

## ساخت نانوکامپوزیت گرافن اصلاح شده‌ی روی - اکسید و کاربرد آن برای حذف فلزهای سنگین از محلول‌های آبی

سوده السادات سجادی\*

پژوهشکده‌ی مواد و سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران - ایران

مقاله‌ی پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۹۷/۷/۱۹ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۷/۱۱/۱۷

**چکیده:** فلزهای سنگین از جمله‌ی آلاینده‌های زیست‌محیطی هستند که مواجهه‌ی انسان با بعضی از آن‌ها می‌تواند مسمومیت‌های مزمن و بعضاً حاد ایجاد نمایند. هدف این پژوهش، ساخت جاذبی مناسب برای جذب فلزهای سنگین از پساب‌های صنعتی با استفاده از نانو فن‌آوری است. ابتدا نانوکامپوزیت گرافن اصلاح شده/ روی اکسید ساخته شد. سپس قدرت جذب آن برای جذب فلزهای سنگین با قدرت جذب نانوذرات روی اکسید و گرافن اصلاح شده مقایسه و مشخص شد که قدرت جذب نانوکامپوزیت گرافن اصلاح شده/ روی اکسید بیش‌تر از نانوذرات و گرافن اصلاح شده، هر کدام به تنهایی است. در ادامه، اثر پارامترهای مؤثر بر جذب بررسی و مقادیر بهینه‌ی آن‌ها: زمان ۳۰ دقیقه، دما ۲۵ درجه‌ی سلیسیوس، pH ۶ و مقدار جاذب ۰/۰۳ گرم بر لیتر تعیین شد. داده‌های حاصل از بررسی هم‌دما و سینتیک جذب برای این جاذب به ترتیب با مدل لانگمویر و سینتیک شبه مرتبه‌ی دوم مطابقت داشت. براساس مطالعه‌های ترمودینامیکی فرایند جذب گرمازا و خودبه‌خودی است.

**کلیدواژه‌ها:** نانوکامپوزیت، گرافن اصلاح شده، روی اکسید، فلزهای سنگین

## Synthesis of modified graphene/ZnO nanocomposite and its application for removal of the heavy metal ions from aqueous solutions

S.S. Sadjadi\*

Materials and Nuclear Fuel Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOL, P.O.Box: 11365-8486, Tehran - Iran

**Abstract:** The existence of heavy metals in nature is one of the pressing concerns because of their toxicity and threat to human life. The aim of this study is the preparation of suitable adsorbent for heavy metal adsorption from the waste water using nanotechnology. In this work, modified graphene/ZnO (MG/ZnO) nanocomposite was first synthesized. The as-prepared composite was then used as an adsorbent for heavy metal removal, and its adsorption efficiency was compared with the modified graphene and ZnO nanoparticles. Adsorption efficiency of the modified graphene/ZnO was found higher than modified graphene and ZnO nanoparticles. The influence of the effective parameters on the adsorption process was studied and optimized. The obtained optimum conditions were: time = 30 min, an adsorbent dosage of 0.03 g/L, pH of 6, and T = 25°C. The experimental data were best described by the pseudo-second-order kinetic and Langmuir isotherm models. The obtained thermodynamic parameters indicate that the adsorption process was exothermic and spontaneous.

**Keywords:** Nanocomposite, Modified graphene, ZnO, Heavy metals

## ۱. مقدمه

را افزایش داد. از مطالعه‌های جذبی که با استفاده از این دو روش انجام شده‌اند می‌توان به عنوان نمونه به گرافن اصلاح شده با پلی‌آنیلین به عنوان جاذب برای حذف یون جیوه (II) اشاره کرد [۷]. گرافن با گروه‌های کی‌لیت‌ساز EDTA برای حذف یون سرب به کار رفته است [۸]. کامپوزیت پلی‌پیرول/گرافن توانایی جذب انتخابی یون جیوه‌ی دوظرفیتی از محلول حاوی یون‌های دوظرفیتی جیوه، مس، کادمیم، سرب و روی را دارد [۹] و نانوکامپوزیت مغناطیسی  $GO/Fe_3O_4$  از ظرفیت جذب بالایی برای آرسنیک برخوردار است [۱۰]. در این پژوهش به منظور ساخت جاذب کارآمد برای حذف فلزهای سنگین از هر دو روش اصلاح کردن سطح گرافن و استفاده از نانوذرات به منظور افزایش کارایی جذب استفاده شده است. برای این منظور ابتدا نانوذرات روی اکسید (ZnO) ساخته شد. سپس اصلاح شیمیایی گرافن ساخته شده با ایجاد گروه‌های عاملی مطابق با شکل ۱ انجام شد. در مرحله‌ی بعد نانوکامپوزیت گرافن اصلاح شده/ نانوذرات روی اکسید (MG/ZnO) تهیه شد. کارایی این ماده به عنوان جاذب برای حذف فلزهای سنگین بررسی و برای یون فلزی با بیش‌ترین میزان جذب، پارامترهای مؤثر بر فرایند جذب بهینه شد.

