

بهبود روش تهیه گرافن اکسید عامل دار شده با Fe_3O_4 : جذب یون های Pd^{2+} و Pb^{2+} از محلول آبی

شبنم ششمانی*، حمیده السادات نجفی

تهران، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یادگار امام خمینی (ره) - شهرری، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۵/۱۳ تاریخ تصحیح: ۹۸/۰۱/۱۹ تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۲/۱۵

چکیده

در این تحقیق روش تهیه گرافن اکسید اصلاح شد. با ایجاد تغییراتی در روش استادن مایر، گرافن اکسید با خلوص بیشتر، در مدت زمان کوتاهتر و با فاصله بین لایه‌ای بالا به دست آمد. سپس صفحات گرافن اکسید با ذرات Fe_3O_4 عامل دار شد. شناسایی با استفاده از روش‌های متداول نظیر طیف سنجی IR و XRD انجام گرفت. سپس جذب یون‌های Pd^{2+} و Pb^{2+} از محلول آبی در مجاورت گرافن اکسید عامل دار شده و عامل دار نشده بررسی شد. اثر پارامترهایی نظیر مقدار جاذب، زمان تماس، pH دما و غلظت آلاینده فلزی در میزان جذب مطالعه شد. بیشینه میزان درصد جذب یون سرب با استفاده از گرافن اکسید و گرافن اکسید عامل دار شده با Fe_3O_4 به ترتیب ۸۶/۵ و ۹۳٪ به دست آمد. در حالیکه بیشینه میزان جذب یون پالادیم با استفاده از این جاذب‌ها به ترتیب ۶۳ و ۷۸٪ تعیین شد. نتایج آزمایشگاهی نشان داد که جذب یون سرب و پالادیم از ایزوترم‌های فروندلیش و تمکین پیروی می‌کند. بهترین مدل سینتیک جذب نیز مدل‌های سینتیک لویج و لاگرگرن است. بر اساس نتایج به دست آمده می‌توان گفت که گرافن اکسید عامل دار شده با نانو ذرات Fe_3O_4 قابلیت جذب بالایی داشته و می‌تواند به عنوان یک جاذب موثر برای یون‌های Pb^{2+} و Pd^{2+} به کار رود.

کلمات کلیدی: گرافن اکسید عامل دار شده، Fe_3O_4 ، جذب یون Pb^{2+} ، جذب یون Pd^{2+} ، ایزوترم جذب، سینتیک جذب.

۱- مقدمه

در دهه گذشته با گسترش فعالیت‌های صنعتی و کشاورزی، ورود آلاینده‌هایی مانند فلزات سنگین در محیط زیست به مقدار زیادی افزایش یافته است. این فلزات حیات اکوسیستم‌ها و سلامتی انسان را به مخاطره می‌اندازند. جیوه، سرب، آرسنیک، کادمیم و پالادیم نمونه‌ای از فلزات سنگین هستند. این فلزات از طریق صنایع فلزی، ریخته‌گری، آبکاری، رنگ‌سازی، باتری‌سازی، دباغی، نساجی، کاغذسازی و پسماندهای صنایع و معادن به محیط زیست وارد می‌شوند. فلزات سنگین اثرات مخربی بر سلامتی انسان خواهند داشت. از جمله این اثرات می‌توان به کاهش رشد اندام‌ها، ایجاد سرطان، کندذهنی، اختلال در یادگیری و حافظه، آسیب دیدن سیستم عصبی و اختلالات حرکتی اشاره کرد [۱].

در چند دهه اخیر توجه پژوهشگران به روش‌های حذف شیمیایی، فیزیکی و بیولوژیکی جلب شده است. از روش‌های حذف شیمیایی می‌توان رسوب‌دهی شیمیایی، اکسیداسیون - احیا و تبادل یونی را نام برد. در روش بیولوژیک، از میکروارگانیسم‌ها

برای کنترل و بازیافت فلزات سنگین استفاده می شود. میکروارگانسیم ها می توانند غلظت فلزات را در بافت خود به هزار برابر مقدار موجود در محیط برسانند. در روش فیزیکی که در آن از انواع جاذب ها استفاده می شود، به دلیل عملکرد ساده و موثر توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۶-۲]. امروزه استفاده از نانوجاذب های مغناطیسی برای حل مسایل زیست محیطی و تصفیه آب های آلوده به یون های فلزی و رنگدانه ها مورد توجه قرار گرفته است. تصفیه فلزات سنگین به وسیله ذرات مغناطیسی نظیر Fe_3O_4 و جمع آوری نانوذرات جاذب از پساب به وسیله میدان مغناطیسی خارجی به سهولت انجام می شود [۹-۷]. اگرچه با کاهش اندازه ذرات Fe_3O_4 میزان جذب افزایش می یابد، اما ظرفیت جذب به دلیل فقدان یا کمبود گروه های عاملی شیمیایی روی سطح جاذب، به نسبت پایین است. بر اساس پژوهش های انجام شده نانو ذرات مغناطیسی اصلاح شده در مقایسه با جاذب های مغناطیسی دیگر موثرتر و کاربردی تر می باشند [۱۶-۱۰].

گرافن و گرافن اصلاح شده (مشتقات شیمیایی گرافن)، به دلیل داشتن سطح ویژه بالا، بسترهای بسیار مناسبی برای تثبیت نانو ذرات مغناطیسی هستند. روش های متعددی برای تهیه مشتقات گرافن مغناطیسی گزارش شده است. یو^۱ و همکارانش در سال ۲۰۰۹، با روش تجزیه حرارتی پیش ماده ای از آهن، گرافن اکسید مغناطیسی را تهیه کردند. در تحقیق دیگر، یی^۲ و همکارانش از واکنش گرافن اکسید با فریک تری استیل استونات در ۱-متیل-۲-پیریدینول و در دماهای بالا گرافن اکسید مغناطیسی را تهیه نمودند. بررسی ها نشان داده است که کامپوزیت های مغناطیسی بر پایه مشتقات گرافن جاذب های بسیار خوبی برای جذب فلزات سنگین می باشند. لیو^۳ و همکارانش با استفاده از کامپوزیت گرافن اکسید مغناطیسی سولفونه شده^۴، جذب یون Cu^{2+} از محلول آبی را بررسی کردند. کسین^۵ و همکارانش گرافن اکسید مغناطیسی عامل دار شده را در جذب فلزاتی نظیر Cu^{2+} ، Cd^{2+} و Pb^{2+} بررسی کردند. این نانوکامپوزیت حلالیت بسیار خوبی در آب از خود نشان می دهد و با خاصیت مغناطیسی اشباع بالایی که دارد از پتانسیل خوبی به عنوان یک جدا کننده برخوردار است. این کامپوزیت درصد جذب بالایی نشان داده است. به گونه ای که پس از ۵ بار استفاده از آن ظرفیت جذبی برابر با ۸۵٪ دارد [۲۷-۱۷]. در پژوهش های دیگری که توسط محققان کشورمان انجام شده است، کاربرد گرافن اکسید و گرافن اکسید مغناطیسی در جذب فلزاتی نظیر Zn^{2+} ، Pb^{2+} ، Cr^{6+} ، Cu^{2+} ، Co^{2+} ، Ni^{2+} ، NO_3^- و آلاینده های آلی از محلول های آبی بررسی شد [۳۳-۲۸].

در این تحقیق تهیه گرافن اکسید به روش استادن مایر^۶ اصلاح شد. در اکثر گزارش های علمی از روش هامرز^۷ برای تهیه گرافن اکسید استفاده شده است. در حالی که روش به کار گرفته در این پژوهش، ساده تر بوده و محصول این فرایند از خلوص بالاتری

¹ Shu-Hong Yu

² Mingxin Ye

³ Yun-guo Liu

⁴ Sulfonated magnetic graphene oxide composite

⁵ Yuezong Xian

⁶ Staudenmaier

⁷ Hummers

برخوردار است. همچنین به دلیل افزایش غلظت اسید، فاصله بین لایه‌ای در گرافیت اکسید افزایش یافته و به حدود 9 \AA می‌رسد. به این ترتیب از تجمع و تراکم صفحات گرافن اکسید جلوگیری می‌شود. پس از اطمینان از تهیه گرافن اکسید، این ترکیب با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 عامل‌دار شد. آنگاه عملکرد جذب یون‌های Pb^{2+} و Pd^{2+} با استفاده از دو جاذب گرافن اکسید عامل‌دار شده و عامل‌دار نشده بررسی شد. پارامترهایی نظیر مقدار جاذب، زمان تماس، pH ، دما و غلظت آلاینده فلزی مطالعه شد. در پایان سینتیک و ایزوترم‌های تعادلی مورد ارزیابی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

گرافیت، خلوص ۹۹/۵۵٪، سیگما-آلدریج، پتاسیم کلرات، KClO_3 ، خلوص ۹۹/۹٪، مرک، سولفوریک اسید، H_2SO_4 ، خلوص ۹۷٪، مرک، نیتریک اسید، HNO_3 ، خلوص ۶۳٪، مرک، هیدروکلریک اسید، HCl ، خلوص ۳۷٪، مرک، اتیلن گلیکول، $(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2)$ ، خلوص ۹۹/۵٪، مرک، اتانول، $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ، خلوص ۹۹/۹٪، مرک، آب دیونیزه ۴ بار تقطیر، H_2O ، آهن (III) کلرید ۶ آبه، $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، خلوص ۹۹/۹٪، مرک، آهن (II) کلرید ۶ آبه، $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، خلوص ۹۹/۹٪، مرک، سدیم هیدروکسید، NaOH ، خلوص ۹۹/۹٪، مرک.

