

بررسی جذب یون کادمیم از محلول آبی با استفاده از نانوکامپوزیت بر پایه کیتوسان / نانو صفحه‌های گرافن اصلاح شده با تری اتیل آمین

بهنام اسلامی

گروه پلیاستیک، پژوهشکده فرایند، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵، تهران، ایران

پروین احسانی نمین

گروه شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، صندوق پستی ۹۳۶-۱۹۵۸۵، تهران، ایران

اسماعیل قاسمی*⁺، حامد عزیزی، محمد کرابی

گروه پلیاستیک، پژوهشکده فرایند، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵، تهران، ایران

چکیده: انتشار فلزهای سنگین در محیط زیست به سبب صنعتی شدن جامعه و گسترش شهرنشینی مشکل‌های بسیار زیادی را در جهان به همراه داشته است که موجب بیماری‌های گوناگونی در جوامع بشری شده است. حذف این آلاینده‌ها از محیط زیست به ویژه آب یک ضرورت به حساب می‌آید. در این مطالعه با استفاده از نانوکامپوزیت بر پایه کیتوسان / نانو صفحه‌های گرافن عامل دار شده با گروه‌های عاملی آمینی، جذب یون‌های فلزی کادمیم از محلول‌های آبی بررسی شد. بدین منظور دانه‌های نانوکامپوزیت کیتوسان / نانو صفحه‌های گرافن عامل دار شده با درصد‌های وزنی ۰٫۵٪، ۱٪، ۲٪ و ۵٪ با استفاده از روش محلولی تهیه شدند. برای عامل دار کردن نانو ذره‌های گرافن، در ابتدا با استفاده از مخلوط سولفوریک اسید و نیتریک اسید سطح ذره‌ها اکسید شدند و سپس گروه‌های عاملی تری اتیلن تترامین بر روی آنها پیوند زده شد. گرافن‌های اصلاح شده با استفاده از روش‌های آنالیز فرسوخ تبدیل فوری، گرم‌اوزن‌سنجی و آنالیز EDX میکروسکوپ الکترونی روبشی مشخصه‌یابی شدند و نتیجه‌ها بیانگر آن بود که واکنش اصلاح با موفقیت صورت گرفته است. در ادامه جذب یون‌های فلزی کادمیم با دستگاه جذب اتمی انجام شد و نتیجه‌ها نشان داد که میزان جذب یون کادمیم توسط نانو کامپوزیت‌های کیتوسان / گرافن نسبت به دانه‌های کیتوسان به میزان ۲۰٪ افزایش می‌یابد. اثر عامل‌های pH، مدت زمان تماس، مقدار جاذب و مقدار یون کادمیم بر روی رفتار جذب این نانو کامپوزیت بررسی شد و نتیجه‌ها نشان داد که بهینه میزان جذب یون کادمیم در محلول ۵۰ ppm با pH برابر با ۷ و مدت زمان تماس ۲ ساعت و میزان جاذب ۲۵ mg اتفاق می‌افتد.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت؛ کیتوسان؛ نانو صفحه‌های گرافن اصلاح شده؛ تری اتیل تترامین.

KEYWORDS: Nanocomposite; Chitosan; Functionalized nano graphen pletlet; Triethyl tetra amin.

+E-mail: i.ghasemi@ippi.ac.ir

*عهده دار مکاتبات

مقدمه

ریخته شدن پساب‌های شهری و صنعتی به محیط زیست و نفوذ این مواد به عمق زمین موجب آلودگی خاک و آب می‌شود. با گسترش فناوری این مشکل روزبه‌روز بیشتر می‌شود و افزایش آلاینده‌ها در آب بیماری‌های گوناگونی برای موجودهای زنده به همراه می‌آورد. برای حل این مشکل پژوهشگران درصدد حذف آلاینده‌ها از محیط زیست هستند. فلزهای سنگین مانند کادمیم از جمله آلاینده‌های مضر هستند که حتی در مقادیرهای اندک موجب بیماری‌های جدی در بدن انسان می‌شوند [۱-۳].

روش‌های گوناگونی برای جدا کردن فلزهای سنگین از آب وجود دارد که از جمله می‌توان به ترسیب شیمیایی، تبادل یونی، فرایندهای غشایی و جذب سطحی اشاره کرد که از بین این روش‌ها، جذب کاربرد زیادی را در صنایع گوناگون به ویژه در خالص‌سازی آب از آلاینده‌های فلزی دارد [۴-۶].

