

مقاله تحقیقی

حذف یون کبالت (II) از محلول‌های آبی با گرافن اکسید اصلاح شده

شیدا کامیار^۱، زهرا عزیزی^{۱*}، الهام منیری^۲

۱. گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد کرج

۲. گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ورامین - پیشوا

*مسئول مکاتبات: zahraazizi@yahoo.com

محل انجام تحقیق: دانشکده علوم پایه دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج

تاریخ دریافت: ۹۶/۲/۲

تاریخ پذیرش: ۹۶/۴/۱۶

چکیده

بکارگیری گرافن اکسید به عنوان نانوجاذب، یکی از روش‌های مناسب جهت حذف فلزات سنگین از محیط‌های مختلف می‌باشد. از طرفی تجمع یون فلزی کبالت در بدن انسان، موجودات زنده و محیط زیست، باعث اختلالات و مشکلات فراوانی می‌شود. از این رو در این مقاله، ابتدا سطح گرافن اکسید به منظور در اختیار داشتن جایگاه‌های فعال بیشتر با سیانوریک کلراید عامل‌دار شد. سپس ایمنودی‌استیک اسید به عنوان لیگاند روی سطح نانوجاذب اصلاح شده نشانده شد. سپس جهت تأیید ساختار نانو جاذب سنتزی، از دستگاه‌های جذب اتمی (AAS)، آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA)، طیف‌سنجی مادون قرمز (IR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ذراتی با اندازه‌ی در حدود ۹۸-۴۰ nm را نشان داد. پس از تهیه نانوجاذب، به منظور تعیین شرایط بهینه و کارایی آن در حذف فلز، پارامترهای pH بهینه و زمان بهینه اندازه‌گیری شد.

واژه‌های کلیدی: ایمنودی‌استیک اسید، جذب اتمی، کبالت، گرافن اکسید

مقدمه

مسأله آلودگی یکی از مهمترین و حادثترین مسائل ناشی از تمدن انسانی در جهان امروز به شمار می‌رود (۱). تأمین آب سالم و مدیریت صحیح نقش اصلی را در کاهش موارد ابتلا به بسیاری از بیماری‌های عفونی مرتبط با آب داراست. از جمله ترکیبات شیمیایی که وجود آن‌ها در آب سلامتی انسان را تهدید می‌کند، سموم و فلزات سنگین است (۸). فلزات سنگین توسط منابع طبیعی و انسان تولید و وارد محیط‌زیست می‌شوند. (۲). کبالت یک عنصر فرومغناطیس سخت، دارای سختی زیاد، براق و ترد و به رنگ سفید-نقره‌ای است. یکی

از عناصر گروه 8B جدول تناوبی است. کبالت به صورت ترکیبات شیمیایی مختلف در طبیعت وجود دارد. مقادیر کم کبالت برای بسیاری از موجودات زنده از جمله انسان، حیاتی است (۹). تجمع یون فلزی کبالت در بدن انسان، موجودات زنده و محیط‌زیست باعث مشکلات فراوانی می‌شود. موسسه بین‌المللی تحقیقات سرطان این عنصر را سرطان‌زای احتمالی معرفی کرده است. فلزات سنگین نیکل و کبالت همواره با یکدیگر در منابع مختلف وجود دارند (۳ و ۴). بهره‌گیری از خواص ماده در مقیاس نانو، نویدبخش فواید و منافع می‌باشد که موجب تحولات اساسی در زندگی انسان می‌شود (۱۰).

همچنین می‌تواند جاذب مناسبی در حذف طیف وسیعی از یون‌های فلزات سنگین و آلودگی‌های آلی با راندمان بالا باشد (۱۳). از این رو در این پژوهش سعی در بررسی حذف کبالت از محلول‌های آبی توسط گرافن اکساید اصلاح شده با ایمینودی‌استیک اسید را داریم.

مواد و روش‌ها

در ساخت کلیه محلول‌ها از آب مقطر دو بار تقطیر استفاده شده است (جدول ۱). تجهیزات استفاده شده در این پژوهش نیز شامل: طیف‌سنجی مادون قرمز، آنالیز عنصری^۳، آنالیز توزین حرارتی^۴، میکروسکوپ الکترونی روبشی^۵، سانتیفریوژ^۶، ترازوی دیجیتال^۷، طیف‌سنجی تفکیک انرژی و دستگاه جذب اتمی^۸ می‌باشد.