ترازو با دقت 0.0001 گرم مدل Sartorius، pH متر مدل Sartorius، دستگاه سانتریفوژ مدل Universal 320 Hettich، حمام التراسونیک مدل Elmasonic 60 H، آون خلا مدل Memmert، آون معمولی مدل Memmert، دستگاه Shaker مدل Heidolph، دستگاه گرم‌کن و همزن مغناطیسی مدل Heidolph، دستگاه طیف سنجی مادون قرمز (IR) مدل Tensor 27 Bruker با استفاده از قرص KBr ، دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل Philips PW 1800 Diffractometer، دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis مدل Cary Bio 100 Varian، دستگاه مغناطوسنج دقیق کوپر مدل MDKB.

۲-۲- بهبود تهیه گرافن اکسید به روش استادان مایر

در این تحقیق، تهیه گرافن اکسید به روش استادان مایر بهبود یافت. برای این منظور، نیتریک اسید (۹ میلی لیتر)، سولفوریک اسید (۲۷ میلی لیتر) در یک حمام یخ صفر درجه همراه با هم زدن شدید با یکدیگر مخلوط شدند. آنگاه پودر گرافیت (۱ گرم) آهسته به این مخلوط اسیدی اضافه شد. سپس پودر پتاسیم کلرات (۵ گرم)، در مدت زمان ۱ ساعت به آهستگی افزوده شد به طوری که دمای آن از 20°C فراتر نرود. آنگاه ترکیب مورد نظر مدت ۲ روز در دمای اتاق همراه با هم زدن نگهداری شد. در نهایت به منظور خالص‌سازی، ترکیب خمیری سیاه رنگ با آب دیونیزه تا رسیدن به pH برابر با ۷ شستشو داده شد. رسوبات به دست آمده در آون خلا در دمای 60°C خشک شد. در این حالت پودر سیاه رنگ گرافیت اکسید به دست آمد. برای تهیه گرافن اکسید، مقدار معینی از پودر گرافیت اکسید (۱/۱ گرم) در محلولی از آب و اتانول در برابر امواج التراسونیک به مدت ۲

ساعت قرار گرفت. بدین ترتیب گرافیت اکسید به گرافن اکسید تبدیل می شود. شناسایی این ترکیب با استفاده از طیف IR در گستره زیر قرمز میانی و پراش پرتو ایکس (XRD) انجام شد.

۳-۲-تهیه کامپوزیت گرافن اکسید عامل دار شده با Fe_3O_4

برای عامل دار کردن گرافن اکسید با Fe_3O_4 ، گرافن اکسید (۰/۵ گرم)، اتیلن گلیکول (۷۰ میلی لیتر) و سدیم استات (۳/۱ گرم) به مدت دو ساعت تحت امواج التراسونیک قرار داده شد تا سوسپانسیون همگن به دست آید. سپس آهن (III) کلرید (۰/۶ گرم)، به مخلوط اضافه و به مدت یک ساعت مخلوط شد. پس از نیم ساعت به اتوکلاو منتقل شد و در آون با دمای 180°C به مدت شش ساعت قرار داده شد. پس از اتمام واکنش و خنک شدن، محتویات آن به بشر منتقل شد و سه بار با آب و سه بار با اتانول شستشو داده شد. کامپوزیت تهیه شده در آون خلا به مدت یک ساعت خشک شد [۳۴].

۴-۲-بررسی پارامترهای موثر در جذب یون های Pb^{2+} و Pd^{2+} از محلول آبی

اثر مقدار جاذب: به محلول حاوی آلایند فلزی Pb^{2+} و Pd^{2+} (۲۰ ppm)، گرافن اکسید و یا گرافن اکسید عامل دار شده با Fe_3O_4 (۰/۰۱، ۰/۰۰۵، ۰/۰۱، ۰/۰۲ و ۰/۰۳ گرم) اضافه و به مدت چهار ساعت به وسیله همزن مغناطیسی همزده شد. آنگاه جذب محلول ها خوانده شد.

اثر زمان: به محلول حاوی آلایند فلزی Pb^{2+} و Pd^{2+} (۲۰ ppm)، گرافن اکسید و یا گرافن اکسید عامل دار شده با Fe_3O_4 (۰/۰۱ گرم) اضافه شد. در زمان های ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۱۸۰، ۲۴۰ و ۳۰۰ دقیقه پس از شروع واکنش از محلول نمونه برداری و جذب آن ها به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر ثبت شد.

اثر pH: برای بررسی اثر pH های اسیدی و بازی (در محدوده ۲ تا ۸)، به محلول حاوی آلایند فلزی Pb^{2+} و Pd^{2+} (۲۰ ppm)، سولفوریک اسید و سدیم هیدروکسید افزوده شد. سپس جاذب گرافن اکسید و یا گرافن اکسید عامل دار شده با Fe_3O_4 (۰/۰۱ گرم) اضافه و به مدت ۴ ساعت به وسیله همزن مغناطیسی همزده شد. آنگاه جذب محلول ها خوانده شد.

اثر دما: به محلول حاوی یون های فلزی Pb^{2+} و Pd^{2+} (۲۰ ppm)، گرافن اکسید و یا گرافن اکسید عامل دار شده با Fe_3O_4 (۰/۰۱ گرم) اضافه و به مدت چهار ساعت در دماهای ۱۰، ۲۵، ۳۵، ۴۰، ۴۵ و 50°C قرار داده شد. محلول با آهن ربا صاف و جذب آنها ثبت شد.

اثر غلظت آلایند فلزی: به محلول حاوی آلایند فلزی Pb^{2+} و Pd^{2+} (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۵، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰ و ۳۵ ppm)، گرافن اکسید و یا گرافن اکسید عامل دار شده با Fe_3O_4 (۰/۰۱ گرم) اضافه و به مدت چهار ساعت در pH برابر با ۴ و دمای 25°C همزده شد. آنگاه نمونه ها با آهن ربا صاف و جذب آن ها خوانده شد.

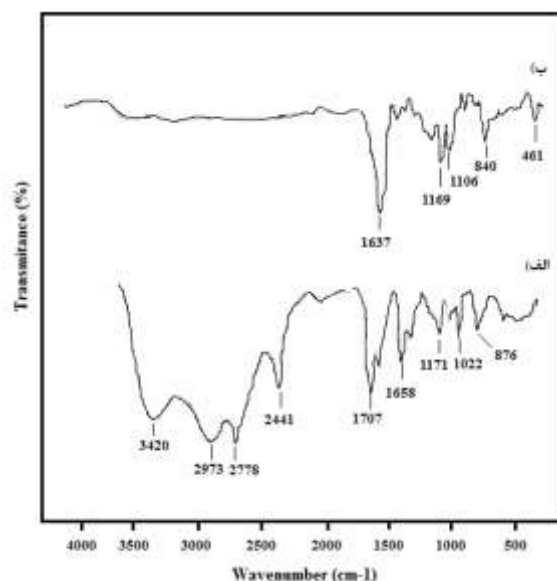
۲-۵- بررسی تعداد دفعات قابلیت جذب

به منظور بررسی تعداد دفعات قابلیت جذب، جذب یون‌های فلزی Pb^{2+} و Pd^{2+} در شرایط بهینه بررسی شد. به ۲۵ میلی لیتر محلول ۲۰ ppm از یون‌های فلزی Pb^{2+} و Pd^{2+} ، در pH برابر با ۴ و دمای $25^{\circ}C$ ، مقدار ۰/۰۱ گرم کامپوزیت گرافن اکسید/ Fe_3O_4 افزوده شد و محلول به مدت دو ساعت هم‌زده شد. نمونه با آهنربا صاف و جذب آن به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر ثبت شد. سپس جاذب شستشو داده شد و در آن خلا به مدت یک ساعت در دمای $60^{\circ}C$ قرار داده شد تا خشک شود. آنگاه به طور مجدد در جذب ۲۵ میلی لیتر محلول ۲۰ ppm دیگر از یون‌های فلزی Pb^{2+} و Pd^{2+} به کار رفت. این مراحل تا پنج بار ادامه داده شد و جذب به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر ثبت شد.

۳- بحث و نتیجه‌گیری

۱-۳- شناسایی با استفاده از طیف سنجی FT-IR

طیف FT-IR گرافن اکسید و گرافن اکسید عامل‌دار شده با Fe_3O_4 در گستره $4000-400\text{ cm}^{-1}$ در شکل ۱ نشان داده شده است. در طیف IR این ترکیب دو نوار ارتعاش کششی مربوط به پیوند C-O که به ترتیب متعلق به کربن متصل به گروه هیدروکسیل و کربوکسیل می‌باشد، به ترتیب در ناحیه‌های 1171 و 1097 cm^{-1} مشاهده می‌شود. همچنین نوار ارتعاش کششی مربوط به پیوند C-OH در ناحیه 1467 cm^{-1} قابل مشاهده است. از طرف دیگر می‌توان دو نوار ارتعاش کششی مربوط به پیوند C=C متعلق به کربن‌های اکسید نشده در ناحیه 1409 cm^{-1} و پیوند C=O گروه کربوکسیل در ناحیه 1707 cm^{-1} را ملاحظه کرد. در نهایت یک ارتعاش قوی در ناحیه 2778 تا 3420 cm^{-1} متعلق به ارتعاش کششی پیوند O-H نیز دیده می‌شود. طیف FT-IR ترکیب گرافن اکسید عامل‌دار شده با Fe_3O_4 در شکل ۱(ب) نشان داده شده است. پیک ظاهر شده در حدود cm^{-1} 461 که مربوط به ارتعاش پیوند Fe-O است، بیانگر تشکیل پیوند بین فلز آهن و اکسیژن می‌باشد. نوار ارتعاش کششی پیوند C-O که به ترتیب متعلق به کربن متصل به گروه‌های کربونیل و کربوکسیل می‌باشد، به ترتیب در ناحیه‌های 1106 و 1637 cm^{-1} ملاحظه می‌شود.

