



مطالعه عملکرد گرافن اکساید عامل‌دار شده برای جذب استرانسیم از محلول‌های آبی با استفاده از روش سطح پاسخ

فرزاد وزیری علمدارلو^۱، فاضل ضحاک‌فار^{۲*}، نفیسه سالک^۲

۱. گروه آموزش فیزیک، دانشگاه فرهنگیان، صندوق پستی: ۱۴۶۶۵-۸۸۹، تهران-ایران

۲. پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۱۱۳۶۵-۸۴۸۶، تهران-ایران

*Email: Fzahakifar@aeoi.org.ir

مقاله پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۷/۱۶ تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۲/۱/۱۵

چکیده

در این تحقیق، جاذب گرافن اکساید (GO) با روش هامرز اصلاح شده تهیه گردید و با آمینومتیل فسفونیک اسید عامل‌دار شده و به کارگیری آن در جذب یون‌های استرانسیم از محلول‌های آبی در فرایند ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. مشخصه‌یابی جاذب‌ها با TEM و FT-IR انجام گرفت. تصاویر TEM گرافن اکساید عامل‌دار شده نشان داد که ورقه‌های شفاف گرافنی به صورت موج‌دار تشکیل شده‌اند. همچنین طیف FT-IR نشان داد که گرافن اکساید به خوبی با آمینومتیل فسفونیک اسید عامل‌دار شده و گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار کاهش یافته است. برهم کنش پارامترهای pH، مقدار جاذب، و دما با استفاده از طراحی آزمایش روش سطح پاسخ مورد بررسی قرار گرفته است. مدل درجه دوم به خوبی با داده‌های آزمایشگاهی مطابقت داشت. نتایج نشان داد که خطای سیستماتیک در انجام آزمایش‌ها وجود ندارد و صحت‌سنجی مدل با آزمایش‌های تصادفی نشان‌دهنده خطای کم مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل بود. داده‌های سینتیکی با سه مدل شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و دو نمایی آنالیز شد و داده‌های آزمایشگاهی تطابق بهتری با مدل شبه مرتبه دوم داشت. نتایج تحقیق نشان داد که گرافن اکساید عامل‌دار شده با آمینومتیل فسفونیک اسید قابلیت خوبی برای جذب استرانسیم از محلول‌های آبی دارد.

کلیدواژه‌ها: گرافن اکساید عامل‌دار شده، استرانسیم، روش سطح پاسخ، آمینومتیل فسفونیک اسید، محلول آبی

Study functionalized graphene oxide performance for strontium adsorption from aqueous solutions using response surface methodology

F. Vaziri Alamdarlo¹, F. Zahakifar^{*2}, N. Salek²

1. Physics Education Department, Farhangian University, P.O.Box: 14665-889, Tehran-Iran

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

Research Article

Received 8.10.2022, Accepted 4.4.2023

Abstract

In this study, graphene oxide (GO) adsorbent was prepared by modified Hummer's method and functionalized with aminomethylphosphonic acid. Its application to the adsorption of Sr ions from aqueous solutions in a batch sorption process was investigated. Adsorbents were characterized by TEM and FT-IR. The TEM images of functionalized graphene oxide showed that graphene sheets are formed in wavy sheets. The FTIR spectrum revealed that graphene oxide was highly functionalized with aminomethylphosphonic acid and oxygenated functional groups were reduced. Response surface methodology investigates pH, adsorbent dosage, and temperature parameters. The quadratic model corresponds well with the experimental data. The results illustrated that there is no systematic error in the experiments. The verification of the model with random experiments showed a low error in the values predicted by the model. The kinetic data were analyzed by Pseudo-first-order, Pseudo-second-order, and Double- exponential kinetic models, and experimental data were well modeled by the pseudo-second-order kinetic model. The research results showed that graphene oxide functionalized with aminomethylphosphonic acid has a good ability to strontium adsorption from aqueous solutions.

Keywords: Functionalized graphene oxide, Strontium, response surface methodology, Aminomethylphosphonic acid, Aqueous solution



۱. مقدمه

یکی از مهم‌ترین مسائل زیست‌محیطی دنیای امروز، آلودگی محیط زیست با فلزات سنگین سمی و خطرناک است [۱، ۲]. مقادیر ناچیز فلزات سنگین در آب نیز موجب بروز اثرات زیست‌محیطی گوناگونی می‌شود [۳-۵]. استرانسیم یکی از فلزات سنگین است که به دلیل تشابه شیمیایی با کلسیم، قادر است بر اندام‌ها و سیستم‌های بدن (به خصوص استخوان‌ها) تأثیر بگذارد. حضور استرانسیم در بدن کودکان و نوجوانان می‌تواند منجر به راشیتیزم گردد [۶، ۷]. حداکثر مقدار مجاز استرانسیم در آب شیرین، ۱/۶ میلی گرم بر لیتر گزارش شده است [۸]. از این رو، حذف استرانسیم از محلول‌های آبی به دلیل مسائل زیست‌محیطی و سلامتی انسان، امری ضروری است. یکی از منابع اصلی خطرناک این یون، تولید آن در رآکتورهای هسته‌ای است.

تاکنون روش‌های مختلفی نظیر استخراج حلالی، رسوب‌گذاری شیمیایی، فرایندهای غشایی فیلتراسیون، الکترودیالیز و الکترودیونیزاسیون، تبادل یون جهت جداسازی یون‌های استرانسیم از پساب‌ها مورد بررسی قرار گرفته است. در میان روش‌های یادشده، جذب سطحی به دلیل اقتصادی بودن، انعطاف‌پذیری و قابل احیاء بودن بیش‌تر مورد توجه واقع شده است. در فرایند جذب سطحی، بازده جذب یون‌ها، انتخاب‌پذیری، زمان تعادل و احیای دوباره جذب، به ویژگی‌های جذب وابسته است.