آماده سازی سطح گرافن اکسید

۵۰ میلی‌لیتر محلول ۰.۲٪ وزنی- حجمی و ۱g سیانوریک کلراید در مخلوط ۱ به ۱ دی‌اکسان و زایلن آماده شد و ۱g گرافن اکسید به این مخلوط اضافه شد و به مدت ۴۸ ساعت زمان داده شد و سپس بعد از سانتیفریوژ محلول صاف شد. سپس نمونه‌ای از پودر حاصل برای انجام تست FT-IR ارسال شد. در مرحله دوم به منظور اتصال لیگاند به نانو جاذب مرحله قبل باید در محیط واکنش استات سدیم ۰.۱M استفاده کنیم. ۱۰۰ml محلول ۰.۱M سدیم استات در pH=۵ تهیه شد و داخل آن ۲/۵g از لیگاند ایمینودی-استیک اسید اضافه شد. بعد از پایان واکنش و صاف کردن محلول پودر حاصل توسط ۵۰ml سدیم کلراید ۰.۱M و ۱۰۰ml آب دیونیزه شسته و در دمای ۴۰°C به مدت ۲۴ ساعت خشک شد و سپس نمونه-ای از آن برای تست FTIR، TGA، CHN، SEM و EDX ارسال شد.

یکی از شکل‌های مختلف مواد کربنی اکسید گرافیت، اسید گرافیتی یا گرافن اکسید (GO) نامیده می‌شود و تشکیل شده از کربن (C)، اکسیژن (O) و هیدروژن (H) با نسبت‌های متغیر است (۱۱). گرافن اکسید مزیت‌هایی در مقایسه با جاذب‌های معمولی دارد، ساختار آن که ترکیب متنوع، اندازه حفرات آن منظم، سطح بزرگ نسبت به حجم، سایت‌های فلزی اشباع نشده یا اشباع هماهنگ برای تنظیم توانایی جذب است. اکسید گرافن یکی از مهم‌ترین مشتقات گرافن است که حاوی بسیاری از گروه کاربردی در سطح خود می‌باشد (۱۲). هم به دلایل زیست محیطی و هم اقتصادی، علاقه فزاینده‌ای به بازیابی فلزات گران‌بها وجود دارد. در این پژوهش از سیانوریک کلراید به عنوان حد واسط استفاده شد که بتواند لیگاند را به یون‌های فلزی بچسباند، همچنین ایمینودی-استیک اسید می‌تواند یون‌های فلزی را از سه طرف کیلیت کند.

Kumer و همکاران در سال ۲۰۱۴ با بررسی حذف سرب و آرسنیک با استفاده از نانو هیبریدهای گرافن اکسید و اکسید آهن منگنز، مشاهده کردند که گرافن اکسید کارایی بسیار بالایی در حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی دارد. احمد پناهی و همکاران در سال ۲۰۱۱ به منظور پیش تغلیظ و تعیین مقدار یون کادمیم در نمونه‌های آبی رزین آمبرلیت را با لیگاند ایمینودی‌استیک اسید اصلاح که باعث ارتقای ظرفیت جذبی آن به بیش از سه برابر شد (۵). پیمان نجفی مقدم و همکاران در سال ۲۰۱۲ برای حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی هیدروژل‌هایی با گروه عاملی سیتریک اسید و ایمینودی‌استیک اسید سنتز کردند (۶). منیری و همکاران در سال ۲۰۱۰ موفق به اصلاح کربن فعال با لیگاند ایمینو-دی‌استیک اسید به منظور پیش تغلیظ و اندازه‌گیری یون‌های فلزی کروم و کادمیم در محیط‌هایی شدند (۷).

با توجه به ویژگی‌های ذکر شده، GO می‌تواند به عنوان یک جاذب بسیار عالی برای بازسازی در مورد آب عمل کند.

۵- VEGA Tescan-LMU

۶- PIT320

۷- Metler-PJ300

۸- PHILIPS PU9100X

۱- Graphene Oxide

۲- Thermo nicolet nexus 870

۳- EURO EA 3000

۴- Pyris 1 Perkin elmer

جدول ۱ - مواد شیمیایی مورد استفاده.