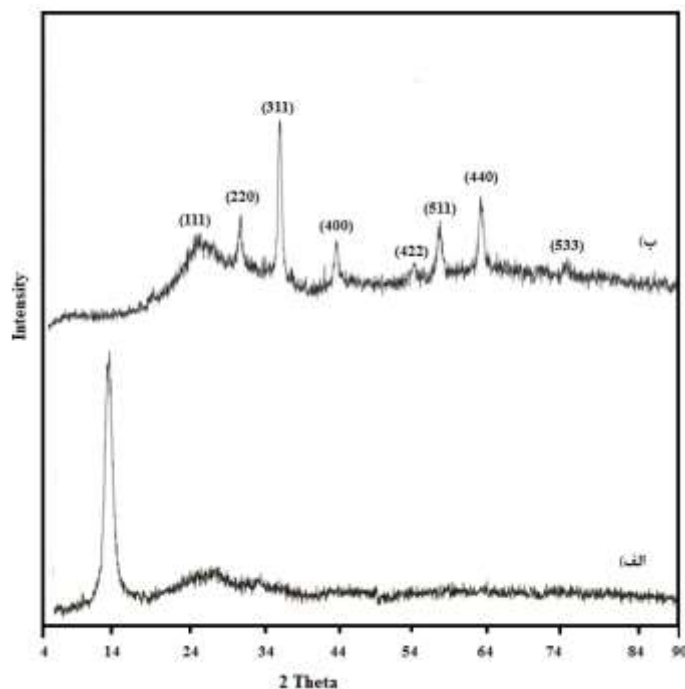


شکل ۱- طیف IR در گستره زیر قرمز میانی

الف) گرافن اکسید تهیه شده به روش استاندارد مایر اصلاح شده، ب) کامپوزیت گرافن اکسید عامل دار شده با Fe_3O_4

۲-۳- شناسایی با استفاده از الگوی پراش پرتو ایکس

الگوی XRD گرافن اکسید و گرافن اکسید عامل دار شده با Fe_3O_4 در شکل ۲ نشان داده شده است. در الگوی XRD گرافن اکسید یک پیک با شدت بسیار بالا در ناحیه $2\theta = 12.23^\circ$ با فضای بین لایه ای 9 \AA و یک پیک بسیار ضعیف در ناحیه 26.38° $2\theta =$ با فضای بین لایه ای $3/3 \text{ \AA}$ که حاکی از وجود مقدار بسیار اندکی از گرافیت اکسید نشده در محیط می باشد، مشاهده می شود. تغییر فضای بین لایه ای گرافیت از $3/3 \text{ \AA}$ به 9 \AA نشان از قرار گرفتن گروه های عاملی اکسیژن دار و افزایش ضخامت صفحات کربنی می باشد [۳۵]. لازم به ذکر است که در دیگر روش های تهیه گرافن اکسید فاصله بین لایه ای در گستره 6 \AA تا 8 \AA متغیر است. در این پژوهش با تغییر نسبت مولی اکسیدها در محیط اسیدی و در زمان کوتاه تر فاصله بین لایه ای به 9 \AA افزایش یافت [۳۶]. الگوی XRD مربوط به کامپوزیت گرافن اکسید عامل دار شده با Fe_3O_4 در شکل ۲(ب) نشان داده شده است. در این الگو پیک هایی در $18.14 (111)$, $30.20 (220)$, $35.32 (311)$, $43.11 (400)$, $53.60 (422)$, $57.04 (511)$, $62.52 (440)$, $74.06 (533)^\circ$ مشاهده می شود [۳۷ و ۳۸]. از مقایسه الگو زاویه های تفرق الگو و کارت استاندارد ترکیب Fe_3O_4 (JCPDS file no. 19-0629) می توان گفت که کامپوزیت مورد مطالعه با فاز Fe_3O_4 (مگنتیت) همخوانی دارد (جدول ۱). در این الگو، پیک مربوط به گرافن اکسید که در ناحیه $10^\circ - 20^\circ$ ظاهر می شود، مشاهده نشده است. این نتیجه بیانگر آن است که گرافن اکسید در حد خیلی وسیعی لایه لایه شده است و به صورت یکنواخت در اطراف نانوذرات Fe_3O_4 تثبیت شده است.



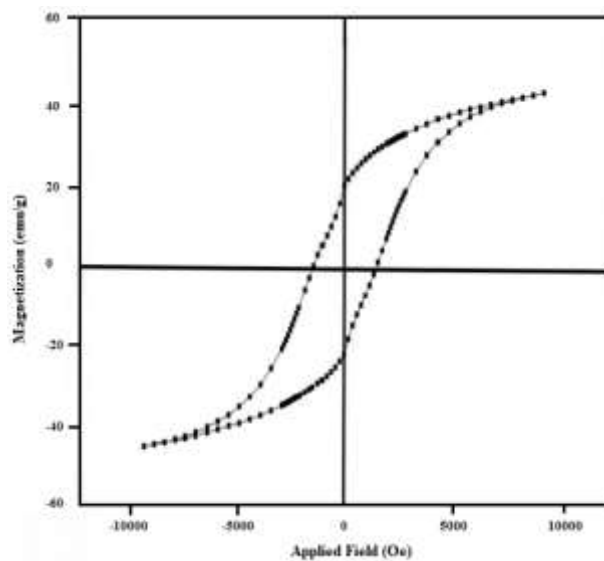
شکل ۳- الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) (الف) گرافن اکسید، (ب) گرافن اکسید عامل دار شده با Fe_3O_4

جدول ۱- مقایسه زاویه‌های تفرق ترکیب Fe_3O_4 استاندارد و نانوذرات مغناطیسی تثبیت شده روی گرافن اکسید

زاویه تفرق Fe_3O_4		اندیس میلر (صفحات بلوری)
نمونه تهیه شده	نمونه استاندارد	
۱۸/۱۴	۱۸/۲۷	(۱۱۱)
۳۰/۲۰	۳۰/۱۰	(۲۲۰)
۳۵/۳۲	۳۵/۴۵	(۳۱۱)
۴۳/۱۱	۴۳/۱۲	(۴۰۰)
۵۳/۶۰	۵۳/۴۷	(۴۲۲)
۵۷/۰۴	۵۷/۰۱	(۵۱۱)
۶۲/۵۲	۶۲/۵۸	(۴۴۰)
۷۴/۰۶	۷۴/۰۶	(۵۳۳)

۳-۳- مغناطوسنجی کامپوزیت گرافن اکسید عامل دار شده با Fe_3O_4

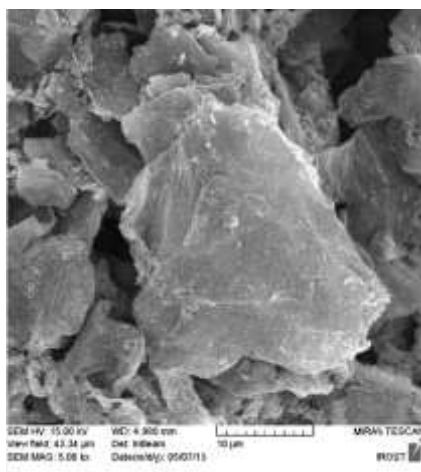
نمودار مغناطوسنجی کامپوزیت گرافن اکسید عامل دار شده با Fe_3O_4 در شکل ۴ نشان داده شده است. با توجه به منحنی مغناطوسنجی، حلقه هیستریزس (حلقه پسماند) وجود دارد. این ماده به میدان مغناطیسی بزرگی برای مغناطیس شدن نیاز ندارند و در دسته مواد فرومغناطیس قرار می‌گیرند. این ترکیب دارای مغناطیس اشباع $41/83 \text{ emu/g}$ می‌باشد.



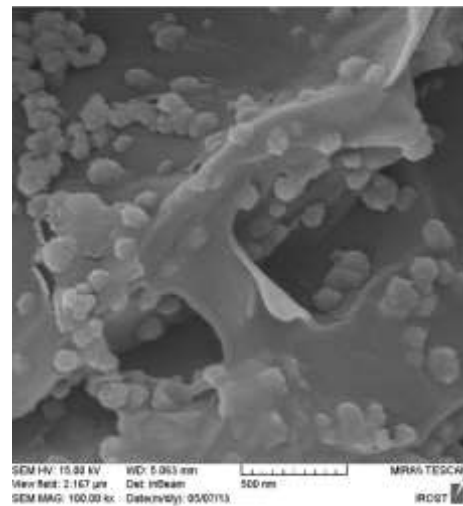
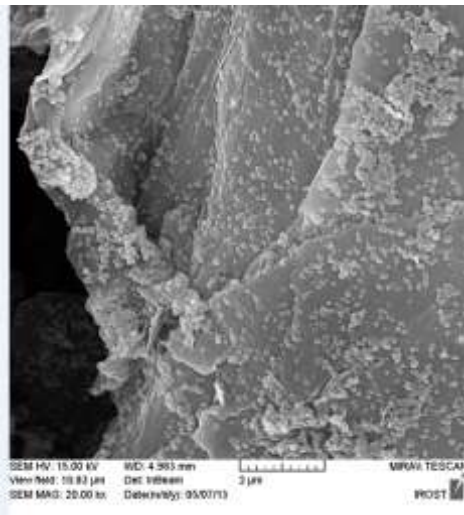
شکل ۴- نمودار مغناطوسنجی گرافن اکسید عامل دار شده با Fe_3O_4

۳-۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM)

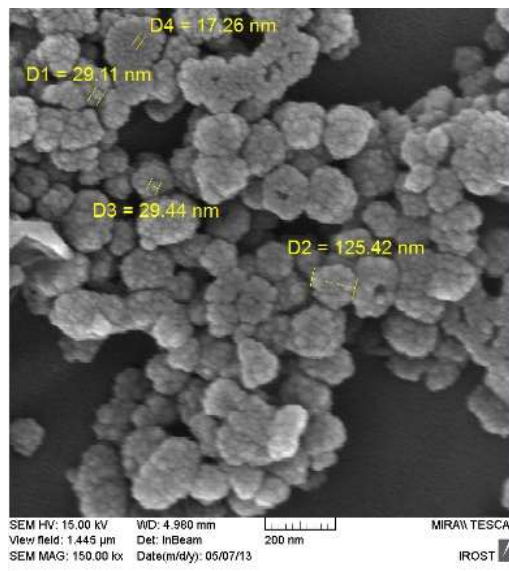
تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) نمونه های گرافن اکسید و گرافن اکسید عامل دار شده با Fe_3O_4 در شکل ۵ نشان داده شده است. در این تصاویر نانو ذرات مغناطیسی با مورفولوژی کروی و با اندازه تقریبی ۲۹ نانومتر روی صفحه های گرافن قرار گرفته است.