## ۲. بخش تجربی

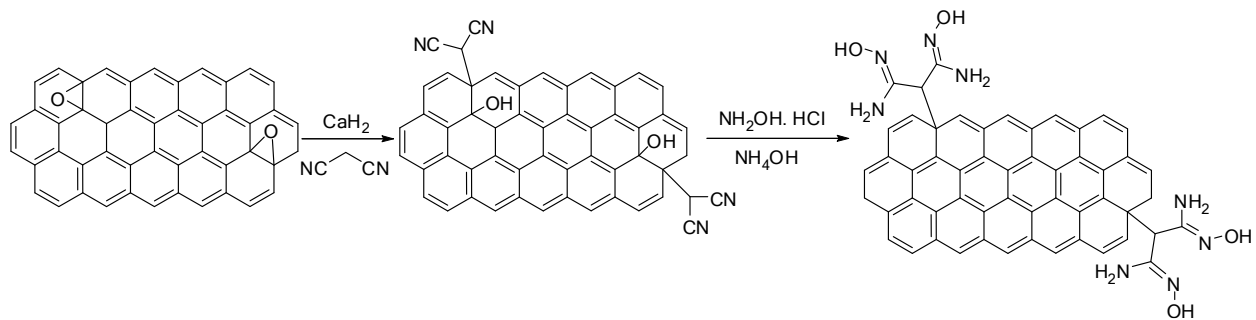
## ۱.۲ مواد و دستگاه‌وری

کلیدیه‌ی مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش دارای خلوص تجزیه‌ای بوده و از شرکت سیگماآلدردیج یا مرک تهیه شدند. برای تعیین غلظت یون‌های فلزی از دستگاه طیف‌سنج پلاسمای جفت‌شده‌ی القایی (ICP) مدل ۵۵۰۰ شرکت پرکین‌لمر استفاده شد. ساختار پودر تشکیل شده با طیف‌سنج پراش پرتو ایکس، (XRD) شرکت فیلیپس مدل PW ۱۸۰۰ و اندازه‌ی ذرات و شکل آن‌ها با دستگاه میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) شرکت زایس مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. طیف ارتعاشی نمونه‌ها توسط دستگاه زیرقرمز- تبدیل فوریه (FT-IR) بروکر مدل وکتور-۲۲ گرفته شد. pH نمونه‌های مختلف با دستگاه pHسنج اسکات مدل CG-۸۴۱ اندازه‌گیری و از دستگاه سانتیفریوژ سیگما-آلدردیج مدل RZR-۲۰۲۰ برای جداسازی ذرات جامد از محلول استفاده شد. برای پراکنده کردن نانو ذرات در حلال آلی از دستگاه فراآوایی وایسد مدل WUC-A۰۳H و برای هم‌زدن سیستم حاوی جاذب و محلول یون‌های فلزی، تکانه‌ی حمام‌دار شرکت اینفورس ا. جی. مدل CH-۴۳۱۱ استفاده شد.

پساب‌های صنعتی که توسط صنایع و فرایندهای مختلف از جمله فراوری مواد معدنی تولید می‌شوند و پسماندهای پرتوزای ناشی از بهره‌برداری از رآکتورهای هسته‌ای و تأسیسات بازفراوری اغلب حاوی فلزهای سنگین و رادیوایزوتوپ‌های گوناگون هستند. فلزهای سنگین یکی از آلاینده‌های پایدار و غیرقابل تجزیه‌ی زیست‌شناختی هستند که می‌توانند در محیط زیست با ورود به آب و خاک، جذب گیاهان شده و با ورود به زنجیره‌ی غذایی انسان، باعث بروز مسمومیت‌های مزمن و خطرناک شوند. به عنوان مثال، سرب که یکی از عناصر حاصل از واپاشی  $^{238}U$  است یکی از چهار فلزی است که بیش‌ترین عارضه‌ها را بر روی سلامتی انسان دارد. اختلال زیست‌ساخت هموگلوبین و کم‌خونی، افزایش فشار خون، آسیب به کلیه، اختلال سیستم عصبی، آسیب به مغز، کاهش قدرت یادگیری و اختلال‌های رفتاری در کودکان از عوارض منفی افزایش غلظت سرب در بدن است [۱].

در سال‌های اخیر حذف فلزهای سنگین از فاضلاب‌های صنعتی به‌طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته است. از جمله‌ی روش‌هایی که به منظور حذف فلزهای سنگین از محیط‌های آبی صورت می‌گیرد می‌توان به فرایندهای رسوب‌گذاری شیمیایی، تبادل یون، الکترودیالیز، اسمز معکوس، جذب سطحی اشاره کرد. از مزیت‌های روش جذب سطحی می‌توان به حذف سریع، بادوام بودن جاذب‌ها و مقرون به صرفه بودن اشاره کرد. به‌علاوه مخلوط‌های فلزی غلیظ که از آزادسازی ذرات فلزی از جاذب‌های مربوطه حاصل می‌شوند، قابل استفاده بوده و جاذب‌ها نیز قابل بازیابی<sup>۱</sup> هستند [۲-۴].

گرافن (GO) به واسطه‌ی ظرفیت جذب و سطح ویژه‌ی بالایی که دارد جاذب مناسبی برای حذف فلزهای سنگین به شمار می‌رود. گرافن یک ورق مسطح دوبعدی است که از اتم‌های کربنی تشکیل شده است که در یک شبکه‌ی بلوری لانه-زنبوری جای گرفته‌اند [۵] و دارای ساختار متخلخل با پایداری شیمیایی بالا است [۶]. دو راهکار برای افزایش کارایی جذب گرافن توسط پژوهش‌گران به کار گرفته شده است که شامل اصلاح کردن گرافن و ساخت نانوکامپوزیت‌های گرافن/ نانوذرات است. با اصلاح کردن شیمیایی گرافن می‌توان مانع از تراکم و چسبیدن صفحه‌های گرافن به یک‌دیگر شد و به‌علاوه با ایجاد گروه‌های عاملی مختلف که قابلیت ایجاد کی‌لیت با یون‌های فلزی را داشته باشند می‌توان ظرفیت جذب



شکل ۱. مرحله‌های اصلاح کردن سطح گرافن.