نام ماده	نام ماده به انگلیسی	فرمول شیمیایی	جرم مولکولی (g/mol)	کد مرک	شرکت
بوریک اسید	(Boric acid)	H ₃ BO ₃	۶۱/۸۳	۱۰۰۱۶۲	مرک
استیک اسید	(Acetic acid)	C ₂ H ₄ O ₂	۶۰/۰۵	۱۰۰۰۵۶	مرک
فسفریک اسید	(Phosphoric acid)	H ₃ PO ₄	۹۸	۱۰۰۵۶۳	مرک
۴ و ۱ دی‌اکسان	(1,4 Dioxane)	C ₄ H ₈ O ₂	۸۸/۱۱	۱۰۹۶۷۱	مرک
زایلن	(Xylene)	C ₈ H ₁₀	۱۰۶/۱۶	۱۰۸۶۶۱	مرک
پترولیم اتر	(Petroleum ether)	C ₄ H ₁₀ O	۸۲/۲	۱۰۱۷۶۹	مرک
سدیم هیدروکسید	(Sodium hydroxide)	NaOH	۳۹/۹۹۷	۱۰۶۴۶۲	مرک
سدیم استات	(Acetate sodium)	C ₂ H ₃ NaO ₂	۸۲/۰۳	۱۰۶۲۶۵	مرک
سدیم کلراید	(Sodium chloride)	NaCl	۵۸/۴۴	۱۱۶۲۲۴	مرک
سیانوریک کلراید	(Cyanuric chloride)	Cl ₃ N ₃ C ₃	۱۸۴/۴۱	۸۰۲۸۱۵	مرک
نیترات کبالت ۶آبه	(Cobalt nitrate)	CO(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	۲۹۱/۰۴	۱۰۲۵۳۶	سیگما
آب دیونیزه	(Deionized water)	H ₂ O	۱۸/۰۱۵	-	مرک
گرافن اکساید	(graphene oxide)	-	-	-	سیگما
ایمینودی‌استیک اسید	(iminodiacetic acid)	C ₄ H ₇ NO ₄	۱۳۳/۱۰	۸۴۱۲۲۷	سیگما

به دستگاه جذب اتمی داده شد و جذب‌ها خوانده و زمان بهینه لازم برای جذب فلز توسط جذب مشخص گردید.

نتایج

با توجه به طیف FT-IR شکل ۱ که مربوط به گرافن-اکسید می‌باشد، مشاهده می‌شود ناحیه 3413 cm^{-1} پیک باند پهن مربوط به ارتعاش کششی OH و ناحیه 1625 cm^{-1} مربوط به OH خارج از صفحه‌ای می‌باشد.

آنالیز طیف FT-IR گرافن‌اکسید عامل‌دار شده با

سیانوریک کلراید

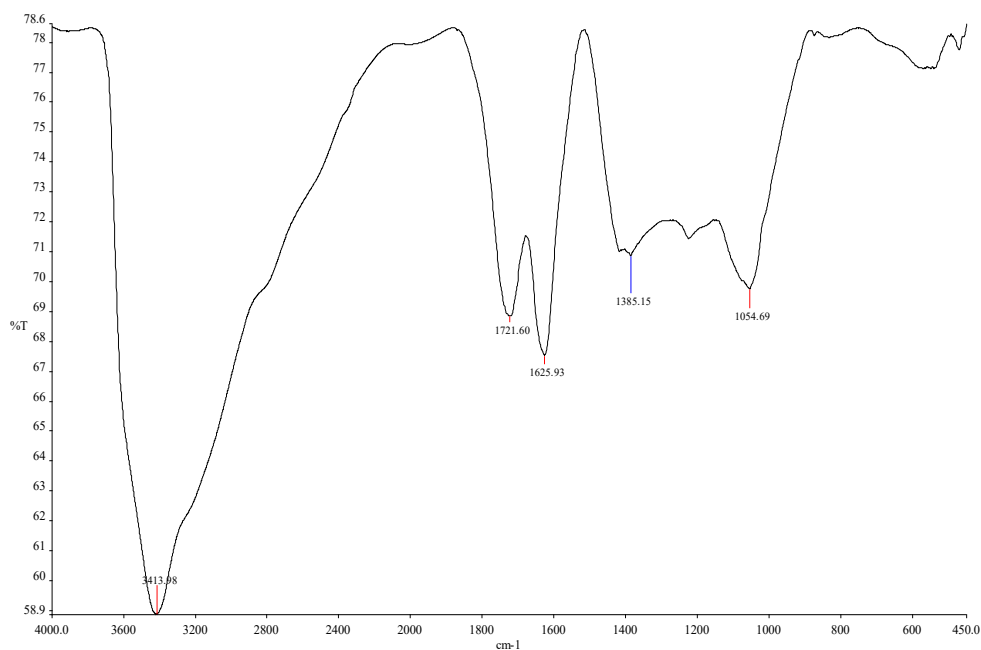
با توجه به شکل ۲ که مربوط به طیف FT-IR زمانی که سیانوریک کلراید روی سطح گرافن اکسید نشانده شد، می‌باشد پیک تیز 1718 cm^{-1} نشان دهنده گروه کربوکسیل C=O ترکیب، پیک 3034 cm^{-1} مربوط به حلقه آروماتیکی، پیک مشاهده شده در ناحیه 1052 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کربن و نیتروژن درون حلقه سیانوریک کلراید و همچنین پیک باند 770 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی بین کربن و کلر C-Cl می‌باشد