گرافن اکساید یک جذب است که قابلیت مطلوبی جهت حذف یون‌ها از پساب‌ها دارد [۹]. در بین روش‌های مختلف گزارش‌شده برای ساخت گرافن اکساید، روش شیمیایی به دلیل سادگی، قابلیت تکرارپذیری، قابلیت افزایش مقیاس، و بازده تولید بالا مورد توجه است [۱۰، ۱۱]. در این روش با اضافه شدن عوامل اکسیدکننده قوی به گرافیت در محیط اسیدی، گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار مانند هیدروکسیل، اپوکسی، و اسید کربوکسیلیک بر روی سطح گرافیت ایجاد می‌شوند. گروه‌های عاملی موجب افزایش فاصله بین صفحات گرافیت می‌شوند. اکسیداسیون موجب باردار شدن (بار منفی) صفحات گرافیت می‌گردد که این پدیده نیز ضمن افزایش فاصله صفحات، باعث تثبیت گرافن اکساید در محلول‌های آبی می‌شود. سایر گروه‌های عاملی را می‌توان جایگزین گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار گرافن اکساید نمود. گروه‌های آمینی آلیفاتیک و آروماتیک و اسیدهای آمینی با موفقیت بر روی گرافن اکساید نشانده شده‌اند [۱۲-۱۶]. وجود یک گروه عاملی آمینی، عامل‌دار کردن گرافن

اکساید را تسهیل می‌کند. در این پژوهش از آمینومتیل فسفونیک اسید برای این منظور استفاده شده است. جهت انجام آزمایش‌های جذب استرانسیم از روش طراحی آزمایش سطح پاسخ (RSM) استفاده شد. این روش علاوه بر کاهش تعداد آزمایش‌ها قادر است برهم‌کنش میان پارامترها را نشان داده و مدلی از پاسخ بر اساس پارامترها در محدوده آزمایشی پارامترها ارائه کند [۱۷].

هدف اصلی این پژوهش مطالعه، سنتز جاذب گرافن اکساید عامل‌دار شده با آمینومتیل فسفونیک اسید جهت حذف استرانسیم از محلول‌های آبی است. اثر پارامترهای pH، میزان جاذب، و دما با استفاده از طراحی آزمایش RSM مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین بررسی سینتیکی جذب یون در مطالعه اثر پارامترهای زمان تماس مورد مطالعه قرار گرفت.

۲. مواد و روش‌ها

۲.۱ مواد آزمایشگاهی

پتاسیم پرمنگنات، سدیم نیترات، و آمینومتیل فسفونیک اسید از شرکت Scharlou و استرانسیم نیترات، نیتریک اسید، گرافیت، سولفوریک اسید، سدیم هیدروکسید، هیدرویدیک اسید، استیک اسید، هیدروژن پراکسید و هیدروکلریک اسید از شرکت Merck تهیه گردید. همچنین محلول یون‌های استرانسیم با حل مقدار مشخصی از استرانسیم نیترات در آب مقطر تهیه شده است. اسیدیته اولیه محلول توسط نیتریک اسید ۰/۱ مول بر لیتر یا سدیم هیدروکسید ۰/۱ مول بر لیتر تنظیم گردید. تمامی مواد آزمایشگاهی استفاده شده در این پژوهش با خلوص آزمایشگاهی بود.

۲.۲ دستگاه‌های تجربی

برای انجام آزمایش‌های سنتز جاذب و مطالعات جذب استرانسیم از محلول‌های آبی از هیتز با هم‌زن مغناطیسی (EZDO MS-۱۱ Magnetic Stirrer)، سانتریفیوژ (SSN۱۰۰۵i)، اولتراسونیک (Bandelin, typ DT ۲۳۵ H, Germany) بهره گرفته شد. pH محلول‌های استفاده شده در این پژوهش با استفاده از pH متر (Metrohm, ۷۳۳) اندازه‌گیری شد. غلظت یون در محلول آبی با طیف‌سنج نشر اتمی- پلاسما جفت شده‌ی القایی (ICP-AES) (واریان لیبرتی ۲۲۰) اندازه‌گیری گردید. مشخصه‌یابی جاذب‌ها با استفاده از طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR, Perkin-Elmer, SpectrumRX, USA) و میکروسکوپ الکترونی عبوری با وضوح بالا (TEM/HRTEM, JEOL, JEM-۲۱۰۰, Japan) انجام شد.

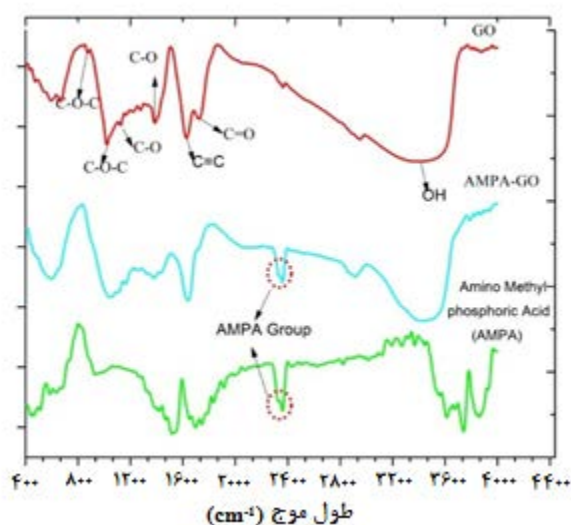


مرکب مرکزی (CCD) طراحی شده و از آنالیز واریانس (ANOVA) جهت تجزیه و تحلیل نتایج استفاده گردید [۱۷].