امروزه پژوهش‌های گسترده‌ای روی جاذب‌های نسل جدید همانند نانو لوله‌های کربنی و گرافن انجام می‌شود که دلیل مهم آن برخورداری از سطح مقطع بسیار بالای این نوع جاذب‌ها است [۷]. گرافن با دارا بودن سطح مقطع $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ به عنوان یک جاذب با کارایی بالا معرفی شده است. یکی از مشکل‌های بزرگ استفاده از ذره‌های نانو با سطح زیاد کلوخه‌ای شدت آن می‌باشد که کارایی آن‌ها را به عنوان نانو ذره به شدت کاهش می‌دهد. برای بالابردن کارایی نانو صفحه‌های گرافن به عنوان جاذب فلزهای سنگین به طور معمول پیش از استفاده سطح آن را به صورت شیمیایی یا فیزیکی اصلاح و یا به عبارت دیگر عامل دار کرد. وجود گروه‌های شیمیایی بر سطح نانو صفحه‌های گرافن از تجمع و کلوخه‌ای شدن این ذره‌ها جلوگیری کرده و به پخش بهتر آن در زمینه پلیمری کمک می‌کنند [۸-۱۱].

استفاده از کیتوسان نیز به عنوان یک جاذب (در حذف یون‌های فلزهای سنگین) به دلیل آب‌دوستی بالا و دارا بودن گروه‌های آمینی و گروه‌های هیدروکسیل و ساختار انعطاف پذیر گزارش شده است [۱۲، ۱۳]. یکی از تغییرهای شیمیایی که به منظور افزایش میزان جذب دانه‌های کیتوسان انجام می‌شود ایجاد اتصال‌های عرضی است. ایجاد اتصال‌های عرضی در دانه‌های کیتوسان سبب غیر قابل حل شدن آن‌ها در محلول‌های با pH پایین و قابلیت استفاده در محدوده گسترده‌ای از pH را سبب می‌شود [۱۴، ۱۵]. افزون بر آن، آمینه کردن دانه‌های کیتوسان به وسیله واکنش با اتیلن دی‌آمین و کربو دی‌آمین که سبب افزایش جذب یون جیوه

می‌شود نیز گزارش شده است [۱۶، ۱۷]. مطالعه‌های انجام شده نشان می‌دهد که افزایش تخلخل دانه‌های کیتوسان منجر به افزایش جذب یون کادمیم می‌شود. به عبارت دیگر کیتوسان متخلخل برتری‌های بیش‌تری در مقایسه با کیتوسان تکه‌ای یا پودر شده از خود نشان داده است که دلیل آن سطح مقطع داخلی بالاتر در این حالت می‌باشد [۱۸-۲۲].

در این پژوهش با استفاده از پلیمری زیست سازگار و زیست تخریب پذیر کیتوسان و نانوصفحه‌های گرافن نانو کامپوزیتی با قابلیت جذب فلزهای سنگین تهیه شد. برای پخش بهتر نانو صفحه‌های گرافن، این ذره‌ها با گروه‌های عاملی آمینی اصلاح شدند. نانو ذره‌های گرافن ابتدا با مخلوط سولفوریک و نیتریک اسید اکسید شدند و سپس گروه‌های عاملی تری اتیلن آمین روی آن‌ها پیوند زده شد. اصلاح گرافن با استفاده از آنالیز فرورسرخ تبدیل فوربه، گرما وزن سنجی، آنالیز عنصری و میکروسکوپ الکترونی روبشی ردیابی شد. گروه‌های عامل آمینی افزون بر جلوگیری از تجمع و کلوخه‌ای شدن نانو ذره‌های خود می‌تواند به عنوان یک عامل جذب عمل نماید. نانو کامپوزیت‌ها با درصد‌های گوناگون از نانو صفحه‌های گرافن به روش محلولی تهیه شد و برای حذف آلاینده‌های فلزی کادمیم مورد استفاده قرار گرفت. برآورد جذب یون‌های فلزی کادمیم با دستگاه جذب اتمی انجام گرفت و اثر عامل‌های تأثیرگذار در جذب مانند غلظت جاذب، pH محیط و زمان جذب نیز بررسی شد.

تجربی

مواد

در این پژوهش کیتوسان با جرم ملکولی متوسط و درصد استیل زدایی شده ۷۵-۸۵٪ از شرکت سیگما آلدریج آلمان تهیه شد. گرافن مورد استفاده از نوع c-750 با قطر متوسط $2 \mu\text{m}$ و ضخامت 4 nm و سطح ویژه $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ از شرکت ایکس جی ساینس آمریکا بود. تری اتیل آمین به عنوان عامل اصلاح کننده از شرکت مرک آلمان خریداری شد که دارای فرمول شیمیایی آن $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4$ ، چگالی برابر با 0.98 g/cm^3 و نقطه جوش در بازه‌ی $300^\circ\text{C} - 270^\circ\text{C}$ می‌باشد.