(الف)



(ب)

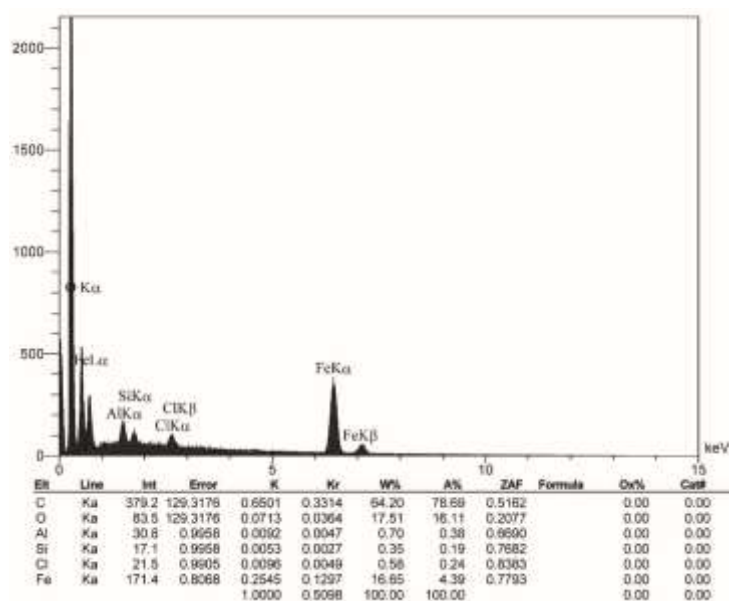


(ج)

شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM)
الف) گرافن اکسید، ب) گرافن اکسید عامل دار شده با Fe_3O_4 ، ج) نانوذرات کروی Fe_3O_4

۵-۳- شناسایی با استفاده از طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDXA)

تعداد و انرژی پرتو X ساطع شده از یک نمونه را می‌توان به کمک طیف‌سنج پراش انرژی پرتو X اندازه‌گیری کرد. از آنجا که انرژی این پرتوها بیانگر اختلاف انرژی بین دو لایه و همچنین ساختار اتمی عنصری است که از آن ساطع شده‌اند، امکان اندازه‌گیری ترکیب عناصر نمونه وجود دارد. در شکل ۶ آنالیز EDXA کامپوزیت گرافن اکسید/ Fe_3O_4 نشان داده شده است. آهن با ۱۶/۶۵ درصد وزنی، کربن با ۶۴/۲۰ درصد وزنی و اکسیژن با ۱۷/۵۱ درصد وزنی می‌باشد.



شکل ۶- طیف سنجی پراش انرژی پرتو-X (EDXA) کامپوزیت گرافن اکسید عامل دار شده با Fe_3O_4

۶-۳- بررسی سینتیکی جذب به وسیله گرافن اکسید و یا گرافن اکسید عامل دار شده با Fe_3O_4

اثر تغییر غلظت جاذب: در این بخش تغییرات درصد جذب سرب و پالادیم برحسب مقدار گرم جاذب گرافن اکسید و یا گرافن اکسید عامل دار شده با Fe_3O_4 بررسی شد (نمودارهای ۱ (الف) و ۲ (الف)). سیر نزولی این نمودارها نشان می دهد که با افزایش غلظت جاذب و تجمع آن در محیط، برهم کنش آلاینده های فلزی با سطح جاذب و در نتیجه میزان جذب کاهش می یابد. لازم به ذکر است که کامپوزیت گرافن اکسید عامل دار شده با Fe_3O_4 بهتر از گرافن اکسید عمل کرده است. این نکته وجود برهم کنش های الکتروستاتیکی میان Fe_3O_4 و یون های Pd^{2+} و Pb^{2+} را ثابت می کند. میزان درصد جذب سرب به ازای ۰/۰۱ گرم از گرافن اکسید و گرافن اکسید مغناطیسی به ترتیب ۸۰ و ۹۱/۵ درصد است. همچنین میزان درصد جذب برای پالادیم با استفاده از گرافن اکسید و گرافن اکسید مغناطیسی به ترتیب ۵۹/۵ و ۷۸ درصد به دست آمد.

اثر تغییر زمان: پس از تهیه محلول ها با مقدار گرم بهینه جاذب (۰/۰۱ گرم)، جذب آلاینده در زمان های ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰ و ۳۰۰ دقیقه بررسی شد و نمودار جذب یون های سرب و پالادیم بر حسب زمان رسم شد (نمودارهای ۱ (ب) و ۲ (ب)). همان طور که در این نمودارها مشاهده می شود با افزایش زمان تا ۲۴۰ دقیقه میزان جذب افزایش یافته و پس از آن ثابت می ماند. بیشینه مقدار جذب سرب در ۲۴۰ دقیقه با جاذب گرافن اکسید و کامپوزیت گرافن اکسید عامل دار شده با Fe_3O_4 به ترتیب برابر با ۷۷ و ۸۹٪ می باشد. بیشینه مقدار جذب پالادیم با استفاده از این جاذب ها به ترتیب ۵۹/۵ و ۷۸ درصد به دست آمد.

اثر تغییر pH: با به دست آوردن مقادیر درصد جذب، نمودار درصد جذب بر حسب pH در گستره ۲ تا ۸ رسم شد (نمودارهای ۱ (ج) و ۲ (ج)). همان طور که ملاحظه می شود با افزایش مقدار pH میزان جذب آلاینده ها کاهش می یابد. به طوری که در pH

های ۲ تا ۴ گستره درصد جذب یون سرب با استفاده از گرافن اکسید و کامپوزیت گرافن اکسید عامل دار شده با Fe_3O_4 به ترتیب ($۸۷/۵$ تا $۸۶/۵$ ٪) و (۹۴ تا ۹۳ ٪) است. همچنین گستره درصد جذب یون پالادیم ($۶۳/۵$ تا ۶۳) و (۷۳ تا ۷۱) به دست آمد. به دلیل وجود مشکلات زیست محیطی و صنعتی pH های اسیدی، همه بهینه سازی ها در $pH = ۴$ انجام شد.

اثر تغییر دما: پس از افزایش میزان بهینه جاذب ($۰/۰۱$ گرم) به محلول های سرب و پالادیم در pH و زمان بهینه، دما در گستره ۱۰ تا ۵۰ °C تغییر داده شد. بدین ترتیب نمودار مقادیر درصد جذب بر حسب دما برای جاذب گرافن اکسید و یا کامپوزیت گرافن اکسید عامل دار شده با Fe_3O_4 رسم شد (نمودارهای ۱ (د) و ۲ (د)). با افزایش دما دسترسی و امکان برخورد یون های فلزی و جاذب بیشتر می شود. بیشینه میزان جذب سرب در دمای ۲۵ °C با استفاده از گرافن اکسید و گرافن اکسید مغناطیسی به ترتیب $۸۶/۵$ ٪ و ۹۳ ٪ می باشد. همچنین بیشینه میزان جذب پالادیم در این دما ۶۳ و $۷۱/۵$ ٪ است.

اثر غلظت آلاینده فلزی: برای بررسی اثر غلظت آلاینده فلزی بر میزان جذب، محلول های سرب و پالادیم با غلظت های ۱۰ ، ۱۵ ، ۲۰ ، ۲۵ ، ۳۰ و ۳۵ ppm آماده شد. مشابه آنچه که در قسمت های قبل گفته شد، افزایش آلاینده فلزی در شرایط بهینه (دما، زمان، pH و میزان جاذب) انجام شد. آنگاه نمودار تغییرات جذب بر حسب غلظت آلاینده رسم شد (نمودارهای ۱ (ه) و ۲ (ه)). همانطور که ملاحظه می شود، میزان جذب با افزایش غلظت آلاینده افزایش می یابد و در مقادیر بالاتر از ۲۵ ppm ثابت می ماند. میزان درصد جذب سرب با استفاده از جاذب گرافن اکسید و کامپوزیت گرافن اکسید عامل دار شده با Fe_3O_4 به ترتیب $۸۶/۵$ و ۹۳ ٪ به دست آمد. مقدار درصد جذب پالادیم با استفاده از این جاذب ها به ترتیب $۶۳/۳$ و $۷۱/۷$ ٪ تعیین شد.

۳-۴- باز یافت جاذب

نمودار ۳ نتایج حاصل از میزان جذب یون های سرب و پالادیم را بر حسب تعداد دفعات بازیافت جاذب نشان می دهد. همانطور که ملاحظه می شود استفاده مجدد از جاذب منجر به کاهش فرایند جذب می شود. در جذب Pb^{2+} ، میزان جذب پس از چهار بار استفاده از جاذب به ۷۶ ٪ رسید. این مقدار در جذب Pd^{2+} پس از چهار بار بازیافت جاذب به ۶۵ ٪ رسیده است. دلیل این امر تخریب جاذب به دلیل مدت زمان زیاد تماس می باشد که در هر بار عمل جذب نزدیک به دو ساعت و در کل ۸ ساعت در واکنش جذب شرکت می کند.