۳. نتایج

۱.۳ بررسی مشخصات جاذب

شناسایی پیوندهای شیمیایی مولکولی و گروه‌های عاملی موجود در مواد سنتز شده با استفاده از آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) انجام شد. در شکل ۱ طیف FTIR گرافن اکساید، آمینومتیل فسفونیک اسید (AMPA) و گرافن اکساید عامل‌دار شده با AMPA آورده شده است. در طیف ارائه شده در فرکانس 1381 cm^{-1} و 1020 cm^{-1} گروه کربوکسی و فرکانس 880 cm^{-1} و 1020 cm^{-1} گروه اپوکسی مشاهده می‌شود. جذب مشخصه مربوط به گروه AMPA نیز در فرکانس 2385 cm^{-1} مشخص است. از طیف FTIR مربوط به گرافن اکساید قبل از عامل‌دار شدن مشخص است که تمام قله‌های جذبی اصلی که مرتبط با گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار است حضور دارند. حضور جذب مشخصه در جاذب AMPA-GO بیانگر آن است که گروه عاملی AMPA به سطح GO متصل شده است. با دقت در طیف مربوط به GO و نیز AMPA-GO معلوم می‌شود که قله جذبی گروه کربوکسیل در فرکانس 1740 cm^{-1} به طور کامل در AMPA-GO حذف شده است. علاوه بر آن، باندهای جذبی گروه اپوکسی در فرکانس‌های تقریباً 880 cm^{-1} و 1020 cm^{-1} به طور جزئی به خاطر عامل‌دارسازی حذف شده‌اند. جذب در 1381 cm^{-1} که به پیوند C-O در گروه کربوکسی مربوط است نیز به طول قابل‌ملاحظه‌ای در AMPA-GO از بین رفته است.



شکل ۱. طیف FTIR برای گرافن اکساید (رنگ قرمز) و گرافن اکساید عامل‌دار با AMPA (رنگ آبی) و AMPA (رنگ سبز).

۲.۳ ساخت گرافن اکساید عامل‌دار شده

در این پژوهش روش هامرز اصلاح شده برای تولید گرافن اکساید انتخاب شده است: در این روش ۲ گرم پودر گرافیت با ۲ گرم سدیم نیترات با ۵۰ میلی لیتر سولفوریک اسید در درون ظرف آزمایشگاهی ریخته و در دمای زیر ده درجه سانتی‌گراد بر روی هم‌زن مغناطیسی قرار گرفت. در ادامه به آرامی طی مدت زمان ۲ ساعت ۶ گرم پتاسیم پرمنگنات، به مخلوط اضافه گردید. سپس مخلوط از حمام آب یخ خارج شده و به حمام دیگری در دمای 35°C منتقل گردیده و به مدت ۶۰ دقیقه در دما هم‌زده شد و در ادامه پس از رقیق‌سازی به مدت ۲۰ دقیقه در حمامی با دمای 98°C قرار گرفت تا صفحات گرافیت اکسید تشکیل شود. سپس جهت تکمیل اکسیداسیون به آن آب اکسیژنه ۳۰٪ اضافه گردید. گرافن اکساید تهیه شده با هیدروکلریک اسید ۵٪ و آب مقطر شستشو داده شد. در نهایت جامد باقی مانده در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در آون خشک گردید [۱۸].

جهت عامل‌دار کردن گرافن اکساید، مقداری از آن در آب مقطر قرار گرفته (تحت آلتراسونیک و هم‌زن) و سپس آمینو متیل فسفونیک اسید به محلول اضافه شده و محلول به بالن سیکل تبرید منتقل شد و در حمام روغن 80°C به مدت ۴۰ ساعت با دور مناسب هم‌زده شد تا گرافن اکساید عامل‌دار شود. رسوب حاصل شده پس از جدا کردن با سانتریفیوژ و چندین بار شستشو با آب مقطر در آون خشک گردید.

۲.۴ آزمایش‌های جذب ناپیوسته

آزمایش‌های ناپیوسته جهت جذب استرانسیم در ارلن‌های ۵۰ میلی لیتری حاوی مقدار سنجیده‌ای از جاذب و محلول فلزی مورد نظر در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و ۲۰۰ دور بر دقیقه در مدت زمان ۶۰ دقیقه انجام گردید. غلظت یون در محلول (قبل و بعد از جذب) با استفاده از آنالیز ICP انجام می‌شد. درصد جذب یون توسط جاذب طبق رابطه (۱) انجام گردید:

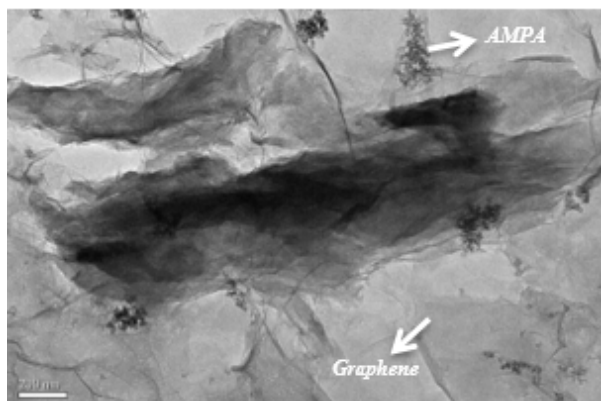
$$\text{جذب (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

در این رابطه C_0 و C_e غلظت اولیه و تعادلی یون در محلول می‌باشد.