تعیین pH بهینه برای حذف فلز توسط نانو جاذب

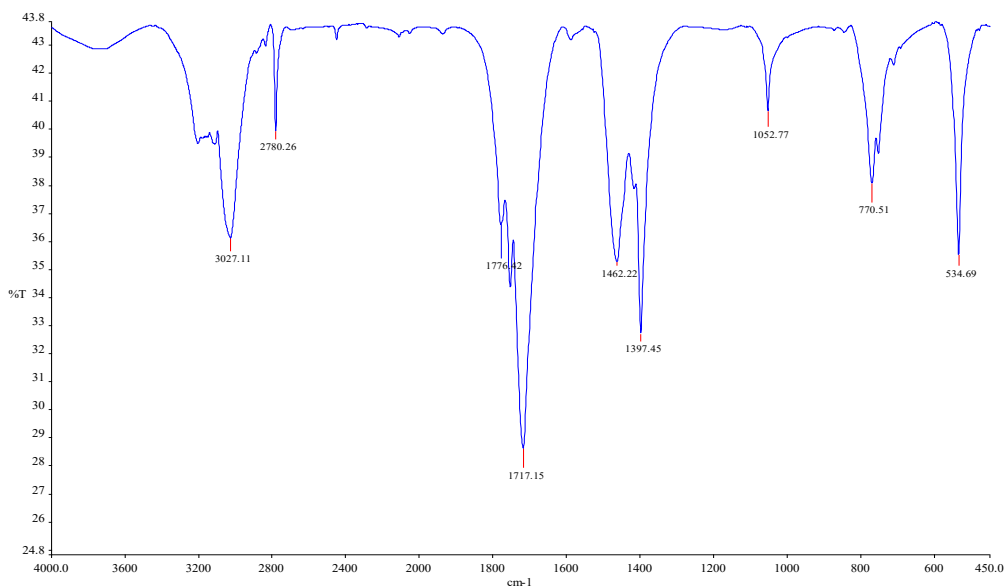
برای بررسی و تعیین pH بهینه ابتدا باید محلول‌های زیر ساخته شود: برای این منظور محلول 500 mg.L از نیترات کبالت تهیه شد که به عنوان استوک اولیه انتخاب شد. سپس 100 ml محلول 50 ppm از استوک اولیه ساخته شد. به منظور بهینه‌سازی pH، 25 ml محلول 20 mg از نیترات کبالت که $2/5 \text{ ml}$ حاوی بافر بود (از pH ۳ تا ۹)، تهیه شد. بعد از آن از این محلول‌ها 10 ml برداشته و روی آن کار شد بدین صورت که به این 7 ml محلول $0/03 \text{ g}$ از نانوجاذب به صورت مجزا به آن اضافه شد و بلافاصله به مدت ۳۰ دقیقه روی دستگاه هم‌زن قرار داده شد و 15 ml مابقی آن به عنوان محلول چک کنار گذاشته شد.