۳-۵- بازیافت جذب شونده

به منظور بازیافت جذب شونده، شستشوی جاذب با حجم های مختلف از محلول هیدروکلریک اسید یک مولار انجام شد. بررسی ها نشان داد که مقدار ۲۵ میلی لیتر هیدروکلریک اسید یک مولار برای بازیابی ۸۳ ٪ سرب و ۶۵ ٪ پالادیم کافی است. تغییرات درصد بازیافت فلز سرب بر حسب مقدار هیدروکلریک اسید یک مولار در نمودار ۴ نشان داده شده است.

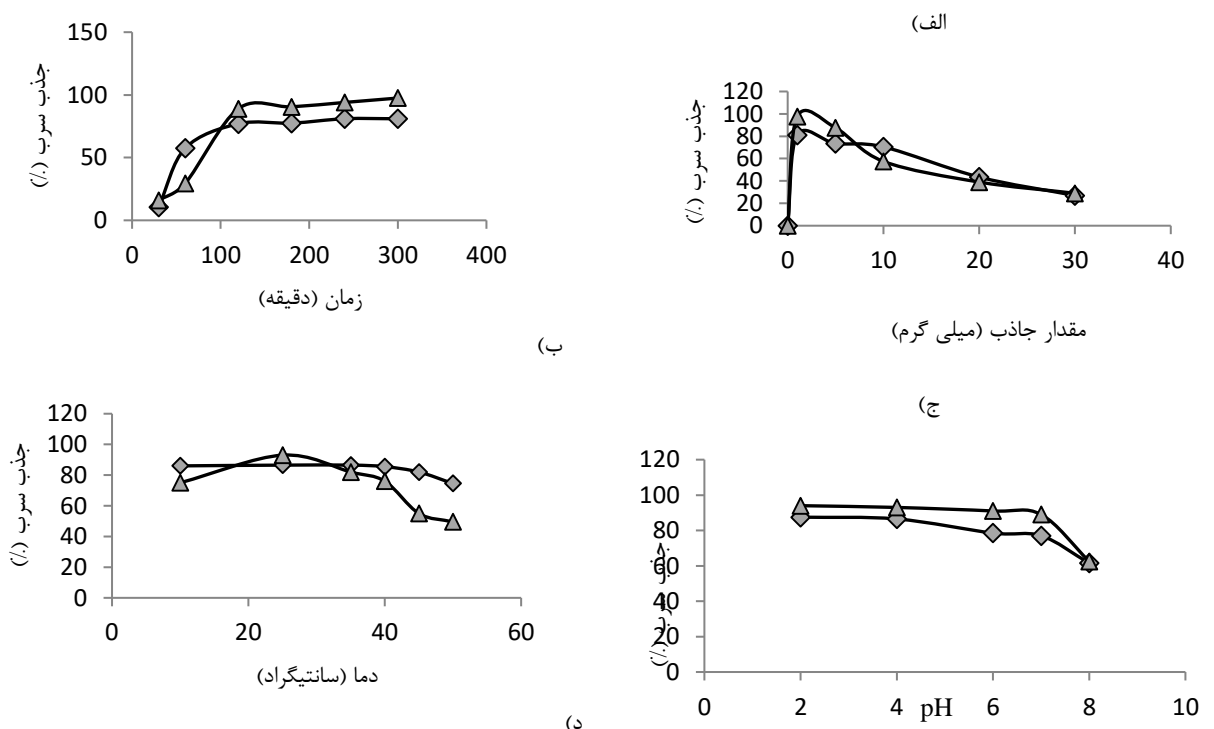
۳-۶- سینتیک جذب یون های Pb²⁺ و Pd²⁺ با استفاده از گرافن اکسید و گرافن اکسید عامل دار شده با Fe₃O₄

با استفاده از نتایج آزمایش جذب سرب و پالادیم، نمودارهای سینتیکی لاگرگرن^۸، الوویچ^۹ و بلنچارد^{۱۰} رسم شد (نمودارهای ۵ و ۶). جذب یون های Pb²⁺ و Pd²⁺ به وسیله گرافن اکسید و کامپوزیت گرافن اکسید عامل دار شده با Fe₃O₄ به ترتیب از معادله لاگرگرن و الوویچ پیروی می کند. به عبارتی بررسی ها نشان داده است که سینتیک لاگرگرن و الوویچ در جذب یون های فلزی بهتر عمل کرده است. داده های تجربی روی یک خط منطبق شده اند و ضریب همبستگی (R²) بیشتری را از خود نشان می دهند. در این نمودارها، q_t مقدار ماده جذب شده به ازای واحد جرم جاذب در زمان t است. q_e نیز از معادله ۱ به دست می آید. در این معادله C₀ غلظت ابتدایی ماده جذب شونده، C_e غلظت ماده جذب شونده پس از برهم کنش با جاذب، V حجم محلول و W گرم جاذب و q_e مقدار ماده جذب شده به ازای واحد جرم جاذب است.

معادله ۱

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W}$$

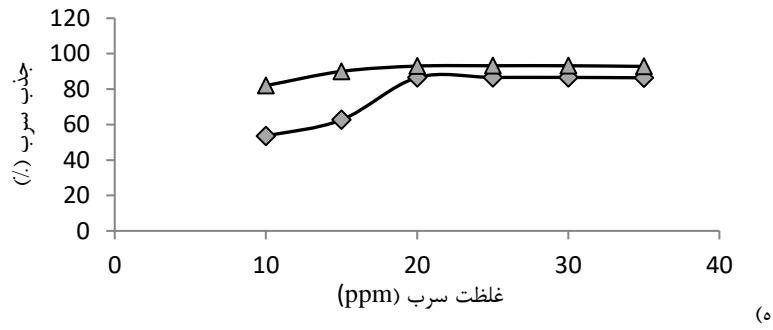
تبعیت از لاگرگرن بدین مفهوم است که واکنش به صورت یک واکنش شبه مرتبه اول پیش می رود. الوویچ رابطه ای است که در آن جذب سطحی مایعات روی جامدات ناهمگن کاربرد دارد.



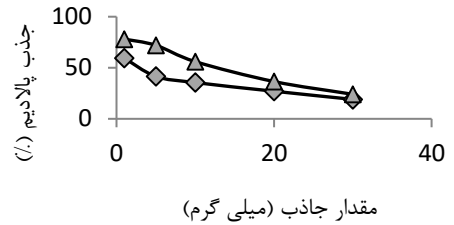
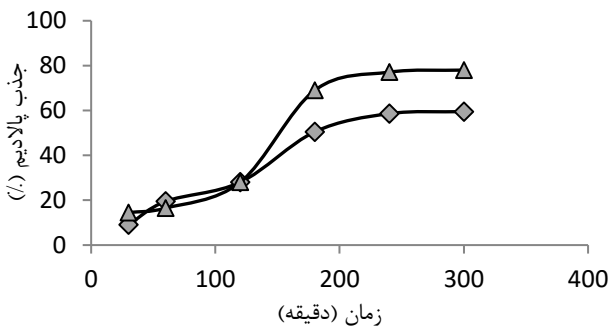
⁸ Logergren

⁹ Elovich

¹⁰ Blanchard

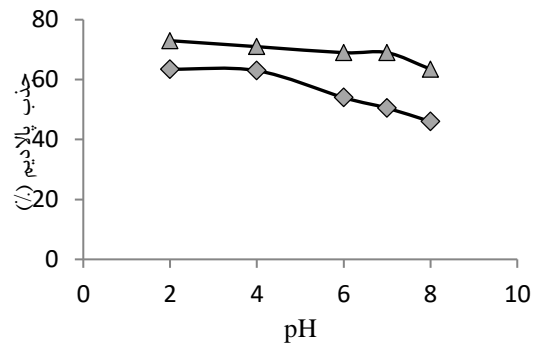
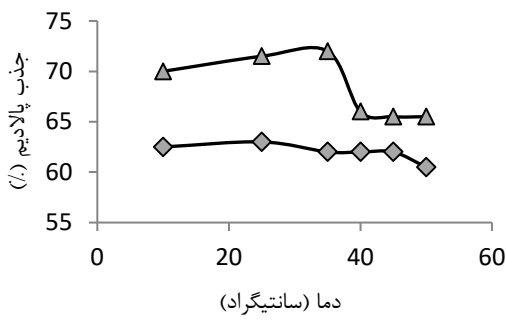


نمودار ۱ - اثر تغییرات الف) غلظت جاذب، ب) زمان، ج) pH، د) دما و ه) غلظت آلاینده فلزی در میزان جذب سرب با استفاده از گرافن اکسید (◆) و گرافن اکسید عامل دار شده با Fe_3O_4 (▲)



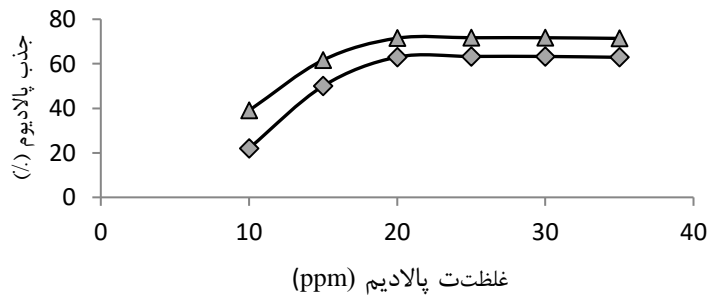
(ب)

(ف)