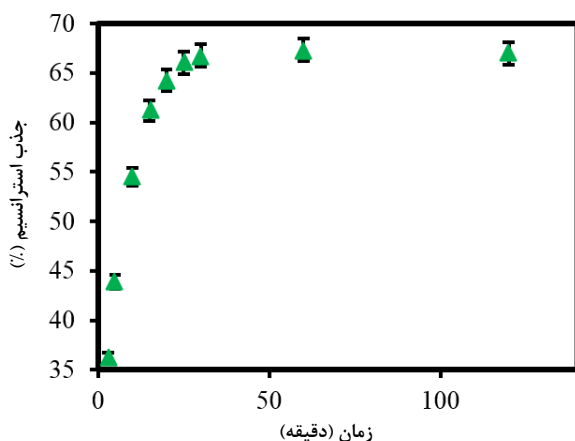
۲.۵ طراحی آزمایش سطح پاسخ (RSM)

جهت ارزیابی پارامترهای مؤثر بر جذب استرانسیم با AMPA-GO، روش طراحی آزمایش سطح پاسخ مورد استفاده قرار گرفت. سه متغیر شامل pH، دما و مقدار جاذب در پنج سطح مورد مطالعه قرار گرفت (جدول ۱). بر اساس متغیرها و مقادیر آن‌ها یک سری شامل ۱۷ آزمایش با استفاده از طراحی





شکل ۲. تصاویر TEM از گرافن اکساید عامل‌دار شده با AMPA.



شکل ۳. تأثیر زمان تماس بر میزان جذب استرانسیم توسط جاذب گرافن اکساید عامل‌دار شده.

(غلظت اولیه استرانسیم ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۲، مقدار جاذب ۱ گرم بر لیتر، دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد).

۳.۲ طراحی آزمایش سطح پاسخ و آنالیز واریانس

نتایج آزمایش‌های بررسی فرایند جذب استرانسیم توسط جاذب گرافن اکساید عامل‌دار شده بر اساس روش طراحی آزمایش سطح پاسخ در جدول ۱ ارائه شده است. از نتایج آزمایش‌های ۴، ۵، ۷، ۱۱ و ۱۴ مشخص است که آزمایش‌های جذب دارای تکرارپذیری بسیار خوبی بوده است.

به‌منظور تجزیه و تحلیل داده‌های حاصل از روش طراحی آزمایش از آنالیز واریانس (ANOVA) استفاده شد. پس از بررسی مدل‌های موجود، مدل چندجمله‌ای درجه‌ی دو برای برازش داده‌ها انتخاب شد. نتایج آنالیز واریانس مدل رگرسیونی پیشنهادی برای درصد جذب استرانسیم در جدول ۲ گزارش شده‌اند. معنی‌دار بودن هر یک از ضرایب این مدل با استفاده از آزمون مقدار F تعیین می‌شود. مقادیر P کمتر از ۰/۰۵ برای هر عبارت بیانگر این است که آن عبارت از لحاظ آماری معنی‌دار است.

برای مطالعه میکروسکوپی نمونه‌ها، از تصویربرداری TEM استفاده گردید که در شکل ۲ آورده شده است. تصاویر TEM از AMPA-GO حاکی از این است که ورقه‌های شفاف گرافنی به صورت موج‌دار یا چروک‌دار (مخصوصاً لبه‌های آن‌ها که ناشی از تاشدگی و برگردان ورقه‌های گرافن است) تشکیل شده‌اند. به علاوه، گروه عاملی AMPA روی سطح ورقه گرافن اکساید حضور دارد.

۳.۲ بررسی سینتیک جذب یون

در شکل ۳ تأثیر زمان تماس بر میزان جذب یون توسط جاذب گرافن اکساید عامل‌دار شده نشان داده شده است. مطابق انتظار با افزایش زمان، میزان جذب افزایش یافت. جذب در ابتدا سریع بوده و با اشغال تدریجی جایگاه‌های فعال روی جاذب‌ها، سرعت جذب کاهش یافته و در نهایت به تعادل رسیده است. نتایج نشان داد که بخش قابل توجهی از جذب یون در کمتر از ۴۰ دقیقه انجام می‌شود. وجود بار منفی و حضور فسفر بر روی صفحات گرافن اکساید از عوامل اصلی جذب سریع یون است. برای توصیف سینتیک جذب یون توسط جاذب از مدل‌های سینتیکی شبه‌مرتبه اول، شبه‌مرتبه دوم و دو نمایی استفاده شد که در معادلات (۲) تا (۴) نشان داده شده‌اند [۱۹-۲۳]:

$$q_t = q_e (1 - \exp(-k_1 t)) \quad (2)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (3)$$

$$q_t = q_e - \frac{D_1}{m_{ads}} \exp(-k_{D1} t) - \frac{D_2}{m_{ads}} \exp(-k_{D2} t) \quad (4)$$

که q_t (mg/g) و q_e (mg/g) به ترتیب مقادیر ظرفیت جذب استرانسیم در زمان t و زمان تعادل و k_1 برحسب min^{-1} مقدار ثابت شبه مرتبه اول و k_2 برحسب $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ مقدار ثابت مدل شبه مرتبه دوم است. D_1 و D_2 بر حسب میلی گرم بر لیتر، ثابت‌های معادله دو نمایی هستند که مرحله سریع و کند واکنش را نشان می‌دهند و K_{D1} و K_{D2} برحسب $(\text{min})^{-1}$ ثوابت مربوط به مکانیسم کنترل‌کننده بوده و m_{ads} مقدار جاذب برحسب گرم بر لیتر می‌باشد. نتایج سینتیک غیرخطی مدل‌های سینتیکی نشان می‌دهد که مدل شبه مرتبه دوم از مدل شبه مرتبه اول برازش بهتری دارد که نشان‌دهنده این است که شدت پر شدن مراکز جذب با مربع تعداد مراکز خالی جذب متناسب است. با توجه به زمان تعادل جذب، ادامه آزمایش‌های جذب در مدت زمان ۶۰ دقیقه انجام شد.