## ۲.۲ روش‌ها

### ۱.۲.۲ ساخت نانوذرات روی اکسید و اصلاح آن

(مخلوط ۱). در یک بشر، ۷۰ میلی‌گرم کلسیم هیدرید به ۲۰ میلی‌لیتر تتراهیدروفوران که در ظرف یخ قرار داشت به آرامی اضافه شد به طوری که دما از ۵ درجه‌ی سلسیوس بالاتر نرفت. سپس ۲۰۰ میلی‌گرم مالونیتریل به این مخلوط اضافه و به مدت ۱۵ دقیقه هم زده شد (مخلوط ۲). محتویات مخلوط ۲ به صورت قطره قطره به مخلوط ۱ اضافه و سپس مخلوط حاصل به مدت ۲۴ دقیقه در دمای ۶۰ درجه‌ی سلسیوس رفلاکس شد. بعد از اتمام واکنش مخلوط در سانتریفیوژ تحت عمل جداسازی قرار گرفت و جامد حاصل با اتانول و آب شسته شده و در دمای ۵۰ درجه‌ی سلسیوس خشک شد. در مرحله‌ی دوم، ۱۲ میلی‌گرم از گرافن اکسید اصلاح شده در مرحله‌ی قبل به کمک امواج فراآوایی در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر پراکنده و به آن ۲۵ میلی‌گرم هیدروکسیل‌آمین هیدروکلرید و ۲۰۰ میکرولیتر محلول آمونیاک ۳۰ درصد اضافه شد. مخلوط به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۹۰ درجه‌ی سلسیوس رفلاکس شد. در آخر مخلوط واکنش در سانتیفیوژ مورد جداسازی قرار گرفت و جامد حاصل با آب شسته و در دمای ۵۰ درجه‌ی سلسیوس خشک شد [۱۱].

### ۲.۲.۲ ساخت نانوکامپوزیت گرافن اصلاح شده/ نانوذرات روی اکسید (MG/ZnO)

برای ساخت نانوکامپوزیت گرافن اصلاح شده/ روی اکسید ابتدا گرافن اصلاح شده در تتراهیدروفوران به کمک امواج فراآوایی به طور کاملاً یکنواخت پراکنده و نانوذرات روی اکسید با نسبت وزنی ۱:۱ به آن اضافه شد. مخلوط حاصل پس از قرارگیری به مدت یک ساعت در حمام فراآوایی، در سانتیفیوژ مورد جداسازی قرار گرفت. نانوکامپوزیت به دست آمده با آب شستشو داده شد.

برای ساخت نانوذرات روی اکسید، ۲۵ میلی‌لیتر از محلول ۰/۱ مولار روی استات چهار آبه و ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول ۰/۱ مولار تترامتیل‌آمونیم هیدروکسید (TMAH) تهیه و محلول دوم قطره قطره به محلول روی استات در دستگاه فراآوایی در دمای محیط اضافه شد. محلول ۳۰ دقیقه در دمای ۴۰ درجه‌ی سلسیوس در دستگاه فراآوایی باقی ماند و سپس در سانتیفیوژ مورد جداسازی قرار گرفت. رسوب به دست آمده (نانو ذرات روی اکسید) دو بار با اتانول شستشو داده شد و در دمای ۷۰ درجه‌ی سلسیوس به مدت دو ساعت خشک و به مدت ۴ ساعت در کوره‌ای با دمای ۴۰۰ درجه‌ی سلسیوس قرار داده شد. در مرحله‌ی بعد سطح نانوذرات روی اکسید با استفاده از سیتریک اسید اصلاح شد تا نانوذرات توانایی پراکنده شدن در حلال‌های قطبی را داشته باشند. برای این منظور، نیم گرم سیتریک اسید و یک گرم پودر نانوذره به ۵۰ میلی‌لیتر متانول اضافه شد. محلول به مدت یک ساعت در سیستم بسته، تحت رفلاکس در دمای ۵۰ درجه‌ی سلسیوس قرار گرفت. بعد از یک ساعت، محلول در سانتیفیوژ تحت عملیات جداسازی قرار گرفت و رسوب حاصل سه بار با آب شستشو داده شد. رسوب حاصل به مدت یک ساعت درون آن با دمای ۷۰ درجه‌ی سلسیوس قرار گرفت.

### ۲.۲.۲ ساخت گرافن اصلاح شده

گرافن اکسید براساس روش هامرز اصلاح شده ساخته شد [۱۱]. برای اصلاح کردن گرافن ابتدا ۴۰ میلی‌گرم گرافن اکسید و ۳۰ میلی‌لیتر تتراهیدروفوران در یک بالن وارد و مخلوط حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در حمام فراآوایی قرار داده شد تا پودر گرافن به طور کاملاً یکنواخت در حلال پراکنده شود