افزون بر آن مواد از یک سری مواد شیمیایی برای اصلاح نانو صفحه‌های گرافن و خشک کردن حلال‌ها مانند اتیل استات، سولفوریک اسید، نیتریک اسید، سود سوزآور، نمک کادمیم نیترات (به عنوان یون فلز سنگین)، تیونیل کلرید، تتراهیدروفوران،

در مرحله آخر اصلاح نانو صفحه‌ها توسط گروه آمینی تری اتیل آمین انجام شد. دلیل استفاده از این آمین سازگاری کامل آن با آب در تمامی ترکیب درصدها و همچنین داشتن ۴ گروه عاملی نیتروژن دار در ساختار شیمیایی آن است که سبب می شود میزان جذب یون‌های فلزهای سنگین افزایش یابد. مقدار ۰/۲g از گرافن کلردار شده به ۳۰mL تری اتیلن تترامین و ۳mL تتراهیدروفوران خشک افزوده شد. سپس این مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در دمای °C ۹۵ قرار گرفت تا عملیات عامل‌دار کردن تکمیل شود. پس از ۲۴ ساعت مخلوط از درون حمام روغن بیرون آورده شد و به آن ۳۰min زمان داده شد تا به دمای محیط برسد. سپس این مخلوط توسط صافی تفلون $0/45 \mu\text{m}$ با مخلوط آب و اتانول یک به یک شسته شد تا آمین های اضافه واکنش نکرده از سامانه خارج شوند. سپس به مدت ۸ ساعت تحت خلأ در دمای °C ۴۰ قرار گرفت تا به طور کامل خشک شود.

ساخت دانه‌های کیتوسان

ابتدا ۱g کیتوسان درون ۵۰mL محلول ۱درصد حجمی استیک اسید ریخته شد و به آن ۴hr زمان داده شد تا کیتوسان کامل درون محلول حل شود. سپس ۱g پلی اتیلن گلاکول با جرم ملکولی ۲۰۰g/mol به آن افزوده شد و به مدت ۳۰min به شدت هم‌زده شدند تا به طور کامل با یکدیگر مخلوط شده و در درون هم نفوذ کنند. پس از آن ۲mL محلول ۳۷٪ حجمی فرمالدهید محلول در آب به آن‌ها افزوده شد و به مدت ۲ ساعت تحت هم‌زدن قرار گرفت و درون یک سرنگ ۵۰ mL ریخته شد. این عمل موجب ایجاد اتصال‌های عرضی می‌شود به طوری که گرانیوی آن بسیار زیاد می‌شود. به همراه این کار ۲۰۰mL محلول ۱مولار سدیم هیدروکسید تهیه شد و به آن ۱mL اتیل استات افزوده شد و تحت هم‌زدن شدید به مدت ۲۰min قرار گرفتند تا به طور کامل با هم مخلوط شوند. در ادامه محلول دارای کیتوسان اتصال عرضی شده به صورت قطره قطره درون محلول سدیم هیدروکسید ریخته شد تا دانه‌های کیتوسان شکل بگیرند. این دانه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در محلول سدیم هیدروکسید قرار گرفتند تا قوام پیدا کنند. پس از آن دانه‌ها ۵ بار با آب دیونیزه دوبار تقطیر شده مورد شستشو قرار داده شد تا هیچگونه ماده اضافی درون دانه‌ها قرار نگیرد.

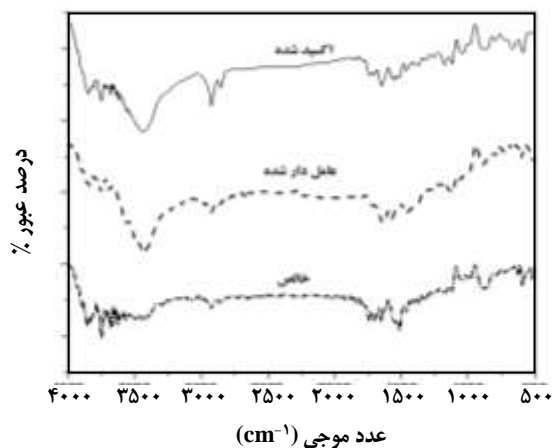
دی متیل فرمالدئید، بنزوفنون نیز استفاده شد که همه از شرکت مرک آلمان بودند.

نمونه سازی

اصلاح نانو صفحه‌های گرافن

در ابتدا اصلاح اسیدی نانو صفحه‌های گرافن به منظور نشانیدن گروه‌های عاملی اکسیژن دار مانند گروه‌های کربوکسیل، کربونیل و هیدروکسیل بر روی سطح این ذره‌ها مدنظر قرار گرفت. برای دستیابی به این هدف و اصلاح اسیدی گرافن از مخلوط سولفوریک اسید و نیتریک اسید استفاده شد. بدین صورت که در ابتدا ۰/۳g گرافن را در آون خلأ به مدت ۲۴ ساعت در دمای °C ۸۰ قرار داده شد. سپس نانوغرافن درون ۷۰mL محلول ۸M سولفوریک اسید ۹۸٪ و نیتریک اسید ۶۵٪ برای انجام عمل اکسایش قرار گرفت و به مدت ۲ ساعت با اعمال فراصوت با فرکانس ۳۷ KHz و قدرت ۶۰w قرار گرفت تا عملیات اکسایش صورت گیرد. سپس این مخلوط از حمام فراصوت بیرون آورده و به آن ۳۰min زمان داده شد تا به دمای محیط برسد. سپس این مخلوط با استفاده از سانتریفیوژ مورد شستشو قرار گرفت (با آب مقطر شستشو و پس از سانتریفیوژ شدن سرریز شد) تا pH مخلوط به حدود ۴ برسد. پس از آن به دلیل کاهش بازده توسط سانتریفیوژ از صافی خلا برای شستشو استفاده شد. بدین صورت که نمونه با مقدارهای زیادی آب دوبار تقطیر شده توسط صافی پلی کربنات $0/45 \mu\text{m}$ شسته شد تا pH حدود به ۷ برسد. در ادامه نمونه برای انجام آزمون‌های بعدی به مدت ۲۴h در آون خلأ در دمای °C ۸۰ قرار گرفت تا به طور کامل خشک شود.