جدول ۱. نتایج آزمایش های بررسی فرایند جذب استرانسیم توسط گرافن اکساید عامل دار شده

ردیف	pH	دما	مقدار جذب (gr L ⁻¹)	درصد جذب استرانسیم (آزمایشگاهی)	درصد جذب استرانسیم (مدل)
۱	۳	۳۵	۰/۵	۴۲/۱۸	۴۴/۷۱
۲	۲	۴۵	۰/۵	۴۳/۷۶	۴۳/۰۵
۳	۲	۴۵	۱/۵	۷۸/۱۱	۷۷/۳۵
۴	۲	۳۵	۱	۶۶/۴۵	۶۶/۳۷
۵	۲	۳۵	۱	۶۶/۲۳	۶۶/۳۷
۶	۳	۳۵	۱/۵	۷۳/۴۱	۷۶/۵۵
۷	۲	۳۵	۱	۶۶/۳۱	۶۶/۳۷
۸	۳	۴۵	۱	۶۷/۰۶	۶۴/۸۱
۹	۲	۲۵	۱/۵	۷۶/۵۶	۷۷/۵۰
۱۰	۳	۲۵	۱	۶۵/۷۴	۶۱/۹۹
۱۱	۲	۳۵	۱	۶۶/۲۳	۶۶/۶۴
۱۲	۱	۳۵	۰/۵	۲۳/۱۹	۲۱/۴۸
۱۳	۱	۳۵	۱/۵	۶۳/۳۷	۶۰/۳۵
۱۴	۲	۳۵	۱	۶۶/۶۳	۶۶/۳۷
۱۵	۲	۲۵	۰/۵	۳۳/۶۱	۳۴/۱۱
۱۶	۱	۲۵	۱	۳۶/۴۷	۳۸/۱۶
۱۷	۱	۴۵	۱	۴۱/۹۷	۴۵/۰۷

جدول ۲. نتایج آنالیز واریانس داده های درصد جذب استرانسیم

پارامتر	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F value	p-value
مدل	۲۲/۴۲	۹	۲/۴۹	۵۸/۵۳	<۰/۰۰۰۱
A-pH	۴/۶۰	۱	۴/۶۰	۱۰۸/۰۷	<۰/۰۰۰۱
B-Temperature	۰/۲۵	۱	۰/۲۵	۵/۹۷	۰/۰۴۴۵
C-Dosage	۱۳/۵۰	۱	۱۳/۵۰	۳۱۷/۲۸	<۰/۰۰۰۱
AB	۰/۰۳۲	۱	۰/۰۳۲	۰/۷۵	۰/۴۱۳۸
AC	۰/۲۹	۱	۰/۲۹	۶/۷۵	۰/۰۳۵۶
BC	۰/۱۳	۱	۰/۱۳	۳/۱۳	۰/۱۲۰۳
A ^۲	۲/۳۲	۱	۲/۳۲	۵۴/۴۴	۰/۰۰۰۲
B ^۲	۰/۱۷	۱	۰/۱۷	۴/۰۱	۰/۰۸۵۳
C ^۲	۰/۸۳	۱	۰/۸۳	۱۹/۶۲	۰/۰۰۳۰
Residual	۰/۳۰	۷	۰/۰۴۳		
Cor Total	۲۲/۷۲	۱۶			

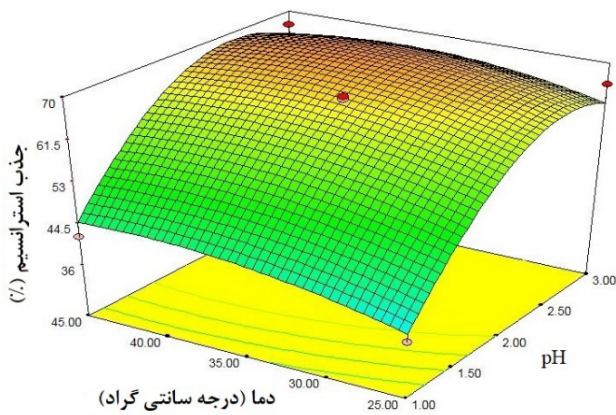
مدل چندجمله ای درجه ی دوم جهت پیش بینی درصد جذب استرانسیم به صورت معادله زیر است:

مقدار F-Value برای مدل ۵۸/۵۳ بوده که نشان دهنده ی اعتبار مدل است. مقادیر P-value کم تر از ۰/۰۵ نشان دهنده معنادار بودن ترم ها است. در نتیجه با توجه به جدول ۳ ترم های A, C قابل قبول و معنادار هستند.