شکل ۳ طیف‌های تبدیل فوریه- زیرقرمز (FT-IR) گرافن اکسید (GO)، گرافن اکسید اصلاح شده با مالونیتریل (GO-CN) و گرافن اصلاح شده با هیدروکسیل‌آمین-هیدروکلرید (rGO-C=N(NH<sub>2</sub>)-OH) را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود طیف مربوط به گرافن قله‌های شاخصی را در ۱۰۶۰، ۱۶۷۸، ۱۷۱۸ و ۳۴۱۵ cm<sup>-1</sup> نشان می‌دهد که می‌توان آن‌ها را به گروه‌های عاملی به ترتیب، C=O، C=C، C-OH و C=O نسبت داد. در طیف گرافن اصلاح شده با مالونیتریل یک قله‌ی شاخص در ۲۲۱۴ cm<sup>-1</sup> مشاهده می‌شود که مربوط به ارتعاش کششی گروه عاملی نیتریل (CN) و بیان‌گر این نکته است که اتصال شیمیایی مالونیتریل بر روی صفحه‌ی گرافنی ایجاد شده است. بعد از واکنش با هیدروکسیل‌آمین هیدروکلرید، قله‌های مربوط به گروه‌های عاملی نیتریل (CN) و کربونیل (C=O) به ترتیب در ۲۲۱۴ و ۱۷۱۸ cm<sup>-1</sup> حذف شده‌اند و قله‌های جدیدی به ترتیب در ۱۶۵۶ و ۱۳۷۸ cm<sup>-1</sup> ایجاد شده است که می‌توان آن‌ها را به ترتیب به پیوند آمیدوکسیم و بسامد خمشی N-H نسبت داد. این مسأله نشان‌دهنده‌ی افزایش هسته‌دوستی هیدروکسیل‌آمین به گروه نیتریل است. به‌علاوه، ترکیب هیدروکسیل‌آمین هیدروکلرید به عنوان کاهنده‌ی مؤثر در کاهش گرافن اکسید به گرافن، شناخته شده است [۱۲]؛ حذف قله‌ی مربوط به گروه کربونیل به خوبی کاهش گرافن اکسید را تأیید می‌کند.

ریزنه‌های SEM نانوذرات روی اکسید ساخته شده (شکل ۴ الف)، نانوذرات کروی‌شکل با توزیع اندازه‌ی باریک در محدوده‌ی ۳۰ تا ۴۰ نانومتر را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۴ ب مشاهده می‌شود گرافن اصلاح شده ساختار ورقه‌ای دارد. در شکل ۴ ج ریزنگاره‌ی SEM نانوکامپوزیت گرافن اصلاح شده/ روی اکسید نشان داده شده است که در آن هر دو جزء کامپوزیت یعنی نانوذرات روی اکسید و صفحه‌های گرافن قابل مشاهده است.

۴.۲.۲ بررسی رفتار جذبی نانوکامپوزیت MG/ZnO در فرایند جذب فلزهای سنگین

ضریب‌های تقسیم (K<sub>d</sub>) برای فلزهای سنگین مختلف در فرایند جذب با جاذب‌های نانوذرات روی اکسید، گرافن اصلاح شده و نانوکامپوزیت MG/ZnO به روش ناپیوسته تعیین شد. بدین منظور ۱۰ میلی‌لیتر از محلول ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر یون فلزی مورد نظر با ۰.۳ گرم جاذب در درون تکاننده در دمای ۲۵ درجه‌ی سلسیوس به مدت یک ساعت قرار داده شد. سپس جاذب با استفاده از سانترفوژ جدا شده و غلظت یون فلزی در محلول، با استفاده از تکنیک پلاسما‌ی جفت شده‌ی القایی (ICP) تعیین شد. مقدارهای K<sub>d</sub> یون‌های فلزی مختلف چنین محاسبه شد

$$K_d = \left[ \frac{C_i - C_f}{C_f} \right] \frac{V}{M} \quad (1)$$

که در آن C<sub>f</sub> و C<sub>i</sub> به ترتیب، غلظت اولیه و غلظت تعادلی یون فلزی در محلول؛ V حجم محلول برحسب میلی‌لیتر و M جرم جاذب برحسب گرم است.

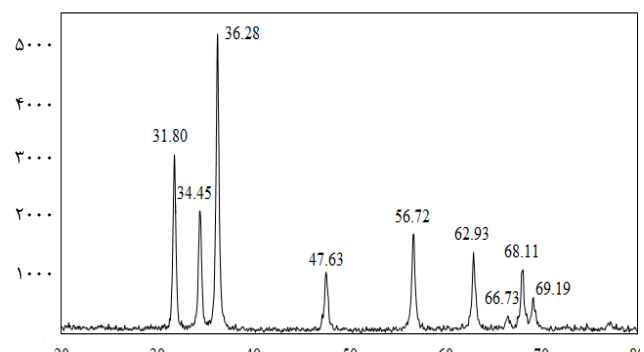
درصد حذف یون فلزی نیز چنین محاسبه شد.

$$R\% = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

### ۳. یافته‌ها و بحث

۱.۳ مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت MG/ZnO ساخته شده

الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات روی اکسید در شکل ۲ نشان داده شده است. تمام قله‌ها مربوط به روی اکسید در فاز شش‌وجهی است که به خوبی با داده‌های استاندارد (کارت JCPDS با شماره‌ی ۰۰۱-۱۱۳۶) مطابقت دارد.



شکل ۲. الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات روی اکسید.

۲.۳ اثر متغیرهای فرایندی بر میزان حذف یون‌های فلزی توسط

جاذب نانوکامپوزیت **MG/ZnO**

۱.۲.۳ نوع جاذب

ضریب‌های تقسیم ( $K_d$ ) و درصد حذف ( $R\%$ ) یون‌های فلزی  $La(II)$ ,  $Ba(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Sr(II)$ ,  $Pb(II)$ ,  $Co(II)$ ,  $Cd(II)$  در محیط نیترات و  $Y(III)$  و  $Mo(V)$  در محیط کلرید با سه جاذب نانوذرات روی اکسید، گرافن اصلاح شده و نانوکامپوزیت گرافن اصلاح شده/ روی اکسید در روش ناپیوسته تعیین شد (جدول ۱). همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، از بین سه جاذب مطالعه شده، نانوکامپوزیت  $MG/ZnO$  نسبت به دو جاذب دیگر بازده حذف بیشتری برای تمام یون‌های فلزی دارد. هم‌چنین ملاحظه می‌شود که میزان حذف یون  $Pb$ ، به طور چشمگیری بیش‌تر از سایر یون‌های فلزی است. بنابراین، در آزمایش‌های بعدی، اثر پارامترهای دما، زمان، غلظت،  $pH$  و مقدار جاذب بر روی یون‌های فلزی سرب ( $II$ ) مورد بررسی قرار گرفت.