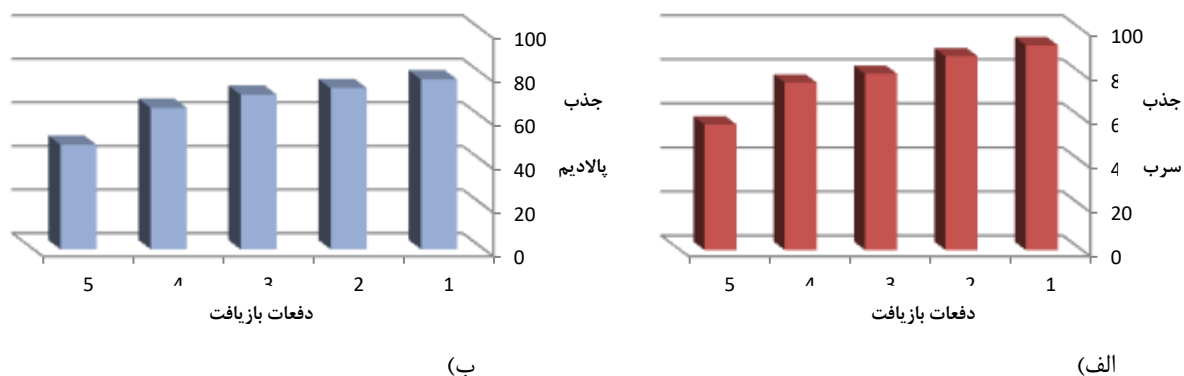
(د)

(ج)

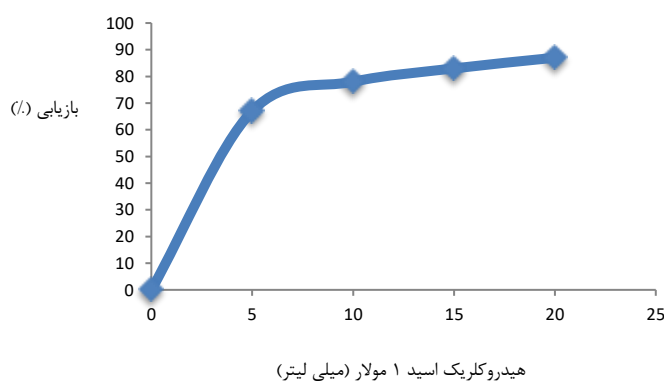


(ه)

نمودار ۲ - اثر تغییرات الف) غلظت جاذب، ب) زمان، ج) pH، د) دما و ه) غلظت آلاینده فلزی در میزان جذب پالادیم با استفاده از گرافن اکسید (◆) و گرافن اکسید عامل دار شده با Fe_3O_4 (▲)



نمودار ۳- تغییرات میزان جذب (الف) یون سرب، (ب) یون پالادیم بر حسب تعداد دفعات بازیافت جاذب



نمودار ۴- تغییرات درصد بازیافت فلز سرب بر حسب مقدار هیدروکلریک اسید یک مولار

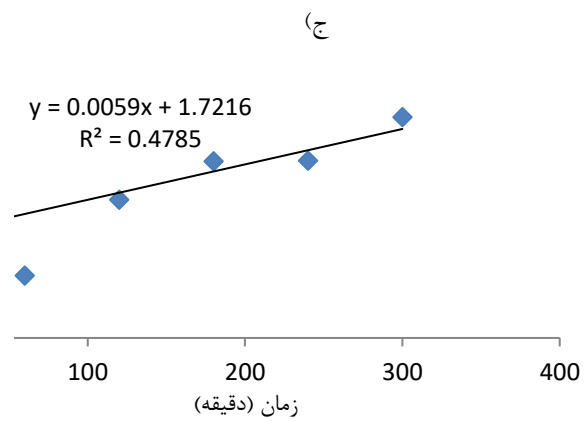
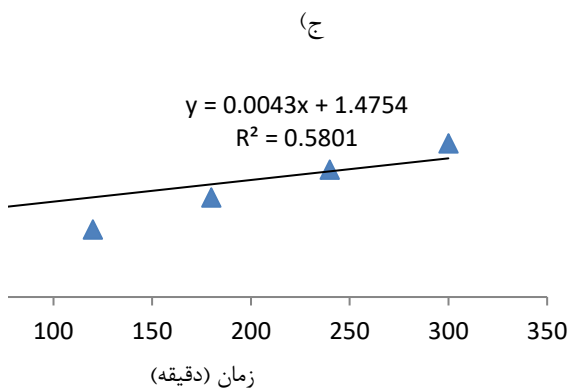
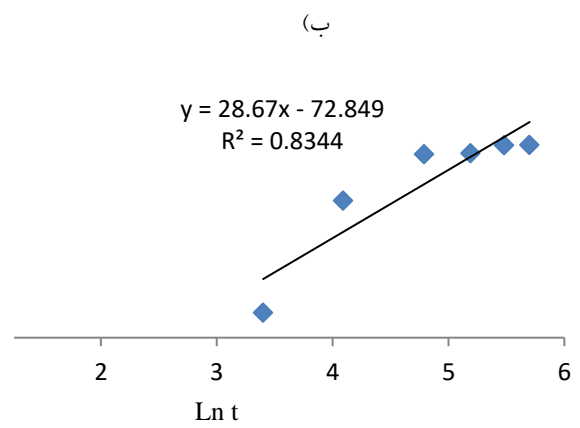
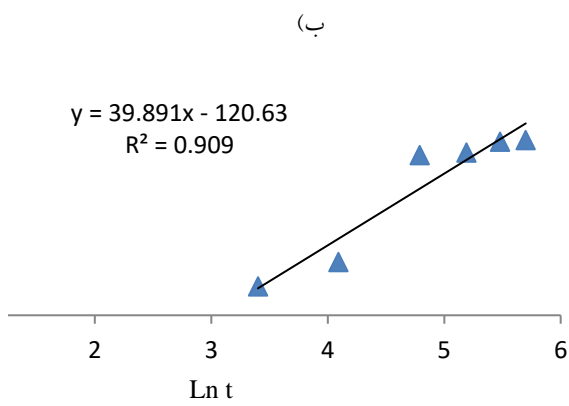
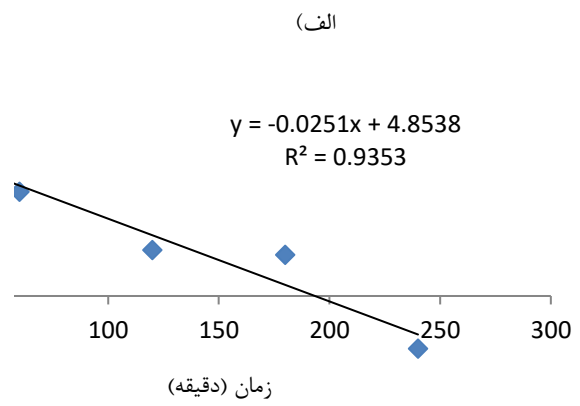
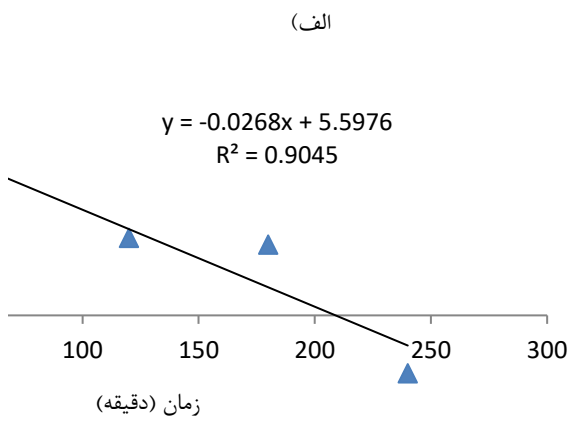
۳-۷- مطالعه و بررسی ایزوترم های تعادلی

آزمایش های ترمودینامیکی جذب آلاینده های فلزی سرب و پالادیم انجام شد و منحنی ایزوترم لانگمویر^{۱۱}، فروندلیش^{۱۲} و تمکین^{۱۳} رسم شد (نمودارهای ۷ و ۸). مقدار ضریب همبستگی ایزوترم فروندلیش و تمکین در جاذب گرافن اکسید و گرافن اکسید مغناطیسی از بقیه مقادارها بیشتر بوده و در جذب یون های Pb^{2+} و Pd^{2+} بهتر عمل کرده است. زمانی که سطح جاذب یکنواخت باشد، رابطه لانگمویر به خوبی جوابگو است. اما در صورت ناهمگن بودن سطح، رابطه لانگمویر نمی تواند رابطه مناسبی باشد و ایزوترم جذب از رابطه فروندلیش و تمکین تبعیت می کند. فروندلیش ثابت کرد که جاذب را می توان به اجزای کوچک تری تقسیم کرد به گونه ای که هر بخش گرمای ویژه جذب خود را دارد. همچنین در رابطه تمکین می توان گفت که جذب تک مولکولی بوده و دافعه ای بین جذب شونده ها نیز وجود ندارد. این نتایج با داده های آزمایشگاهی این پژوهش نیز مطابقت دارد.