تعیین زمان بهینه برای حذف فلز توسط نانو جاذب

بدین منظور محلول 20 mg از استوک ثانویه مرحله قبل ساخته شد، سپس از هر کدام 5 ml برداشته و $2/5 \text{ ml}$ بافر pH بهینه‌ای که از مرحله قبل بدست آمد اضافه شد و همچنین با $0/03 \text{ g}$ جاذب روی دستگاه هم‌زن در زمان‌های $10, 20, 30, 40, 60$ دقیقه گذاشته شد سپس صاف گردید و



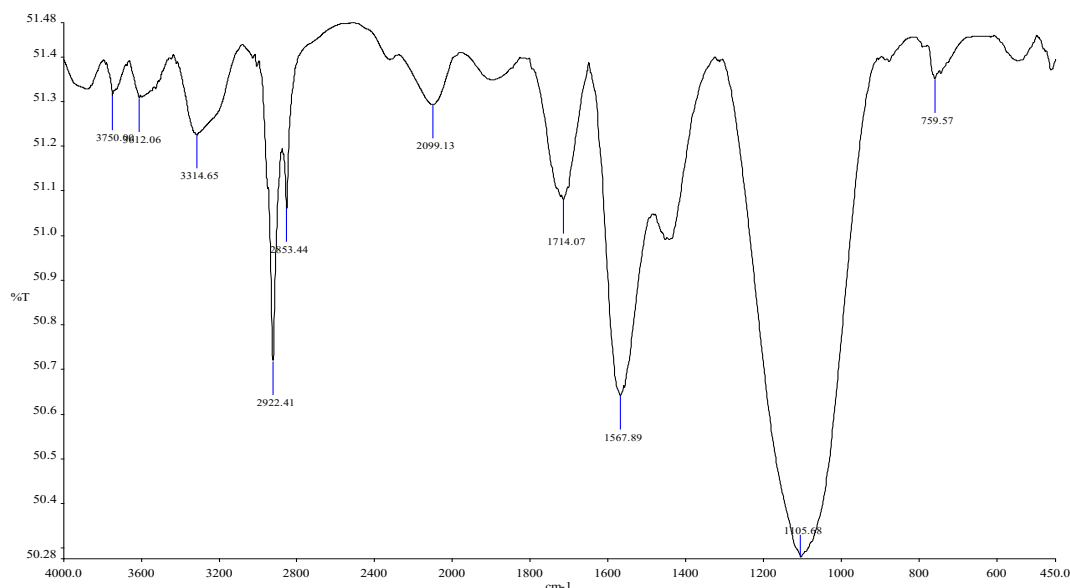
شکل ۱ - طیف FT-IR مربوط به گرافن اکساید.



شکل ۲ - طیف FT-IR مربوط به گرافن اکساید عامل دار شده با سیانوریک کلراید.

1544cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی N-H، پیک مشاهده شده در ناحیه 1720cm^{-1} مربوط به گروه کربوکسیل C=O و موجود در ترکیب، پیک ناحیه 1105cm^{-1} مربوط به C-O و پیک باند 1060cm^{-1} مربوط به ارتعاشات C-N می باشد.

آنالیز طیف FT-IR گرافن اکسید عامل دار شده با لیگاند
با توجه به شکل ۳ که مربوط به گرافن اکسید عامل دار شده با لیگاند ایمینودی استیک اسید می باشد، که پیک ناحیه



شکل ۳ - طیف FT-IR مربوط به گرافن اکساید عامل دار شده با لیگاند ایمینودی استیک اسید.

(درون ساختار گرافن اکساید)، هیدروژن و نیتروژن نمونه برای آنالیز CHN فرستاده شد. جدول ۲ نشان دهنده آنالیز عنصری گرافن اکساید خالص می باشد. جدول ۳ نمایانگر درصدهای وزنی نمونه بعد از اصلاح سطح گرافن اکساید می باشد. درصدهای بیان شده در آنالیز نشان دهنده برقراری پیوند حلقه سیانوریک کلراید به عنوان ایموبلایز و ایمینودی- استیک اسید در نقش لیگاند به گرافن اکساید می باشد.

آنالیز عنصری کربن- نیتروژن- هیدروژن (CHN)

احتراق نمونه در دمای بالا در حضور گاز اکسیژن یکی از روش های تجزیه عنصری است که در جهت تعیین عناصری مانند کربن، هیدروژن، نیتروژن در یک نمونه ترکیب آلی استفاده می شود. بعد از اصلاح سطح گرافن اکساید با لیگاند ایمینودی استیک اسید برای سنجش درصد عناصر کربن

جدول ۲ - آنالیز عنصری گرافن اکساید.