در مرحله بعدی به منظور تبدیل گروه‌های اکسیژنی به گروه‌های فعال‌تر کلردار واکنش آسیلاسیون با تیونیل کلرید انجام شد. ۰/۲g گرافن اکسید شده، مقدار ۴۵mL تیونیل کلرید و ۵mL دی‌متیل فرمامید خشک برای انجام واکنش آسیلاسیون مورد استفاده قرار گرفت (نسبت تیونیل کلرید به دی‌متیل فورمامید خشک ۱:۲۰ بود. زمان لازم برای واکنش آسیلاسیون ۱۲۰ min بود. واکنش تحت رفلاکس در دمای °C ۶۰ و اتمسفر نیتروژن انجام گرفت. رسوب سیاه رنگ بی‌درنگ پس از پایان زمان واکنش با مقدار کافی تتراهیدروفوران خشک و توسط صافی تفلون $0/45 \mu\text{m}$ شسته شده و به مدت ۸h تحت خلأ در دمای °C ۴۰ قرار گرفت تا به طور کامل خشک شود.



شکل ۱- طیف FT-IR نمونه‌های گرافن خالص، گرافن اکسید شده، گرافن عامل‌دار شده با تری اتیل آمین.

گرافن اصلاح شده با تری اتیل آمین را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل دیده می‌شود طیف مربوط به گرافن خالص پیک شاخصی را نشان نمی‌دهد و دارای پیک‌های ریز و شلوغ زیادی است که به دلیل جذب رطوبت از محیط و همچنین ناخالصی‌های موجود در گرافن به هنگام تولید می‌باشد. در طیف گرافن اکسید شده دو پیک شاخص در 3424cm^{-1} و 1710cm^{-1} دیده می‌شود که به ترتیب مربوط به ارتعاش گروه‌های OH و گروه‌های C=O می‌باشد و می‌تواند دلیلی بر ایجاد این گروه‌ها بر سطح نانو صفحه‌ها باشد. پس از واکنش آسیلاسیون و قرار گرفتن گروه‌های کلر بر روی صفحه‌های گرافن بی‌درنگ گروه‌های عاملی آمین دار به آن افزوده می‌شوند و جایگزین گروه‌های کلر ایجاد شده بر روی سطح گرافن می‌شوند. همان‌گونه که شکل ۱ نشان می‌دهد دو پیک جدید در گرافن عامل‌دار شده با گروه‌های آمینی ایجاد شده که پیک اول در 1572cm^{-1} و مربوط به گروه‌های N-H در صفحه و پیک دیگر در 800cm^{-1} است که مربوط به خمش گروه‌های عاملی NH_2 خارج از صفحه می‌باشد (۲۰). دیدن پیک‌های بیان شده در شکل ۱ می‌تواند دلیلی بر انجام موفق واکنش اکسید کردن و عامل‌دار کردن گرافن با گروه‌های عاملی آمین دار باشد.

افزون بر طیف سنجی فروسرخ، برای ردیابی واکنش‌های اصلاح ذره‌های نانو از آنالیز گرموزن سنجی نیز استفاده شد که نتیجه‌های آن در شکل ۲ آورده شده است. این شکل دما نداشت گرافن خالص. اکسید شده و گرافن عامل دار شده با تری اتیل آمین را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشخص است در همه نمونه‌ها یک ناحیه کاهش وزن در دمای $50-100^\circ\text{C}$ وجود دارد

ساخت نمونه‌های نانوکامپوزیت

برای تهیه نانوکامپوزیت‌های دانه کیتوسان با غلظت‌های $0.5\text{wt}\%$ ، $1\text{wt}\%$ ، $2\text{wt}\%$ و $5\text{wt}\%$ بدین روش عمل شد که میزان محاسبه شده ای از فاز نانو عامل‌دار شده به 1g محلول کیتوسان افزوده شد. سپس این محلول به مدت ۳ ساعت تحت هم‌زدن شدید مغناطیسی قرار گرفت تا فاز نانو در درون ماتریس پلیمری به خوبی پخش شود. سپس همانند ساخت دانه خالص به آن پلی اتیلن گلایکول و فرمالدهید افزوده شد تا نانوکامپوزیت دارای اتصال عرضی شود. سپس نانوکامپوزیت محلول درون سرنگ 50mL ریخته شد و همانند پیش قطره قطره به محلول سدیم هیدروکسید به‌همراه اتیل استات افزوده شد تا نانوکامپوزیت دانه تشکیل شود.