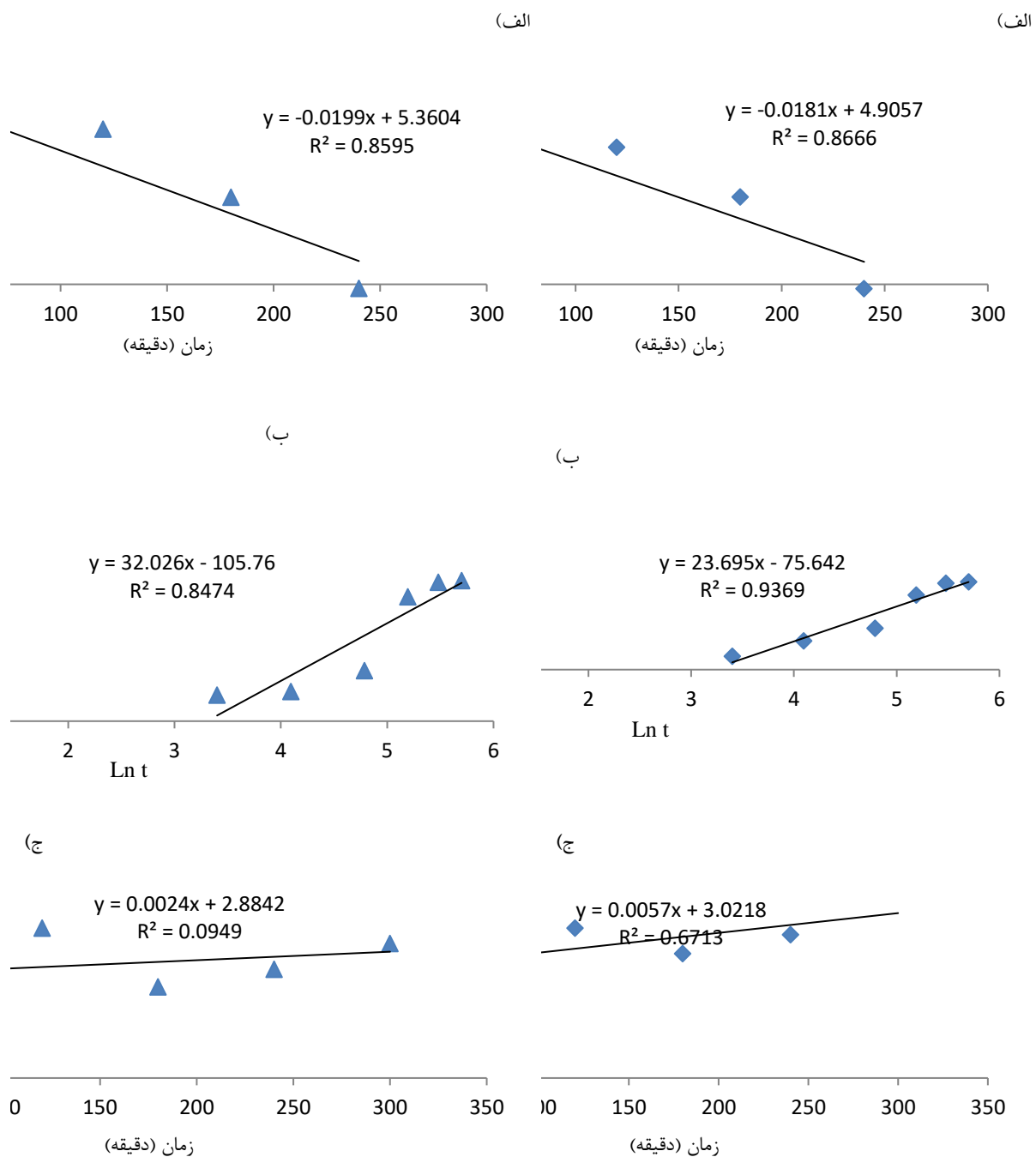
¹¹ Langmuir

¹² Freundlich

¹³ Temkin

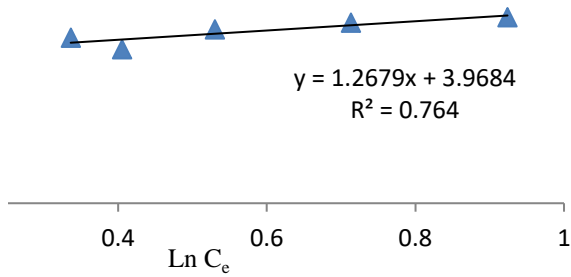


نمودار ۵ - سینتیک جذب یون Pb^{2+} با استفاده از جاذب گرافن اکسید (♦) و کامپوزیت گرافن اکسید عامل دار شده با Fe_3O_4 (▲) (الف) لاگ‌گرن، (ب) الویج، (ج) بلنچارد

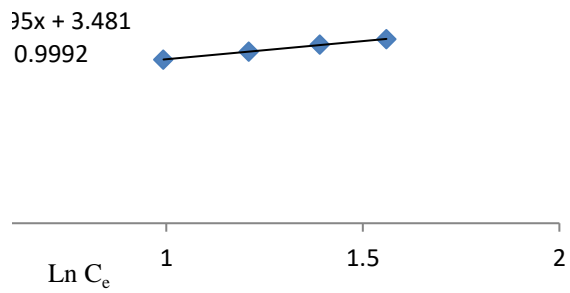


نمودار ۶ - سینتیک جذب یون Pd^{2+} با استفاده از جاذب گرافن اکسید (♦) و کامپوزیت گرافن اکسید عامل دار شده با Fe_3O_4 (▲) (الف) لاگ گرگن، (ب) الویج، (ج) بلنچارد

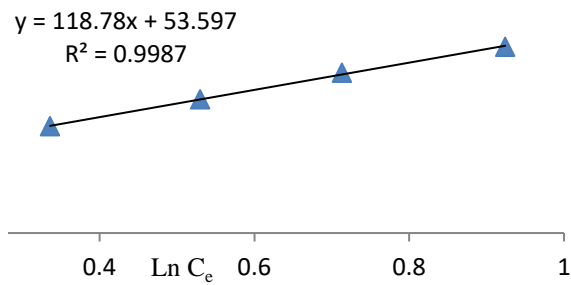
(الف)



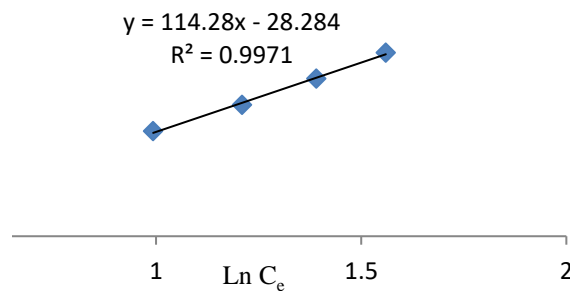
(الف)



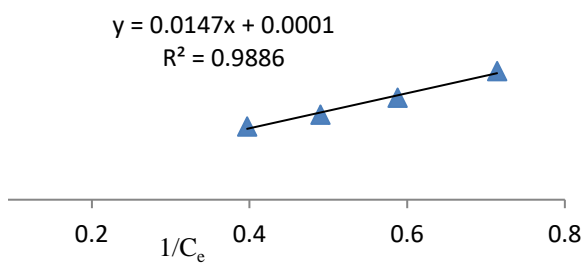
(ب)



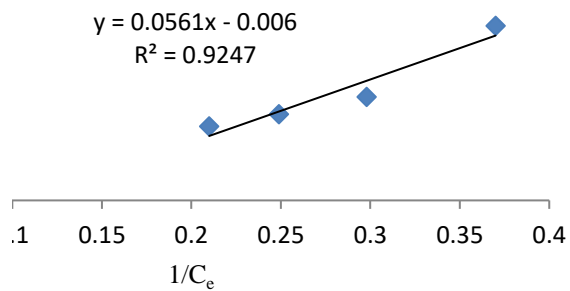
(ب)



(ج)

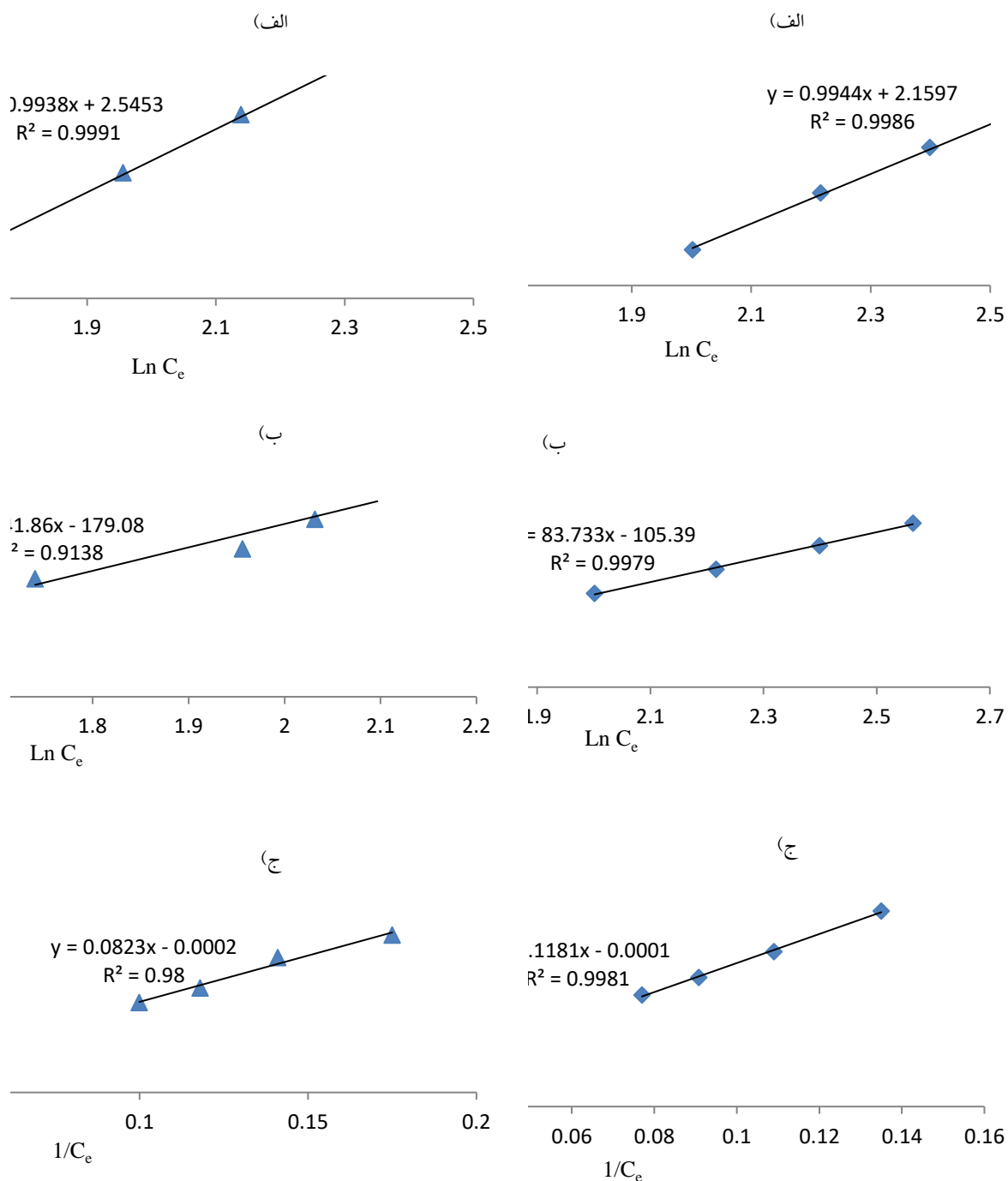


(ج)