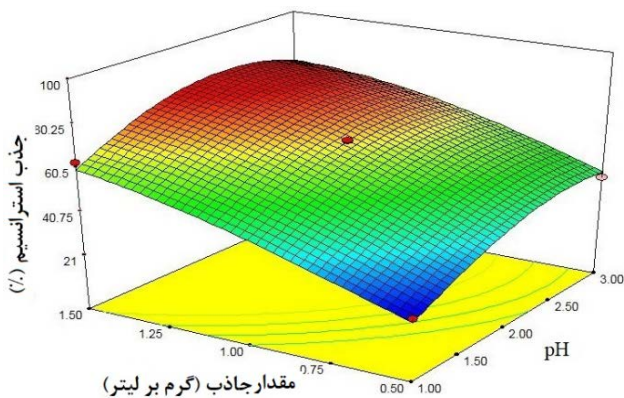
$$\begin{aligned}
 (\text{Sr Removal})^{75} = & - 67823 + (457477 * \text{pH}) + \\
 & (-21318 * T) + (850926 * D) - (895974E-003 * \text{pH} * T) - \\
 & (-53579 * \text{pH} * D) - (36470 * T * D) - (47178 * \text{pH}^2) - \\
 & (201367E-003 * T^2) - (-178125 * D^2)
 \end{aligned} \quad (5)$$



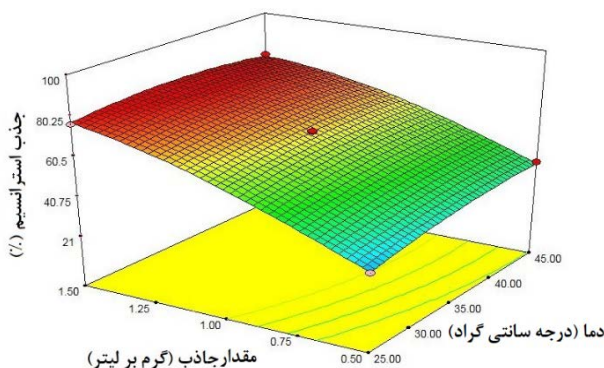
لیتر)؛ به‌گونه‌ای که جذب یون به‌شدت با pH افزایش یافته است. شکل ۵ نمودار سه‌بعدی تأثیر پارامترهای pH و مقدار جذب در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد که حاکی از اثرگذاری مهم این دو پارامتر است. در شکل‌های ۵ و ۶ مشاهده می‌شود که به دلیل کامل نشدن جذب؛ با افزایش مقدار جذب، جذب یون همواره در حالت صعودی قرار دارد.



شکل ۴. برهم‌کنش تأثیر pH و دما بر درصد جذب استرانسیم.



شکل ۵. برهم‌کنش تأثیر pH و مقدار جذب بر درصد جذب استرانسیم.



شکل ۶. برهم‌کنش تأثیر دما و مقدار جذب بر درصد جذب استرانسیم.

جدول ۳. پارامترهای آماری مدل برای پاسخ درصد جذب استرانسیم

Std. Dev.	۰.۲۱	R^2	۰.۹۸۶۹
Mean	۷.۴۹	Adjusted R^2	۰.۹۷۰۰
C.V. %	2.75	Predicted R^2	۰.۸۹۰۵
		Adeq Precision	۲۶.۳۴۹

در مدل حاصل مقدار ضریب تعیین (R -squared) و ضریب تعیین تعدیل‌شده (Adjusted R -squared) به ترتیب برابر با ۰.۹۸۶۹ و ۰.۹۷۰۰ است. هر چه این مقادیر به مقدار ۱ نزدیک‌تر باشند، مدل ارائه‌شده دقیق‌تر بوده و داده‌های آزمایشگاهی را بهتر تخمین می‌زند.

۳.۳ بررسی اثر پارامترهای pH، دما و مقدار جذب

در این بخش به بررسی هم‌زمان pH، دما و مقدار جذب پرداخته شده است. نمودار برهم‌کنش تأثیر پارامترهای pH، دما و مقدار جذب بر جذب استرانسیم در شکل ۴ تا ۶ نشان داده شده است. مقدار pH محلول یکی از پارامترهای مهم بر فرایند جذب است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در pH برابر ۱، جذب یون توسط جذب کم‌تر از ۴۵ درصد است. در این اسیدیته، رقابت بین یون‌های H^+ با یون‌های استرانسیم برای قرارگیری در سایت‌های فعال موجود در جذب، باعث کاهش میزان می‌شود. با افزایش pH، دانسیته بار مثبت بر روی سایت‌های فعال موجود در سطح جذب کاهش می‌یابد. کاهش دانسیته بار مثبت جذب، تعامل بین گروه عاملی جذب و یون‌های استرانسیم را افزایش داده و بنابراین رقابت بین یون فلزی استرانسیم و H^+ کم‌تر شده و منجر به افزایش میزان جذب می‌شود [۲۴].

مقدار جذب نشان‌دهنده تعداد جایگاه‌های قابل دسترس جذب برای جذب فلزات سنگین است. در این مطالعه، به منظور بررسی تأثیر مقدار جذب بر میزان جذب یون، مقدار جذب در محدوده بین ۰.۵ تا ۱.۵ گرم بر لیتر تغییر داده شده است. مطابق انتظار با افزایش میزان جذب، به دلیل افزایش سایت‌های قابل دسترس برای جذب یون، درصد جذب افزایش یافته است. افزایش دما موجب افزایش ظرفیت جذب استرانسیم گردید که نشان‌دهنده گرماگیر بودن فرایند جذب است. گرماگیر بودن فرایند جذب نشان‌دهنده بالاتر بودن انرژی آب‌زدایی است [۲۵] که این امر نشان‌دهنده بالا بودن قابلیت انحلال یون فلزی در آب است.

