از As^{3+} بود.

این نمودار نشان می‌دهد است که از پیوندهای شیمیایی محکم بین Cu^{2+} و Pb^{2+} با گروه‌های عاملی اکسیژن تشکیل شده است. با این حال با توجه به برهمکنش ضعیف آرسنیک As^{3+} با گروه‌های عاملی اکسیژن، تعادل جذب به‌آرامی ایجاد شد. درواقع از آنجایی که EDTA یک لیگاند سخت است، پیوند را با فلزات سخت (Pb^{2+} و Cu^{2+}) راحت‌تر از فلزات نرم (As^{3+}) می‌سازد. این نشان می‌دهد این نانوکامپوزیت‌ها جاذب‌های مناسب برای رنگ‌دانه‌های متیلن بلو به شمار می‌روند. کم بودن زمان رسیدن تعادل حاکی از بالا بودن کارایی جاذب در حذف رنگ‌دانه‌های



شکل ۷- بررسی اثر دما بر جذب فلزات سنگین و ماده رنگی متیلن بلو

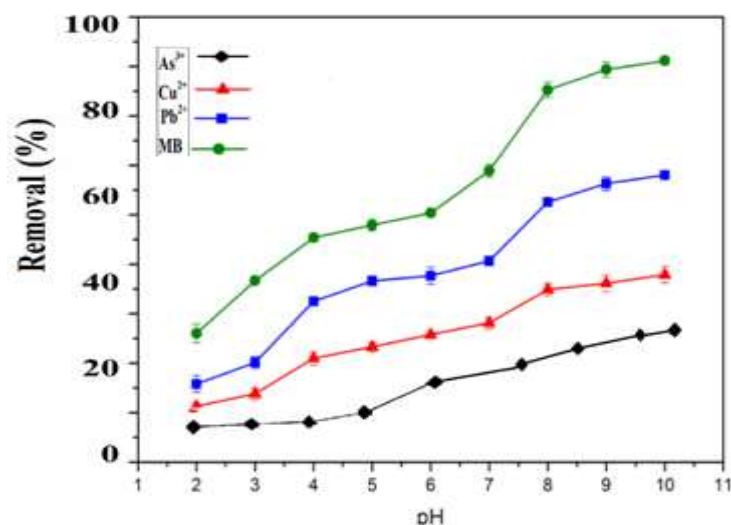
Figure 7. The effect of temperature on adsorption percentage

H^+ با مولکول‌های رنگ‌دانه و یون‌های فلزی بر سر مکان‌های فعال در دسترس نسبت داد. این نتایج با نتایج گزارش‌شده در جذب متیلن بلو و یون‌های فلزی توسط گرافن اکسید هم‌خوانی دارد. (۱۵-۱۶)

بار سطحی جاذب، درجه‌ی یونیزاسیون جذب‌شونده، تفکیک گروه‌های عاملی موجود در مکان‌های فعال جاذب و ساختار رنگ‌دانه و فلزات سنگین بر مقدار جذب اثرگذار می‌باشد. به

شکل ۷ اثر pH در جذب متیلن بلو و برخی فلزات سنگین توسط نانوهیبریدهای سنتز شده را نشان می‌دهد. ظرفیت و سرعت جذب یون‌های فلزی و متیلن بلو در pH های اسیدی کم بوده و با افزایش pH و یونیزاسیون واحدهای اسیدی بیشتر می‌گردد. سرعت جذب تا pH=۷ روند افزایشی داشته و پس‌از آن افزایش سریع در محدود pH بالاتر را مشاهده می‌کنیم. علت پایین بودن ظرفیت جذب در pH های پایین را می‌توان به رقابت یون‌های

همین دلیل مقدار جذب متیلن بلو بیشتر از یون‌های فلزی است و سرب، مس و آرسنیک در رتبه‌های پایین‌تری قرار دارند.



شکل ۸- بررسی تأثیر pH در مقدار جذب فلزات سنگین و متیلن بلو

Figure 8. The pH influence on adsorption percentage

بحث و نتیجه‌گیری

H^+ با مولکول‌های رنگ‌دانه و یون‌های فلزی بر سر مکان‌های فعال در دسترس نسبت داد. تعادل در فرآیند جذب برای نمونه سنتزی مشاهده می‌شود که در نانوهیبرید گرافن اکسید- با اتیلن دی آمین تترا استیک اسید (EDTA-GO) سریع‌تر از گرافن اکسید به تعادل می‌رسد که این امر مزیتی بسیار مناسب برای این نانوهیبریدها در تصفیه آلاینده‌ها در آب می‌باشد. میزان جذب برای Cu^{2+} ، Pb^{2+} بیش از As^{3+} بود. بررسی جذب آلاینده‌ها در سطح نانوهیبرید در دماهای مختلف نشان داد که جذب بیشتر در دمای پایین‌تر رخ می‌دهد. ۰/۰۳ گرم از GO اصلاح شده، ۳۰ میلی‌لیتر از آلاینده‌ها با غلظت (۱ گرم در لیتر) را در ۳۰ دقیقه اول از بین برد. نتایج نشان می‌دهد راندمان حذف بالا در ۳۰ دقیقه اول تأییدکننده تأثیر GO اصلاح شده بر راندمان حذف رنگ دارد.