مشخصه یابی

از دستگاه طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه FT-IR-Bruker مدل EQUINOX 55 برای شناسایی گروه‌های عاملی موجود در ساختار شیمیایی نانو صفحه‌های گرافن اصلاح شده استفاده شد. برای ردیابی واکنش اصلاح نانو صفحه‌های گرافن، از دستگاه Polymer Laboratories TGA ساخت کشور انگلستان استفاده شد. گرمادهی به نمونه‌ها از دمای اتاق تا دمای 600°C با سرعت $5, 10, 20, 30^\circ\text{C}/\text{min}$ انجام شد.

برای مطالعه شکل شناسی نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Tescan VEGA-II استفاده شد. بدین منظور ابتدا نمونه‌ها به مدت ۲ min در نیتروژن مایع غوطه‌ور شده و شکسته می‌شوند. سپس سطح آن‌ها با لایه نازکی از طلا به ضخامت $500-1000\text{Å}$ پوشش‌دهی می‌شود تا دارای هدایت الکتریکی شوند. چشمگیر است که برای پوشش‌دهی سطح نمونه‌ها با طلا از دستگاه پوشش‌دهی ساخت شرکت Emitech با مدل Ion sputter JFG1100 استفاده شد. شایان ذکر است که از سامانه EDAX که همراه میکروسکوپ الکترونی می‌باشد برای مشخص کردن ترکیب عنصری نمونه‌ها استفاده شد.

برای تشخیص کادمیم جذب شده در جاذب‌های تهیه از روش طیف‌سنجی جذب اتمی (FAAS) استفاده شد. در این مطالعه دستگاه جذب اتمی از نوع Perkin-Elmer مدل Analyst 100 بود.

بحث و نتیجه‌ها

ردیابی واکنش‌های اصلاح

شکل ۱ طیف FT-IR گرافن خالص، گرافن اکسید شده و

جدول ۱- آنالیز عنصری نمونه‌ها با استفاده از EDAX.

نام نمونه	% کربن	% اکسیژن	% نیتروژن	% سایر عناصر
گرافن خام	۸۸	۵٫۷	۰	۶٫۳
گرافن اصلاح اسیدی شده	۸۰٫۷۸	۱۴٫۲۲	۰	۵
گرافن عامل‌دار شده	۶۰٫۰۹	۷٫۰۵	۳۲٫۶۷	۰٫۱۹

آورده شده است نتیجه‌ها نشان می‌دهد که میزان گروه‌های اکسیژن پس از اصلاح با اسید افزایش چشمگیری پیدا کرده است و از مقدار ۵٫۷ به ۲۲٫۱۴ درصد رسیده است وجود اکسیژن در گرافن اصلاح نشده مربوط به ناخالصی‌های موجود و رطوبت جذب شده فیزیکی از محیط است. وجود نیتروژن در نمونه عامل‌دار شده نشان از حضور تری اتیل آمین در نمونه دارد و موید انجام واکنش اصلاح می‌باشد.

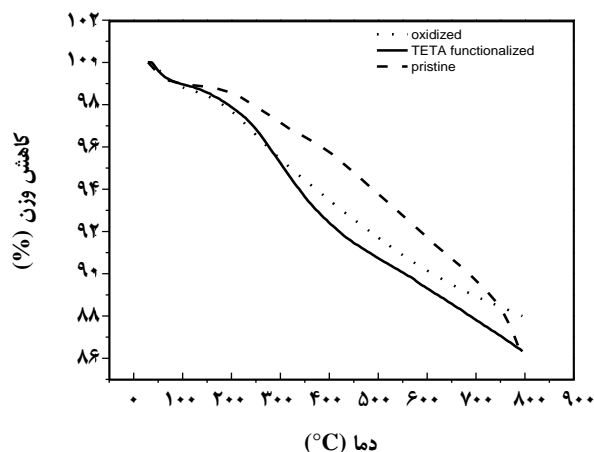
ریز نگار مربوط به گرافن‌های اکسید شده و عامل دار شده در شکل ۳ نشان داده شده است. صفحه‌های گرافن خام به دلیل نبود گروه‌های عاملی در کنار یکدیگر تجمع پیدا کرده و تشکیل خوشه داده‌اند. به نظر می‌رسد که با اکسید کردن گرافن به دلیل ایجاد گروه‌های اکسیژن دار بر روی سطح، صفحه‌های گرافن از یکدیگر جدا شده و به صورت تک صفحه درمی‌آیند.

ریخت شناسی دانه نانوکامپوزیت‌ها

از آنجا که تخلخل جاذب تاثیر مهمی در جذب یون‌های فلزهای سنگین دارد، برای بررسی تخلخل دانه نانوکامپوزیت‌ها و بررسی تخلخل آنها از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. همان‌گونه که از ریزنگار میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل ۴ مشخص است، با افزایش میزان درصد گرافن عامل دار شده تخلخل دانه‌های کیتوسان کاهش می‌یابد. این کاهش تخلخل با افزایش درصد وزنی نانو ذره‌های بیشتر می‌شود. به نظر می‌رسد که نانو صفحه‌های گرافن عامل‌دار شده در داخل خلل و فرج دانه‌های کیتوسان قرار می‌گیرند. کاهش تخلخل دانه‌های کیتوسان که به تقریب یک‌دست به نظر می‌رسد می‌تواند دلیلی بر پراکنش کامل نانو ذره‌های گرافن در داخل بستر پلیمری باشد.