شکل ۴ نشان می‌دهد که وابستگی مقدار جذب یون به pH در مقایسه با دما بیش‌تر است (در مقدار جذب یک گرم بر



جدول ۴. صحت‌سنجی مدل‌های پیش‌بینی جذب یون با استفاده از انجام آزمایش‌های تصادفی

ردیف	pH	دما	مقدار جذب (g L ⁻¹)	درصد جذب استرانسیم (آزمایشگاهی)	درصد جذب استرانسیم (مدل)
۱	۱٫۳	۳۲	۰٫۶۵	۵۳٫۲۱	۵۲٫۴۸
۲	۱٫۹	۴۰	۰٫۸	۸۲٫۶۱	۸۳٫۹۴
۳	۲٫۰۵	۲۷	۰٫۸۵	۸۳٫۱۱	۸۴٫۹۵
۴	۲٫۳	۳۱	۰٫۶	۷۳٫۹۵	۷۲٫۶۲

۴. نتیجه‌گیری

در این مطالعه، جاذب گرافن اکساید با روش هامرز اصلاح‌شده، تهیه شد و سپس جاذب با استفاده از آمینومتیل فسفونیک اسید عامل‌دار گردید. جاذب جهت جذب یون‌های استرانسیم از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفت. مشخصه‌یابی جاذب‌ها با استفاده از آنالیزهای TEM و FT-IR انجام گرفت.

اثر پارامترهای pH، میزان جاذب، و دما با استفاده از طراحی آزمایش روش سطح پاسخ مورد بررسی قرار گرفته است. مدل درجه دوم به خوبی با داده‌های آزمایشگاهی مطابقت داشت و صحت مدل پیشنهادشده با استفاده از داده‌های تصادفی تأیید شد.

داده‌های سینتیکی با سه مدل شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و دو نمایی آنالیز شد که داده‌های آزمایشگاهی تطابق بهتری با مدل شبه مرتبه دوم داشت.

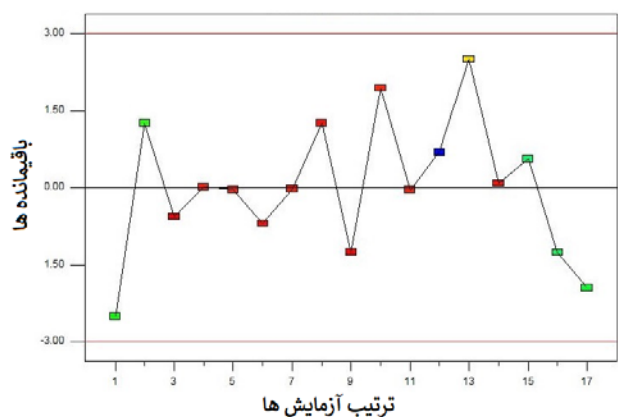
۵. نوآوری

بررسی پارامترهای مؤثر بر جذب استرانسیم با جاذب گرافن اکساید عامل‌دار شده با استفاده از طراحی آزمایش سطح پاسخ.

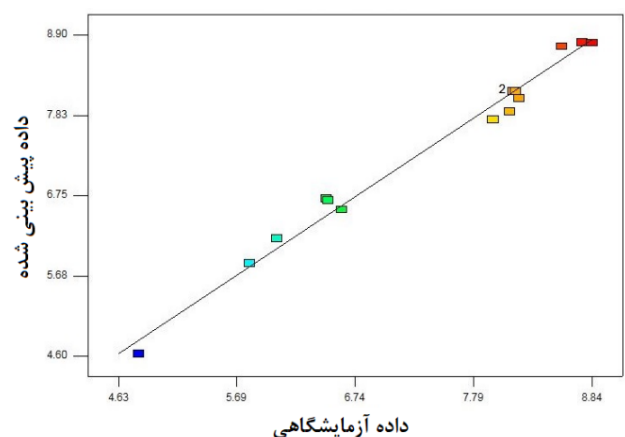
مقایسه نقاط آزمایشگاهی با مدل آماری ارائه‌شده توسط نرم‌افزار، در شکل‌های ۷ و ۸ نشان داده شده است. شکل ۷ نمودار باقی‌مانده‌ها بر حسب ترتیب را نشان می‌دهد. با توجه به این‌که نمودار حاصل روند تصادفی داشته و از الگوی خاصی تبعیت نمی‌کند، فرضیه‌ی وجود چنین متغیرهای نهان رد می‌شود. به بیان دیگر روند این نمودار نشان‌دهنده‌ی عدم وجود خطای سیستماتیک در آزمایش‌هاست.

همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، مقادیر پیش‌بینی‌شده به مقادیر واقعی خیلی نزدیک هستند. ضریب تعیین ۰٫۹۸۶۹ نیز نشان‌دهنده اختلاف اندک بین مقادیر واقعی و پیش‌بینی‌شده بود.

جهت صحت‌سنجی مدل ارائه‌شده، در شرایط تصادفی متفاوت آزمایش‌های جذب انجام شد و با نتایج پیش‌بینی‌شده حاصل از مدل مقایسه گردید (جدول ۴). مشاهده می‌گردد که مدل به‌خوبی جذب یون را پیش‌بینی کرده است.



شکل ۷. نمودار باقی‌مانده‌ها برحسب ترتیب آزمایش‌ها برای درصد جذب استرانسیم.



شکل ۸. بررسی تطابق مقادیر واقعی با مقادیر پیش‌بینی‌شده برای جذب استرانسیم.