Element name	C	H	N
Weight (%)	45.44	2.143	0

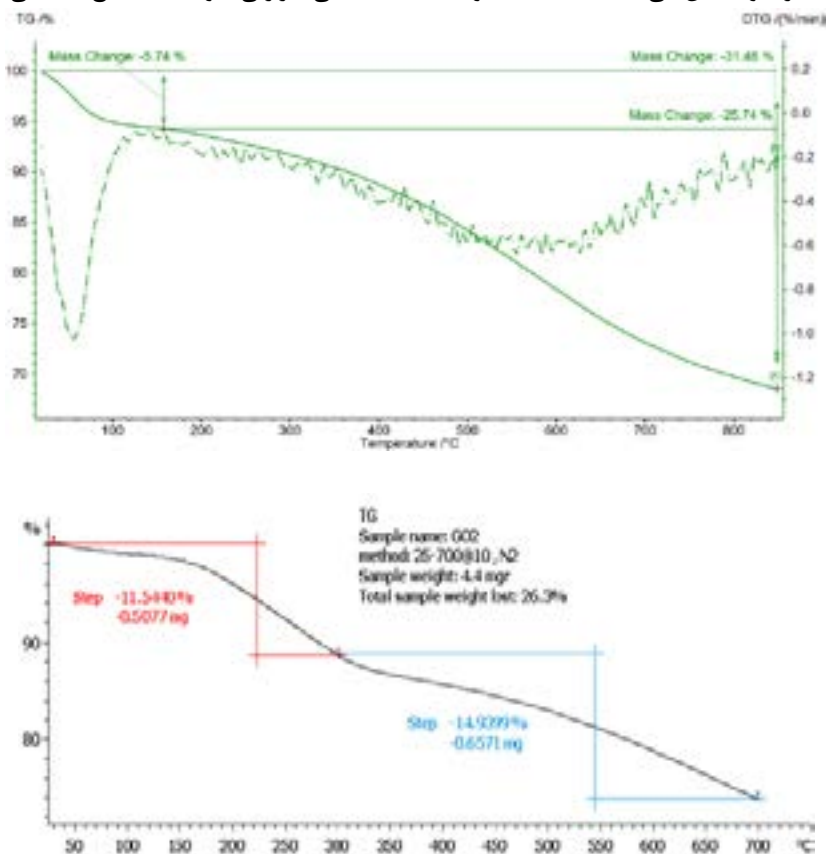
جدول ۳ - آنالیز عنصری گرافن اکساید اصلاح شده.

Element name	C	H	N
Weight (%)	63.44	0.69	0.61

طبق نتایج آنالیز وزن سنجی حرارتی گرافن اکساید به کار رفته دارای ساختار نسبتاً پایدار می باشد. این ساختار از دمای

آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA)

۲۰۰ درجه سانتی‌گراد پایدار است. در دو مرحله افت جذبی می‌بینیم. این ساختار پایدار از دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد افت وزنی پیدا کرده است. از دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد به بعد تخریب گرافن‌اکسید اتفاق افتاده است که حدود ۱۲ درصد آن تجزیه شده است، و در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد تقریباً ۷۲ درصد از ساختار نانو جاذب باقی مانده است و ۲۸ درصد از آن تجزیه شده است. نمودار ۱ مربوط به آنالیز وزن-سنجی حرارتی نانو جاذب اصلاح شده می‌باشد.



نمودار ۱ - آنالیز TGA مربوط به نانو جاذب (بالا) در برابر افزایش دما تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد (پایین) نانو جاذب اصلاح شده در برابر افزایش دما تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد.

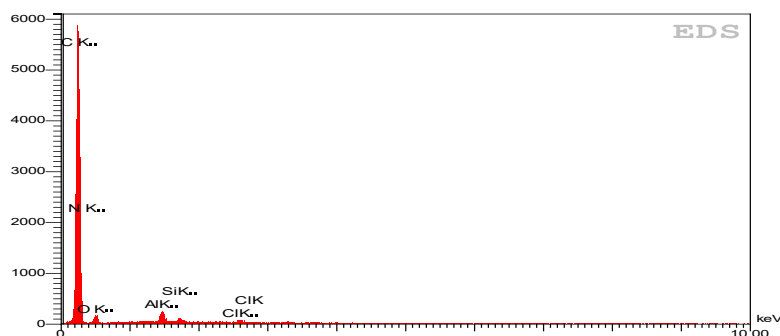
الکترونی بمباران می‌شود. الکترون اتم از جای خود خارج شده و برای رسیدن به حالت تعادل الکترون از لایه بالاتر وارد لایه پایین‌تر می‌شود. همین امر موجب ایجاد پرتو X می‌شود. و دستگاه عناصر را بر اساس انرژی خود شناسایی می‌کند.