جذب یون کادمیم از محلول‌های آبی توسط نانوکامپوزیت کیتوسان گرافنی عامل دار شده

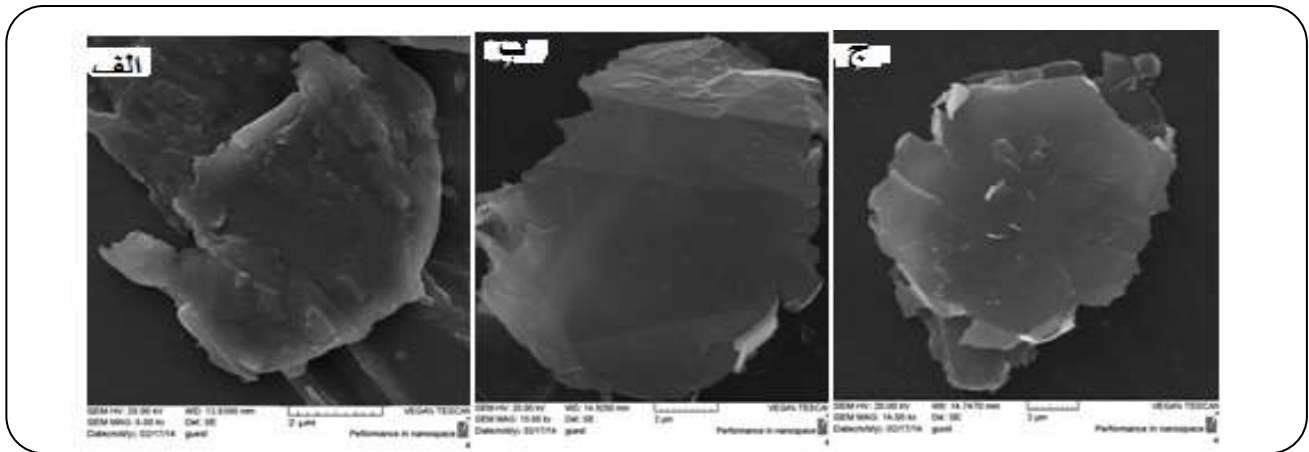
برای بررسی جذب یون کادمیم از درون محلول‌های آبی آزمایش‌ها در چهار گروه متفاوت و پشت سرهم انجام شد



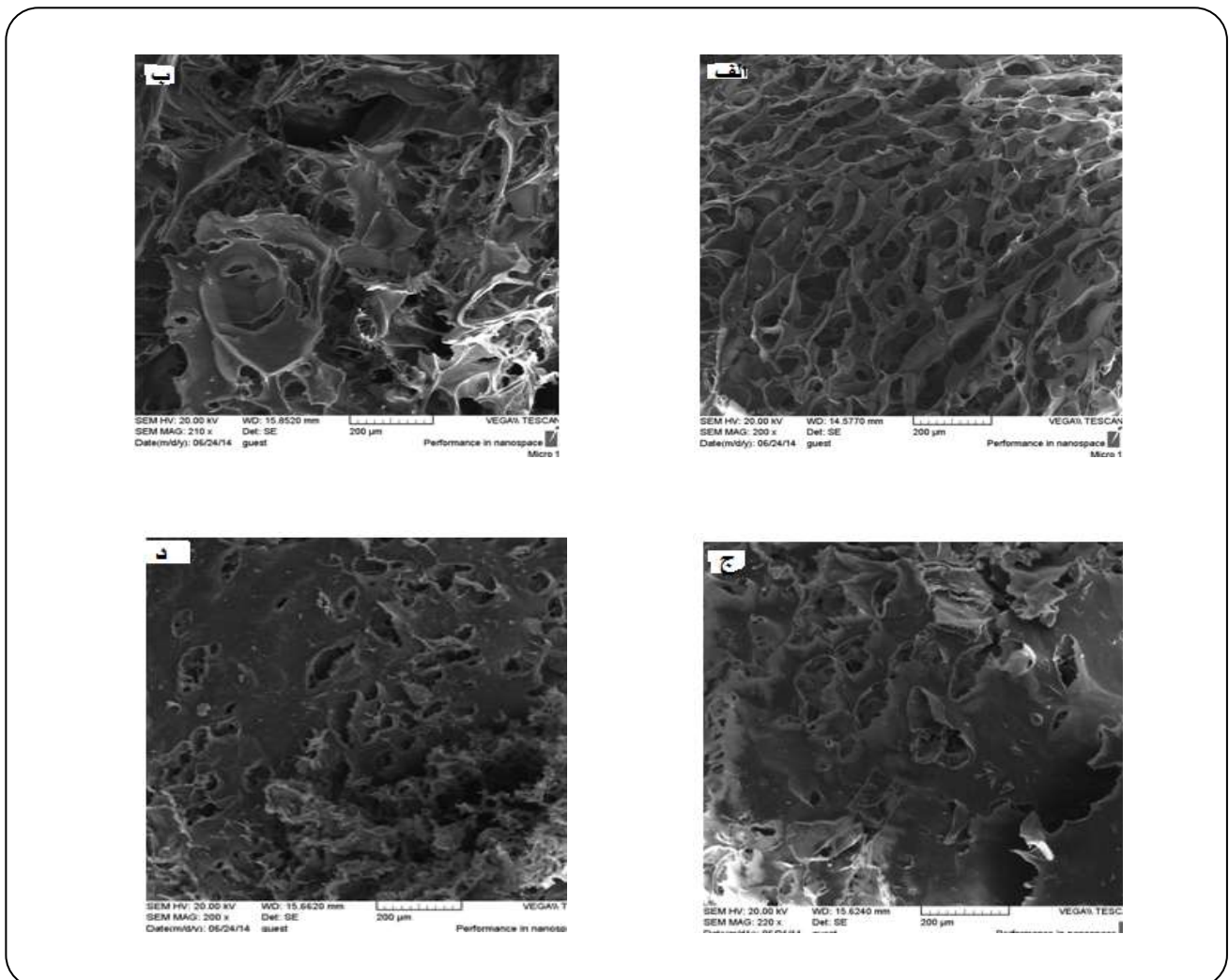
شکل ۲- دمانگاشت گرافن خالص، گرافن اکسید شده و گرافن عامل‌دار شده با تری اتیل آمین.