نمودار ۷- نمودار ایزوترم جذب یون Pb^{2+} با استفاده از گرافن اکسید (♦) و کامپوزیت گرافن اکسید عامل دار شده با Fe_3O_4 (▲) (الف) فروندلیش،

(ب) تمکین، (ج) لانگمویر



نمودار ۸- نمودار ایزوترم جذب یون Pd^{2+} با استفاده از گرافن اکسید (◆) و کامپوزیت گرافن اکسید عامل دار شده با Fe_3O_4 (▲) (الف) فروندلش،

(ب) تمکین، (ج) لانگمویر

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق روش تهیه گرافن اکسید اصلاح شد. سپس گرافن اکسید با ذرات Fe_3O_4 عامل دار شد. با استفاده از طیف سنجی FT-IR گروه‌های عاملی گرافن اکسید و پیوند آهن- اکسیژن در کامپوزیت گرافن اکسید عامل دار شده با Fe_3O_4 اثبات شد. الگوی پراش پرتو ایکس گرافن اکسید و کامپوزیت تهیه شده با الگوی پراش پرتو ایکس استاندارد یکسان است. پارامترهای موثر در جذب یون‌های Pb^{2+} و Pd^{2+} با استفاده از گرافن اکسید و گرافن اکسید عامل دار شده با Fe_3O_4 بررسی شد. pH در گستره ۲ تا ۸، زمان جذب در گستره ۳۰ تا ۳۰۰ دقیقه، مقدار جاذب در گستره ۰/۰۰۱ تا ۰/۰۳ گرم و غلظت آلاینده در مقدارهای ۱۰ تا ۳۵ ppm تغییر داده شد. مقدار جذب سرب در شرایط بهینه با استفاده از گرافن اکسید و یا کامپوزیت گرافن اکسید عامل دار شده با Fe_3O_4 به ترتیب ۸۶/۵ و ۹۳٪ به دست آمد. میزان جذب پالادیم با استفاده از این جاذب‌ها به ترتیب ۶۳ و ۷۸٪ تعیین شد. میزان جذب Pd^{2+} و Pb^{2+} پس از چهار بار استفاده از جاذب به ترتیب به ۷۶ و ۶۵٪ رسید. همچنین شستشوی جاذب در ۲۵ میلی لیتر هیدروکلریک اسید یک مولار منجر به بازیابی ۸۳٪ سرب و ۶۵٪ پالادیم شد. داده‌های آزمایشگاهی با استفاده از جاذب‌های گرافن اکسید و کامپوزیت گرافن اکسید عامل دار شده با Fe_3O_4 به ترتیب با ایزوترم فروندلیش و تمکین تطابق بهتری دارند. بهترین مدل سینتیکی جذب نیز مدل سینتیکی لاگرگرن و الوویچ است.

۵- مراجع

- [1] M. Jaishankar, T. Tseten, N. Anbalagan, B. B. Mathew and K. N. Beeregowda, *Interdiscip Toxicol.* **7** (2014) 60.
- [2] S. Sharma, S. Rana, A. Thakkar, A. Baldi, R. S. R. Murthy and R. K. Sharma, *Journal of Heavy Metal Toxicity and Diseases* **1** (2016) 1.
- [3] M. Abdel Salam, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **10** (2013) 677.
- [4] R. Gong, Y. Ding, H. Liu, Q. Chen and Z. Liu, *Chemosphere* **58** (2005) 125.
- [5] V. K. Gupta and A. Rastogi, *J. Hazard. Mat.* **152** (2008) 407.
- [6] H. Mohammed, B. Gutti and B. K. Highina, *International Journal of Environment* **5** (2016) 104.
- [7] I. Gehrke, A. Geiser and A. Somborn-Schulz, *Nanotechnol. Sci. Appl.* **8** (2015) 1.
- [8] S. Singh, K. C. Barick and D. Bahadur, *J. Hazard. Mat.* **192** (2011) 1539.
- [9] Y. Xu, C. Li, X. Zhu, W. E. Huang and D. Zhang, *Environmental Engineering and Management Journal* **8** (2014) 2023.
- [10] H-P. Cong, J-J. He, Y. Lu and S-H. Yu, *Small* **6** (2010) 169.
- [11] G. Li, Z. Zhao, J. Liu and G. Jiang, *J. Hazard. Mat.* **192** (2011) 277.
- [12] J-F. Liu, Z-S. Zhao and G-B. Jiang, *Environ. Sci. Technol.* **42** (2008) 6949.
- [13] J. Wang, S. Zheng, Y. Shao, J. Liu, Z. Xu and D. Zhu, *J. Colloid and Interface Science* **349** (2010) 293.

- [14] X. Xin, Q. Wei, J. Yang, L. Yan, R. Feng, G. Chen, B. Du and H. Li, *Chemical Engineering Journal* **184** (2012) 132.
- [15] W. Yantasee, C. L. Warner, T. Sangvanich, R. S. Addleman, T. G. Carter, R. J. Wiacek, G. E. Fryxell, C. Timchalk and M. G. Warner, *Environ. Sci. Technol.* **41** (2007) 5114.
- [16] W. Zhang, X. Shi, Y. Zhang, W. Gu, B. Li and Y. Xian, *J. Material Chemistry A* **1** (2013) 1745.
- [17] S. Zhang, Y. Zhang, J. Liu, Q. Xu, H. Xiao, X. Wang, H. Xu and J. Zhou, *Chemical Engineering Journal* **226** (2013) 30.
- [18] L. Cui, Y. Wang, L. Gao, L. Hu, L. Yan, Q. Wei and B. Du, *Chemical Engineering Journal* **281** (2015) 1.
- [19] L. Fan, C. Luo, M. Sun, X. Li and H. Qiu, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **103** (2013) 523.
- [20] X. Guo, B. Du, Q. Wei, J. Yang, L. Hu, L. Yan and W. Xu, *J. Hazard. Mat.* **278** (2014) 211.
- [21] X-J. Hu, Y-G. Liu, H. Wang, A-W. Chen, G-M. Zeng, S-M. Liu and Y. M. Guo, *Separation and Purification Technology* **108** (2013) 189.
- [22] J. Shen, Y. Hu, M. Shi, N. Li, H. Hongwei Ma and M. Ye, *J. Physic. Chem. C* **114** (2010) 1498.
- [23] J. H. Yang, B. Ramaraj and K. R. Yoon, *J. Alloys and Compounds* **583** (2014) 128.
- [24] X. Yang, X. Zhang, Y. Ma, Y. Huang, Y. Wang and Y. Chen, *J. Mater. Chem.* **19** (2009) 2710.
- [25] A. I. A. Sherlala, A. A. A. Raman, M. M. Bello and A. Asghar, *Chemosphere* **193** (2018) 1004.
- [26] L. P. Lingamdinne, I. S. Kim, J. H. Ha, Y.-Y. Chang, J. R. Koduru and J. K. Yang, *Metals* **7** (2017) 225.
- [27] Y. X. Ma, W. J. Shao, P. S. Jin, Y. L. Kou and X. Li, *Polymer Composites* (2018) doi.org/10.1002/pc.25122.
- [28] N. Zolfaghari, R. M. A. Tehrani and F. Hooshyar, *Journal of water and Wastewater* **29** (2018) 81.
- [29] G. Ghanizadeh, A. Azari, H. Akbari and R. R Kalantary, *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences* **25** (2015) 49.
- [30] A. Azari, M. Salari, M. H. Dehghani, M. Alimohammadi, H. Ghaffari, K. Sharafi, N. Shariatifar and M. Baziar, *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences* **26** (2017) 265.
- [31] N. Danesh, A. Marjani, M. Ghorbani and M. Hosseini, *Journal of Environmental Health Engineering* **5** (2017) 1.
- [32] A. Naghizadeh and F. Momeni, *Journal of Birjand University of Medical Sciences* **22** (2015) 27.
- [33] A. Khaligh, H. Z. Mousavi and A. Rashidi, *J. of Applied Chemistry* **11** (2016) 49, in Persian.
- [34] Y. Zhan, F. Meng, X. Yang, R. Zhao and X. Liu, *Materials Science and Engineering B* **176** (2011) 1333.
- [35] C. Hontoria-Lucas, A. López-Peinado, J. López-González and R. Martin-Aranda, *Carbon* **33** (1995) 1585.
- [36] S. Sheshmani and M. Arab Fashapoyeh, *Acta Chim. Slov.* **60** (2013) 813.

[37] G. Wang, X. Shen, B. Wang, J. Yao and J. Park, *Carbon* **47** (2009) I 359.

[38] M. Wojtoniszak and E. Mijowska, *J. Nanopart. Res.* **14** (2012) 1248.