آنالیز طیف سنجی تفکیک انرژی (EDX)

با مقدار انرژی آزاد شده در طیف سنجی EDX، با اندازه-گیری انرژی پرتوهای X منتشر از نمونه امکان بررسی کمی و کیفی نمونه میسر می‌شود. در این تست نمونه توسط پرتو

جدول ۴ - درصد عناصر گرافن اکساید اصلاح شده آنالیز EDX.

Element	C	Cl	O	N	Al	Si
Wt (%)	80.52	0.60	9.80	7.36	1.18	0.54

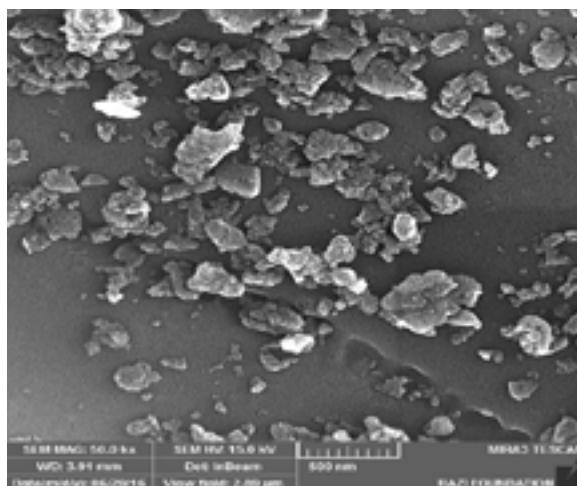


شکل ۴ - طیف سنجی تفکیک انرژی گرافن اکساید اصلاح شده.

پدیده آگلومره شدن بعضی از نانو ذرات به هم متصل شده‌اند. شکل ۵ مربوط به گرافن اکساید اصلاح شده می‌باشد.

آنالیز تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

با توجه به آنالیز SEM مشاهده می‌شود که قطر اغلب نانوذرات در محدوده ۴۰nm تا ۹۸nm متغیر است. و به دلیل



شکل ۵ - تصویری از گرافن اکساید توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی با ۵۰۰ برابر بزرگنمایی.

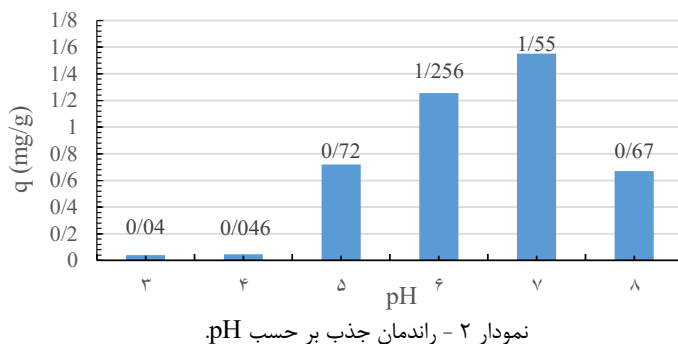
جهت لازم است با بررسی حذف فلز در شرایط pH مختلف، pH بهینه را براساس مقدار بیشینه فلز حذف شده بررسی کنیم. همانطور که در نمودار ۲ مشاهده می‌شود، مقدار حذف فلز کبالت توسط نانوجاذب برای ۶ نمونه در شرایط متفاوت

تعیین pH بهینه

در حذف فلزات فاکتور pH از مهم‌ترین عوامل بارگذاری فلز روی نانوجاذب به شمار می‌رود. با توجه به اینکه عملکرد حذف فلز در محدوده معینی از pH بیشینه است، به همین

عملکرد نانوجاذب برای حذف فلز کبالت، انجام واکنش در باف ۷ می‌باشد.