قدردانی

این مقاله نتیجه طرح پژوهشی دانشگاه آزاد اسلامی تبریز بوده و بدین‌وسیله از مدیریت دانشگاه آزاد اسلامی تبریز برای فراهم‌سازی امکان این تحقیق قدردانی می‌شود.

در این مقاله، گرافن اکسید خالص و گرافن اکسید اصلاح شده با اتیلن دی آمین تترا استیک اسید (GO- EDTA) با موفقیت سنتز شد و به‌عنوان جاذب متیلن بلو و برخی از فلزات سنگین نظیر مس و سرب و آرسنیک مورد استفاده قرار گرفت. با توجه به ویژگی ساختاری EDTA، اتصال آن به صفحات گرافن اکسید (GO) موجب افزایش تأثیر گرافن اکسید اصلاح شده در جذب آلاینده‌ها می‌شود. فلزات سنگین نیز با تشکیل کمپلکس با EDTA، جذب GO اصلاح شده می‌شوند. نانو جاذب با پراش پودر اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، طیف‌سنجی اشعه ماوراءبنفش (UV-Vis) تأیید شد. اثر pH، زمان و دما بر روی میزان جذب فلزات سنگین توسط GO اصلاح شده مورد بررسی قرار گرفت. ظرفیت و سرعت جذب یون‌های فلزی و متیلن بلو در pH های اسیدی کم بوده و با افزایش pH و یونیزاسیون واحدهای اسیدی بیشتر می‌گردد. سرعت جذب تا pH=۷ روند افزایشی داشته و پس از آن افزایش سریع در محدوده pH بالاتر را مشاهده می‌کنیم. علت پایین بودن ظرفیت جذب در pH های پایین را می‌توان به رقابت یون‌های

- solution by polymer-modified magnetic nanoparticles. *Journal of hazardous materials* 211:366-372.
9. Dąbrowski A, Hubicki Z, Podkościelny P, Robens E (2004) Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *chemospHere* 56 (2):91-106.
 10. Qdais HA, Moussa H (2004) Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes: a comparative study. *Desalination* 164 (2):105-110.
 11. Ozaki H, Sharma K, Saktaywin W (2002) Performance of an ultra-low-pressure reverse osmosis membrane (ULPROM) for separating heavy metal: effects of interference parameters. *Desalination* 144 (1-3):287-294.
 12. Shi-Jia M, Yu-Chang S, Li-Hua X, Si-Dong L, Te H, Hong-Bo T (2013) X-ray diffraction pattern of grapHite oxide. *Chinese PHysics Letters* 30 (9):096101
 13. Tuzen M, Saygi KO, Soylak M (2008) Solid pHase extraction of heavy metal ions in environmental samples on multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials* 152 (2):632-639.
 14. Camacho, L.M., et al. (2010), *Adsorption equilibrium and kinetics of fluoride on sol-gel-derived activated alumina adsorbents*. *Journal of colloid and interface science*,. 349(1): p. 30.
 15. Bradder, P., et al.,. (2010), *Dye adsorption on layered grapHite oxide*. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2010. 56(1): p. 138-141.
 16. Liu, T., et al.. (2012), *Adsorption of methylene blue from aqueous solution by Graphene*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 90: p. 197-20

References

1. Fu F, Wang Q (2011) Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of environmental management* 92 (3):407-418.
2. Li X, Zhou H, Wu W, Wei S, Xu Y, Kuang Y (2015) Studies of heavy metal ion adsorption on Chitosan/Sulfdryl-functionalized Graphene oxide composites. *Journal of colloid and interface science* 448:389-397.
3. Jaishankar M, Tseten T, Anbalagan N, Mathew BB, Beeregowda KN (2014) Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. 7 (2):60. doi:<https://doi.org/10.2478/intox-2014-0009>
4. Meshitsuka S, Ishizawa M, Nose T (1987) Uptake and toxic effects of heavy metal ions: interactions among cadmium, copper and zinc in cultured cells. *Experientia* 43 (2):151-156.
5. Sud D, Mahajan G, Kaur M (2008) Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions–A review. *Bioresource technology* 99 (14):6017-6027.
6. Ngah WW, Hanafiah M (2008) Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. *Bioresource technology* 99 (10):3935-3948.
7. Shahzad A, Miran W, Rasool K, Nawaz M, Jang J, Lim S-R, Lee DS (2017) Heavy metals removal by EDTA-functionalized chitosan Graphene oxide nanocomposites. *RSC Advances* 7 (16):9764-9771.
8. Ge F, Li M-M, Ye H, Zhao B-X (2012) Effective removal of heavy metal ions Cd²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ from aqueous