که می‌تواند مربوط به رطوبت جذب شده فیزیکی باشد. در گرافن خالص افت وزنی در محدوده دمایی بین ۱۸۰-۱۵۰°C نیز دیده می‌شود که مربوط به ناخالصی‌های گرافن در هنگام تولید می‌باشد. با مقایسه دمانگاشت گرافن خالص و اکسید شده این نکته قابل دیدن است که گرافن اکسید شده در گستره ۸۰۰-۱۵۰°C دارای کاهش وزن شدیدتری نسبت به گرافن خام می‌باشد. دلیل این امر می‌تواند وجود گروه‌های عاملی اکسیژن دار، هیدروکسیل و کربوکسیل روی سطح گرافن باشد. که با افزایش دما تا ۸۰۰°C به صورت پیوسته تخریب شده و از سطح گرافن جدا می‌شوند و در نتیجه سبب کاهش وزن شدیدتر گرافن اکسید شده نسبت به گرافن خام می‌شوند.

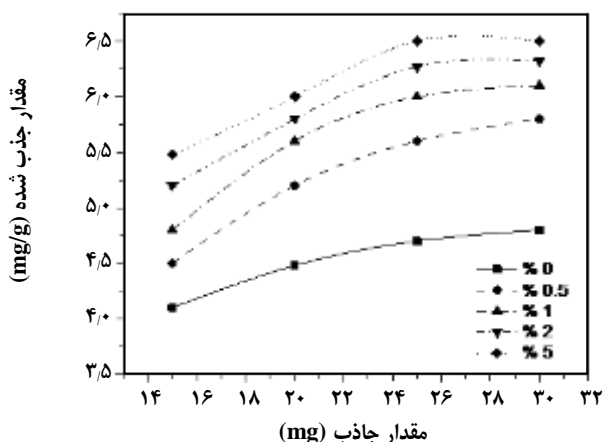
افزون بر آن با مقایسه گرافن عامل‌دار شده با دونه‌دیگر می‌توان متوجه شد که گرافن عامل‌دار شده با تری اتیل آمین دارای تخریب بالایی در محدوده ۱۸۰-۱۵۰°C می‌باشد که دلیل آن تخریب تری اتیل تتر آمین پیوند شده روی سطح ذره‌های گرافن است. افزون بر این موردها آنالیز عنصری گرافن، گرافن اکسید شده و گرافن عامل دار شده به‌دست آمده از آزمون EDAX در جدول ۱



شکل ۳- ریزنگارهای SEM نمونه: الف) گرافن خالص، ب) گرافن اصلاح اکسید شده، ج) گرافن عامل دار شده.



شکل ۴- ریزنگار میکروسکوپ الکترونی رویشی از دانه کیتوسان با بزرگنمایی ۲۰۰ برابر الف) بدون نانوذره های گرافن عامل دار شده (ب) دارای ۱٪ وزنی گرافن عامل دار شده، ج) دارای ۲٪ وزنی گرافن عامل دار شده و د) دارای ۵٪ وزنی گرافن عامل دار شده.



شکل ۵ - تغییرهای میزان جذب یون کادمیم در حضور درصدهای گوناگون نانو ذره‌های عامل‌دار شده و به دست آوردن میزان بهینه جاذب در pH برابر با ۵ و مدت زمان ۱h و غلظت ۵۰ppm.