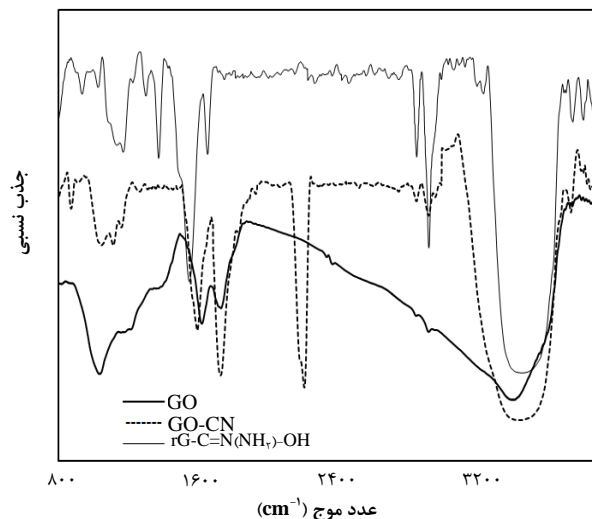
۲.۲.۳ اثر مقدار جاذب

محلول‌های  $50\text{ mg L}^{-1}$  سرب با  $pH$  ۶ به مدت ۳۰ دقیقه تحت هم‌زنی با تندی ثابت ۲۵۰ دور در دقیقه، در دمای محیط با مقادیر متفاوت جاذب از  $0.005\text{ g L}^{-1}$  تا  $0.32\text{ g L}^{-1}$  در تماس قرار داده شد. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود مقدار بهینه‌ی جاذب برای حذف سرب  $0.3\text{ g L}^{-1}$  است. با افزایش مقدار جاذب تعداد جای‌گاه‌های قابل دسترس بر روی جاذب افزایش می‌یابد و این موجب بهبود بازده فرایند حذف یون فلزی از محلول می‌شود. البته افزایش بیش‌تر مقدار جاذب تأثیر چندانی بر روی بازده حذف ندارد.

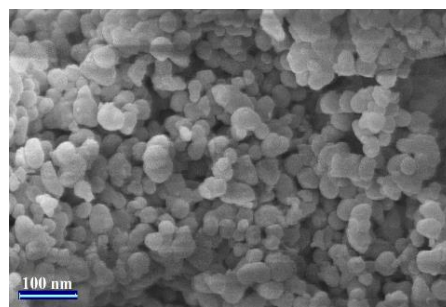
جدول ۱. مقدارهای  $K_d$  و  $R\%$  یون‌های فلزی مختلف با انواع جاذب‌ها\*

نانوکامپوزیت $MG/ZnO$		گرافن اصلاح شده		نانوذرات روی اکسید		یون‌های فلزی
$R\%$	$K_d$	$R\%$	$K_d$	$R\%$	$K_d$	
۷۲.۰۴	۲۷۳.۸۸	۵۱.۰۴	۱۷۸.۳۸	۳۸.۰۲	۶۱.۱۸	$Sr(II)$
۸۶.۳۵	۴۱۷.۲۱	۷۰.۲۶	۳۱۷.۲۱	۴۶.۳۵	۷۳.۳۱	$Cu(II)$
۹۹.۷۰	۱۱۲۰.۸۳۳	۸۴.۵۱	۲۷۰.۷۲۷	۷۵.۵۱	۱۰۳۴.۲۷	$Pb(II)$
۸۵.۸۶	۶۵۷.۲۳	۸۳.۵۹	۵۱۸.۶۷	۷۳.۵۹	۴۲۰.۱۸	$Ba(II)$
۸۷.۴۱	۷۷۰.۶۵	۸۴.۷۹	۵۲۵.۲۴	۶۴.۸۹	۳۲۵.۲۴	$La(II)$
۹۱.۷۱	۱۴۴۱.۴۲	۷۶.۰۳	۸۸۰.۷۸	۶۶.۱۳	۶۳۰.۸۶	$Mo(II)$
۶۰.۲۱	۱۷۸.۹۴	۴۵.۲۸	۷۸.۹۴	۳۰.۲۲	۴۵.۷۶	$Co(II)$
۸۵.۵۲	۵۵۹.۵۵	۶۵.۸۲	۴۳۹.۵۵	۵۷.۲۴	۱۴۳.۷۴	$Cd(II)$
۸۵.۱۶	۵۳۴.۵۲	۶۷.۴۷	۲۵۹.۳۲	۴۴.۱۷	۱۸۵.۳۲	$Y(II)$
۷۶.۳۵	۳۳۵.۱۵	۵۵.۳۴	۱۲۱.۳۳	۳۵.۸۴	۹۲.۳۳	$Ni(II)$

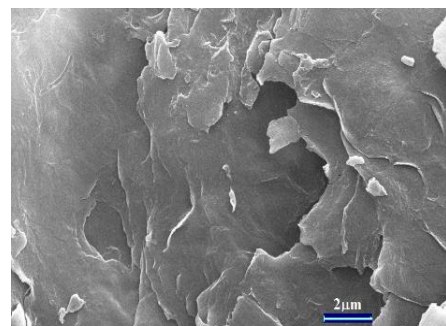
\*:  $pH$  برابر با ۶ در مدت ۳۰ دقیقه با تندی هم‌زن  $250\text{ rpm}$  و مقدار جاذب  $0.3\text{ گرم}$ .