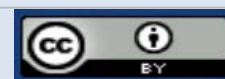


مراجع

1. Padervand M, Gholami M.R. Removal of toxic heavy metal ions from waste water by functionalized magnetic core-zeolitic shell nanocomposites as adsorbents. *Env. Sci. Poll. Res.* 2013;20:3900-3909
2. Zahakifar F, Keshtkar A.R., Talebi M. Performance evaluation of sodium alginate/polyvinyl alcohol/polyethylene oxide/ZSM5 zeolite hybrid adsorbent for ion uptake from aqueous solutions: a case study of thorium (IV). *J. Rad. Nuc. Chem.* 2021;327(1):65-72.
3. Masindi V, Muedi K.L. *Env. con. hea. met.* 2018;10: 115-132.
4. Järup L. Hazards of heavy metal contamination. *Brit. med. bull.* 2003;68(1):167-182.
5. Sharma R.K, Agrawal M. Biological effects of heavy metals: an overview. *J. env. Bio.* 2005;26(2):301-313.
6. Ozgür S, Sümer H, Koçoğlu, Rickets and soil strontium. *Arch. dis. chil.* 1996;75(6):524-526.
7. Melnyk L.J, Donohue M.J, Pham M, Donohue J. Absorption of strontium by foods prepared in drinking water. *J. Tra. Elem. Med. Bio.* 2019;53:22-26.
8. Khan M.M.A, Umar R, Lateh H, Study of trace elements in groundwater of Western Uttar Pradesh. *India. Sci. Res. Essa.* 2010;5(20):3175-3182.
9. Peng W, Li H, Liu Y, Song S. A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites. *J. Mol. Liq.* 2017;230:496-504.
10. Ramesha G, Kumara A.V, Muralidhara H.B, Sampath H. Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes. *J. coll. int. sci.* 2011;361(1):270-277.
11. Geng Z, Lin Y, Yu X, Shen Q, Ma L, Li Z, Pan N, Wang X. Highly efficient dye adsorption and removal: a functional hybrid of reduced graphene oxide-Fe₃O₄ nanoparticles as an easily regenerative adsorbent. *J. Mat. Chem.* 2012;22(8): 3527-3535.
12. Alzate-Carvajal N, Basiuk E.V, Meza-Laguna V, Puente-Lee I, Fariás M.H, Bogdanchikova N. Solvent-free one-step covalent functionalization of graphene oxide and nanodiamond with amines. *RSC adv.* 2016;6(114):113596-113610.
13. Compton O.C, Dikin D.A, Putz K.W, Brinson L.C, Nguyen S.B.T. Electrically conductive "alkylated" graphene paper via chemical reduction of amine-functionalized graphene oxide paper. *Adv. mat.* 2010;22(8):892-896.
14. Wang Z, Dong Y, Li H, Zhao Z, Wu H.B, Hao C, Liu S, Qiu J, Lou X.W. Enhancing lithium-sulphur battery performance by strongly binding the discharge products on amino-functionalized reduced graphene oxide. *Nat. com.* 2014;5(1):1-8.
15. Tetsuka H, Asahi R, Nagoya A, Okamoto K, Tajima I, Ohta R, Okamoto A. Optically tunable amino-functionalized graphene quantum dots. *Adv. Mat.* 2012;24(39):5333-5338.
16. Xin Q, Asahi R, Nagoya A, Okamoto K, Tajima I, Ohta R, Okamoto A. Enhancing the CO₂ separation performance of composite membranes by the incorporation of amino acid-functionalized graphene oxide. *J. Mat. Chem.* 2015;3(12):6629-6641.
17. Khuri A.I, Mukhopadhyay S. Response surface methodology. *Wil. Int. Rev.: Com. Stat.* 2010;2(2):128-149.
18. Choudhuri S. Bulk synthesis of graphene nanosheets. *Bachelor of Technology*, 2012.
19. Qadeer R, Akhtar S. Kinetics study of lead ion adsorption on active carbon. *Tur. j. chem.* 2005;29(1):95-100.
20. Han R, Zou W, Zhan Z, Shi J, Yang J. Removal of copper (II) and lead (II) from aqueous solution by manganese oxide coated sand: I. Characterization and kinetic study. *J. Haz. Mat.* 2006;137(1):384-395.
21. Largette L, Pasquier R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chem. Eng. Res. Des.* 2016;109:495-504.
22. Berhe S, Ayele D, Tadesse A, Mulu A. Adsorption efficiency of coffee husk for removal of lead (II) from industrial effluents: equilibrium and kinetic study. *Int. J. Sci. Res. Pub.* 2015;5(9):1-8.
23. Özacar M, Şengil İ.A, Türkmenler H. Equilibrium and kinetic data, and adsorption mechanism for adsorption of lead onto valonia tannin resin. *Chem. Eng. J.* 2008;143:32-42.
24. Doram A, Outokesh M, Ahmadi S.J, Zahakifar F. Synthesis of "(aminomethyl) phosphonic acid-functionalized graphene oxide", and comparison of its adsorption properties for thorium (IV) ion, with plain graphene oxide. *Rad. Act.* 2022;110(1):37-49.
25. Zahakifar F, Keshtkar A.R, Talebi M. Synthesis of sodium alginate (SA)/polyvinyl alcohol (PVA)/polyethylene oxide (PEO)/ZSM-5 zeolite hybrid nanostructure adsorbent by casting method for uranium (VI) adsorption from aqueous solutions. *Prog. Nuc. Ene.* 2021;134:103-114.

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

وزیری علمدارلو، فرزاد، ضحاک‌فر، فاضل، سالک، نفیسه. (۱۴۰۲)، مطالعه عملکرد گرافن اکساید عامل‌دار شده برای جذب استرانسیم از محلول‌های آبی با استفاده از روش سطح پاسخ، ۱۰۷ (۱)، ۱۲۶-۱۳۳. DOI: 10.24200/nst.2023.1222.1794. Url: https://jonsat.nstri.ir/article_1558.html