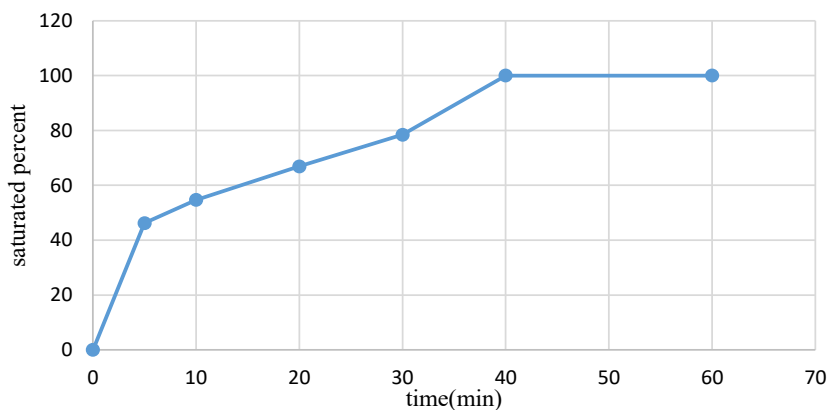
pH نشان داده شده است. چون هیدروکسید یون‌های فلزی در pH های بالا رسوب می‌کند، پس pH های بالاتر از ۹ آزمایش نشده است. با توجه به این نمودار در می‌یابیم بهترین



آمد. از این زمان به عنوان زمان بهینه در بررسی پارامترهای بعدی استفاده شد.

بررسی زمان بر عملکرد جاذب

با مخلوط شدن فلز و جاذب در زمان‌های مختلف کمترین زمان و بیشترین جذب در نقطه‌ی ۴۰ دقیقه بدست



pH= ۷ می‌باشد. همچنین زمان بهینه برای عملکرد جاذب ۴۰ دقیقه بود.

تقدیر و تشکر

از معاونت پژوهشی واحد کرج تشکر و قدردانی می‌گردد

با توجه به نتایج و آنالیز طیف‌های بدست آمده از نانوجاذب اصلاح شده گرافن اکساید، به خوبی مشاهده شد که سطح این نانوجاذب اصلاح شده و اندازه ذرات آن در حد نانو می‌باشد که توانایی و سرعت قابل ملاحظه‌ای برای جذب فلز کبالت را دارد و بهترین شرایط برای آن بافر

منابع مورد استفاده

۱. اصغری، س.، آب و فاضلاب، ۱۳۸۸. انتشارت هیومه.
۲. شیروود حیدری، ب.، مرفع، ا.، چراغچی، و.، ۱۳۹۱. بررسی روش‌های حذف فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی، کنفرانس بین‌المللی علوم، مهندسی و فناوری‌های محیط زیست، ص ۲-۵.
۳. آریافر، ا.، ۱۳۸۵. تاثیر فعالیت‌های معدنی بر محیط‌زیست و راه‌های کم کردن اثرات آنها. پنجمین کنفرانس دانشجویی مهندسی معدن.
۴. رزاقی بور خانی، ف.، ۱۳۸۹. بررسی ضرورت و اهمیت آموزش و ترویج حفاظت از محیط زیست. چهارمین کنفرانس روز جهانی محیط زیست، دانشگاه تهران.
۵. بدری‌نژاد، ا.، احمدپناهی، ه.، منوچهری، م.، ۱۳۹۰. اصلاح رزین آمبرلیت (XAD-2) با لیگاند ایمینودی Hirsch, A., Brettreich, M., 2005. Chemistry and Reactions. Fullerenes. 250-252.
- O'Grady, K., 2002. Biomedical applications of magnetic nanoparticles. Journal of Physics. 36(13): 24-32.
1. Scotte, F., Forrest, D., Storrs, J., Stilgoe, J., 2005. Nanostructures and nanomaterials synthesis properties applications. Nanotechnology Perceptions 32: 119-131.
11. Geim, A. K., 2012. Graphene prehistory. Physica Scripta 146: 3-14.
12. Schneider, R. M., Cavalin, C. F., 2014. Adsorption of chromium ions in activated carbon. Chemical Engineering Journal 235: 284-292.
13. Kummer, S., Nair, R. R., Pillai, P. B., Gupta, S. N., Iyengar, M., Sood, A. K., 2014. Graphene oxide-MnFe₂O₄ magnetic nanohybrids for efficient removal of lead and arsenic from water. ACS Appl Mater Interfaces 6(20): 17426-6.