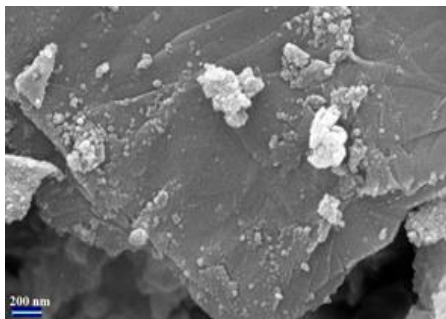
شکل ۳. طیف‌های تبدیل فوریه- زیرقرمز الف) گرافن اکسید، ب) گرافن اکسید اصلاح شده با مالونیتریل (GO-CN) و ج) گرافن اصلاح شده با هیدروکسیل آمین هیدروکلرید.



الف)

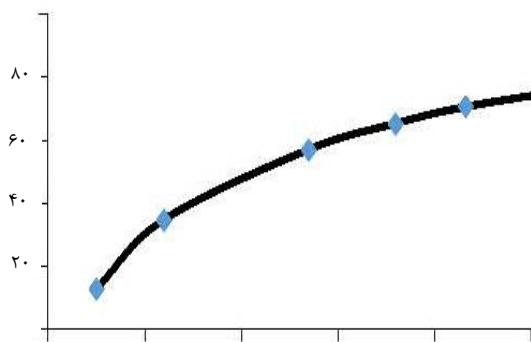


ب)

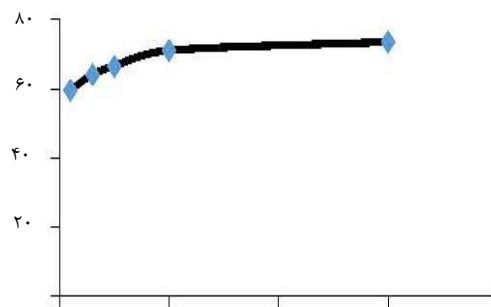


ج)

شکل ۴. ریزنگاره‌های SEM نانوذرات الف) روی اکسید، ب) گرافن اصلاح شده، ج) نانوکامپوزیت  $MG/ZnO$ .



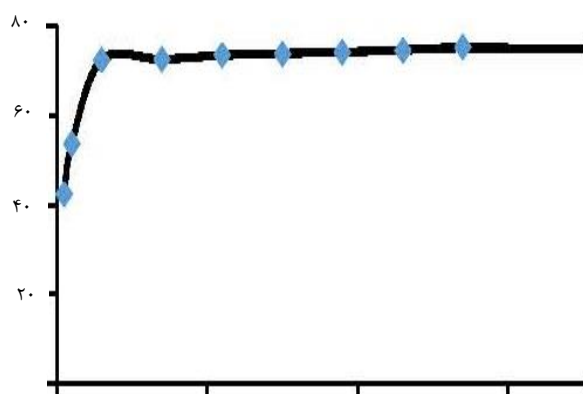
شکل ۶. تأثیر pH بر میزان حذف سرب توسط جاذب MG/ZnO. [زمان ماند ۱۰ دقیقه، تندی هم‌زنی ۲۵۰ دور در دقیقه، مقدار جاذب  $0.3 \text{ g L}^{-1}$ ].



شکل ۵. تأثیر مقدار جاذب MG/ZnO بر میزان حذف سرب.

### ۳.۲.۲ اثر pH بر حذف یون‌های سرب (II)

اتصال یون‌های فلزی به گروه‌های سطحی به شدت به pH وابسته است. بنابراین، محیط پارامتر بسیار مهمی در فرایند حذف یون‌های سرب (II) است. نتایج بررسی اثر تغییر pH محلول بر ظرفیت جذب جاذب برای حذف یون‌های سرب (II) و بازده جذب در شکل ۶ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۶ در pHهای اسیدی، بار سطحی جاذب مثبت است که موجب دفع یون‌های فلزی خواهد شد. همچنین رقابتی بین یون‌های  $\text{H}^+$  موجود در محیط و یون‌های فلزی برای جذب شدن بر روی جاذب وجود دارد که باعث کاهش جذب یون فلزی می‌شود. در نانوکامپوزیت MG/ZnO گروه‌های هیدروکسیل موجود در سطح نانوذرات و گروه‌های عاملی سطح گرافن اصلاح شده امکان جذب یون‌های فلزی را فراهم می‌آورند. در pHهای بازی این گروه‌های عاملی پروتون از دست می‌دهند و برهم‌کنش قوی‌تری میان آن‌ها و یون‌های سرب وجود دارد. بنابراین با افزایش pH محلول ظرفیت جذب نانوکامپوزیت افزایش می‌یابد و بیش‌ترین میزان جذب در  $\text{pH} \geq 6$  است. با افزایش بیش‌تر pH، به دلیل تشکیل رسوب سرب هیدروکسید میزان جذب کاهش می‌یابد.



شکل ۷. تأثیر زمان تماس بر درصد حذف سرب (II) توسط جاذب MG/ZnO.

### ۵.۲.۳ اثر دما و پارامترهای ترمودینامیکی

پارامترهای ترمودینامیکی، منعکس‌کننده‌ی امکان‌پذیری و خودبه‌خودی بودن فرایندها، گرماگیر یا گرمازا بودن واکنش جذب است. در بررسی ترمودینامیکی فرایند از رابطه‌های زیر استفاده شد [۱۳]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln b \quad (3)$$

که در آن  $R$  ثابت جهانی گازها ( $8.314 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )،  $T$  دمای مطلق (K) و  $b$  ثابت تعادل فرایند است. مقدار  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  که به ترتیب تغییرات آنتالپی و آنتروپی استاندارد است را می‌توان براساس معادله‌ی وانت هوف و با رسم نمودار  $\ln b$  برحسب  $1/T$  به‌دست آورد [۱۴].

$$\ln b = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (4)$$

### ۴.۲.۳ اثر زمان تماس

نتایج بررسی اثر زمان تماس بر درصد حذف یون‌های سرب (II) توسط جاذب MG/ZnO در شکل ۷ نشان داده شده است. درصد حذف یون‌های سرب (II) در ۳۰ دقیقه‌ی اول تماس با جاذب بیش‌ترین مقدار را دارد. در ابتدا، با افزایش زمان تماس، درصد جذب افزایش می‌یابد و با اشغال تمامی جای‌گاه‌های فعال روی جاذب، فرایند جذب نهایتاً به تعادل می‌رسد و پس از آن درصد جذب با زمان، دیگر تغییر چندانی نمی‌نماید.

۷.۲.۳ همدمای جذب

همدماهای تعادلی جذب اهمیت اساسی در طراحی سیستم جذب و برآورد ظرفیت جذب دارند. این همدماهای ویژگی‌های سطحی جاذب‌ها را توصیف می‌کنند. داده‌های آزمایش با سه همدمای لانگمویر (جذب به صورت تک‌لایه) و فروندلیچ (جذب چندلایه) و تمکین (در این مدل فرض بر این است که گرمای جذب همگی مولکول‌ها در یک لایه به‌طور خطی با افزایش پوشش کاهش می‌یابد) برازش شد (جدول ۴).

مطابق با داده‌های ارائه شده در جدول ۴، ضریب همبستگی با مدل لانگمویر بالاتر از ضریب‌های همبستگی با دو مدل دیگر است که نشان‌دهنده تطابق بیشتر داده‌ها با مدل لانگمویر و جذب تک‌لایه است.

جدول ۲. پارامترهای ترمودینامیکی فرایند جذب یون‌های سرب توسط جاذب نانوکامپوزیت MG/ZnO

دما (K)	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
۲۹۸	-۱۹٫۹۸		
۳۰۸	-۲۰٫۲۶	۰٫۰۲۸	-۱۱٫۶۴
۳۱۸	-۲۰٫۵۴		
۳۳۳	-۲۰٫۹۶		

با توجه به نتایج به‌دست آمده در گستره‌ی دمایی ۲۵ تا ۶۰ درجه‌ی سلسیوس (جدول ۲) و منفی بودن  $\Delta G^\circ$  برای فرایند جذب یون‌های سرب، واضح است که فرایند جذب توسط جاذب MG/ZnO خودبه‌خودی است. هم‌چنین منفی بودن انتالپی گویای این مطلب است که واکنش جذب بر روی این جاذب گرمازا است.

۶.۲.۳ سنتتیک جذب

یکی از مهم‌ترین عوامل برای طراحی سیستم جذب پیش‌بینی سرعت فرایند جذب است که توسط سینتیک سیستم کنترل می‌شود. به منظور تعیین سینتیک جذب سرب (II) توسط نانوکامپوزیت MG/ZnO، محلول حاوی سرب (II) با غلظت اولیه‌ی ۵۰ mg L<sup>-1</sup> به مدت ۵ تا ۱۶۰ دقیقه در تماس با ۰٫۰۳ g L<sup>-1</sup> جاذب در pH ۶ قرار داده شد.

داده‌های حاصل از جذب (جدول ۳) با سه مدل سنتتیکی شبه مرتبه‌ی اول، شبه مرتبه‌ی دوم و مدل الوویچ برازش شدند [۱۷-۱۵]. مقدار ضریب همبستگی (R<sup>۲</sup>) برای این سه مدل به ترتیب برابر با ۰٫۶۱، ۰٫۹۹ و ۰٫۸۶ بود. طبق نتایج به‌دست آمده، داده‌های تجربی با مدل شبه مرتبه‌ی دوم بهتر از دو مدل دیگر برازش شد.

جدول ۳. مدل‌های سینتیک جذب شبه مرتبه‌ی اول، دوم و مدل الوویچ

مقدارها	پارامترها	معادله	مدل سینتیک
$k_1 = ۰٫۰۰۹۷$ $q_e = ۳٫۵۶۱$ $R^2 = ۰٫۶۱$	$k_1$ : ثابت سرعت (min <sup>-1</sup> ) $q_e$ : ظرفیت جذب در زمان تعادل (mg g <sup>-1</sup> ) ضریب همبستگی	$\log(q_e - q_t) = -\frac{k_1 t}{2.303} + \log q_e$	شبه درجه اول
$k_2 = ۰٫۲۶۳۶$ $q_e = ۱۲٫۳۵$ $R^2 = ۰٫۹۹$	$k_2$ : ثابت سرعت (g (mg min) <sup>-1</sup> ) $q_e$ : ظرفیت جذب در زمان تعادل (mg g <sup>-1</sup> ) ضریب همبستگی	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_1 q_e} + \frac{t}{q_e}$	شبه درجه دوم
$\alpha = ۳/۱۴$	$\alpha$ : ثابت سرعت اولیه جذب (mg (g min) <sup>-1</sup> )	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$	الوویچ
$\beta = ۰٫۷۳$ $R^2 = ۰٫۸۶$	$\beta$ : ثابت واجذبی (g mg <sup>-1</sup> ) ضریب همبستگی		

جدول ۴. مدل‌های همدماهای جذب و پارامترهای محاسبه شده برای جذب سرب (II) توسط نانوکامپوزیت MG/ZnO

مقدارها	پارامترها	معادله	مدل هم‌دما
$Q^\circ = ۱۵۸٫۱۸$ $b = ۰٫۰۰۹$ $R^2 = ۰٫۹۹۳$	$q_e$ : مقدار یون فلزی در شرایط تعادل به ازای یکای جرم جاذب (mg g <sup>-1</sup> ) $C_e$ : غلظت تعادلی یون فلزی (mg L <sup>-1</sup> ) $Q^\circ$ : ظرفیت بیشینه‌ی جذب تک لایه به ازای یکای جرم جاذب (mg g <sup>-1</sup> ) $b$ : ثابت لانگمویر (L mg <sup>-1</sup> ) ضریب همبستگی	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q^\circ b} + \frac{1}{Q^\circ} C_e$	لانگمویر
$K_f = ۴٫۱۰$ $n = ۰٫۴۷۱$ $R^2 = ۰٫۹۳۳$	$K_f$ : ظرفیت جذب به ازای یکای جرم جاذب (mg <sup>1-n</sup> L <sup>n</sup> g <sup>-1</sup> ) ۱/n: شدت جذب، ثابت فروندلیچ ضریب همبستگی	$\log q_e = \log K_f + n \log C_e$	فروندلیچ
$K_T = ۰٫۱۵۷$ $b = ۷۲٫۰۰$ $R^2 = ۰٫۹۲۶$	R: ثابت گازها (۸٫۳۱۴ J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )، T: دمای مطلق (K) $K_T$ : ثابت پیوند (L g <sup>-1</sup> ) $b$ : گرمای جذب (J mol <sup>-1</sup> ) ضریب همبستگی	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e)$	تمکین

## ۴. نتیجه‌گیری

الحاق نانوذرات روی اکسید به گرافن اصلاح شده ظرفیت جذب آن را به میزان قابل‌ملاحظه‌ای بهبود بخشید. حذف یون‌های سرب (II) با این جاذب در مقایسه با سایر یون‌های فلزی از ضریب توزیع بالاتری برخوردار است. فرایند جذب سرب (II) از مدل سینتیک شبه مرتبه‌ی دو پیروی می‌کند. زمان بهینه برای به تعادل رسیدن این فرایند در حدود ۳۰ دقیقه است. با افزایش مقدار جاذب، سطح تماس ذرات با جاذب افزایش یافته و در نتیجه میزان جذب بهبود می‌یابد. با محاسبه‌ی پارامترهای ترمودینامیکی در دماهای مختلف مشخص شد که این فرایند خودبه‌خودی و گرمازا است. در این فرایند افزایش pH باعث بهبود بازده جذب می‌شود. هم‌دمای جذب سرب (II) با این جاذب با مدل لانگمویر مطابقت می‌کند.

## مراجع

1. S. Mehdizadeh, S. Sadjadi, S.J. Ahmadi, M. Outokesh, *JEHSE*, **12**, 1-7 (2014).
2. O.J. Esalah, M.E. Weber, J.H. Vera, *Can. J. Chem. Eng.*, **78**, 948-954 (2000).
3. K.V. Gupta, M. Gupta, S. Sharma, *Water. Res.*, **35**, 1125-1134 (2001).
4. K.C. Kang, S.S. Kim, J.W. Choi, S.H. Kwon, *J. Ind. Eng. Chem.*, **14**, 131-135 (2008).
5. Y. Liu, C.Y. Liu, Y. Liu, *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 5513-5518 (2011).
6. R.B.K.D. Li, *Science*, **320**, 1170-1171 (2008).
7. R. Li, L. Liu, F. Yang, *Chem. Eng. J.*, **229**, 460-468 (2013).
8. C.J. Madarang, H.Y. Kim, G. Gao, N. Wang, J. Zhu, H. Feng, M. Gorrng, M.L. Kasner, S. Hou, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **4**, 1186-1193 (2012).
9. V. Chandra, K.S. Kim, *Chem. Commun.*, **13**, 3942-3944 (2011).
10. V. Chandra, J. Park, Y. Chun, J.W. Lee, I. Hwang, K.S. Kim, *ACS Nano.*, **7**, 3979-3986 (2010).
11. L. Irannejad, S.J. Ahmadi, S. Sadjadi, M. Shamsipur, *JICS*, **15**, 111-119 (2018).
12. X. Zhou, J. Zhang, H. Wu, H. Yang, J. Zhang, S. Guo, *J. Phys. Chem. C.*, **115**, 11957-11961 (2011).
13. M.J. Jaycock, G.D. Parfitt, *Onichester Ellis Horwood Ltd*, (1981).
14. M. Ogurlu, *J. Micropor. Mesopor. Mat.*, **119**, 276-283 (2009).
15. R. Kaur, J. Singh, R. Khare, S.S. Cameotra, A. Ali, *Appl. Water. Sci.*, **3**, 207-218 (2013).
16. I.S. Johari, N.A. Yusof, M.J. Haron, S.M.M. Nor, *Polymer.*, **5**, 1056-1067 (2013).
17. A. Örnek, M. Özacar, I.A. Şengil, *Biochem. Eng. J.*, **37**, 192-200 (2007).

## COPYRIGHTS

©2021 The author(s). This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, as long as the original authors and source are cited. No permission is required from the authors or the publishers.



## استناد به این مقاله

سوده السادات سجادی (۱۳۹۸)، ساخت نانوکامپوزیت گرافن اصلاح شده‌ی روی-اکسید و کاربرد آن برای حذف فلزهای سنگین از محلول‌های آبی، ۸۸، ۸۴-۹۱

DOI: 10.24200/nst.2019.1001

Url: [https://jonsat.nstri.ir/article\\_1001.html](https://jonsat.nstri.ir/article_1001.html)