کادمیم به میزان بیشتری جذب این محل‌های فعال می‌شوند و میزان جذب افزایش می‌یابد. همچنین این نکته از شکل چشمگیری است که با افزایش میزان جاذب تا ۲۵mg میزان جذب با شیب زیادی افزایش می‌یابد و پس از آن شیب افزایش میزان جذب کاهش می‌یابد. بنابر این میزان بهینه جاذب برابر با ۲۵ mg در نظر گرفته شد و سایر آزمون‌ها با همین میزان جاذب انجام شد. نکته قابل بیان دیگر این می‌باشد که با افزایش درصد گرافن عامل‌دار شده به دانه‌های کیتوسان میزان جذب افزایش چشمگیری را از خود نشان نمی‌دهد که دلیل این امر می‌تواند به افزایش درصد نانوغرافن عامل‌دار شده به دانه‌های کیتوسان، میزان تخلخل و جذب آب این دانه‌ها مربوط باشد که در این صورت نفوذ یون‌های فلزی کادمیم به درون دانه‌های کیتوسان کاهش می‌یابد. به همین دلیل حتی با افزایش چشمگیر محل‌های فعال آمین میزان جذب یون‌های فلزی کادمیم چندان افزایش نمی‌یابد.

به دست آوردن میزان pH بهینه در جذب یون کادمیم

با توجه به اینکه میزان بهینه جاذب برای جذب یون فلزی کادمیم برابر با ۲۵mg به دست آمد، بنابر این ۲۵mg از جاذب‌ها با درصدهای متفاوت گرافن عامل‌دار شده به ۱۰mL محلول یونی کادمیم با غلظت ۵۰ppm اضافه شد. برای بالا بردن pH محلول یونی (با توجه به اینکه نمک کادمیم در اسید نیتریک ۰.۵ مولار حل شده است و pH آن در حدود ۲.۵ است) محلول ۰.۱ مولار NaOH به صورت تیتراژ کردن به محلول یونی افزوده شد و pH محلول

تا میزان بهینه جذب به دست آید و با میزان جذب توسط دانه خام مقایسه شود. این چهار گروه به شرح زیر می‌باشند:

- الف - به دست آوردن بهینه جاذب،
- ب - تعیین میزان pH بهینه،
- ج - به دست آوردن زمان بهینه تماس
- د - به دست آوردن میزان غلظت بهینه یون کادمیم

میزان جاذب بهینه برای جذب یون کادمیم

برای به دست آوردن میزان جاذب بهینه به ترتیب ۱۵mg و ۲۰mg و ۲۵mg و ۳۰mg جاذب به درون ۱۰mL محلول یونی کادمیم با غلظت ۵۰ppm افزوده شد و pH محلول به کمک NaOH در حدود ۵ تثبیت شد، سپس نمونه‌ها بر روی دستگاه تکانه لرزان با سرعت ۲۰۰rpm قرار گرفتند. پس از گذشت مدت زمان یک ساعت نمونه‌ها به کمک صافی از محلول یونی جدا شدند و جذب مقدار کادمیم محلول‌های یونی به وسیله دستگاه جذب‌آتمی تعیین شد. با استفاده از دستگاه جذب آتمی میزان یون کادمیم موجود در هر یک از محلول‌ها به دست آمد و سپس با استفاده از معادله (۱) میزان جذب یون فلزی کادمیم دو ظرفیتی بر حسب mg بر اساس ۱g از جاذب به دست آمد:

$$(q_e) = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (1)$$

که در این معادله C_0 برابر با غلظت محلول یونی اولیه بر حسب ppm پیش از فرایند جذب و C_e برابر با غلظت محلول یونی بر حسب ppm پس از فرایند جذب می‌باشد. همچنین V برابر با حجم محلول یونی هر یک از نمونه‌ها بر حسب mL بوده و M برابر با میزان جاذب مورد استفاده بر حسب g در هر یک از نمونه‌ها می‌باشد. همچنین q_e برابر با میزان جذب یون کادمیم به ازای ۱g بر حسب mg (کیتوسان و نانوکامپوزیت کیتوسان) می‌باشد.

همان‌گونه که از نمودار شکل ۵ دیده می‌شود، میزان جذب یون کادمیم توسط دانه‌های کیتوسان خالص با توجه به میزان متفاوت جاذب بین ۴ - ۵ mg یون کادمیم به ازای یک گرم جاذب می‌باشد. اما با افزودن درصدهای متفاوت گرافن عامل‌دار شده به دانه‌های کیتوسان میزان جذب به طور چشمگیری افزایش می‌یابد. دلیل افزایش میزان جذب این است که نانو ذره‌های گرافن عامل‌دار شده با تری اتیلن تترامین دارای تعداد زیادی از محل‌های فعال آمین بر روی سطح خود می‌باشند. با افزایش این نانو ذره‌ها به دانه‌های کیتوسان، یون‌های فلزی

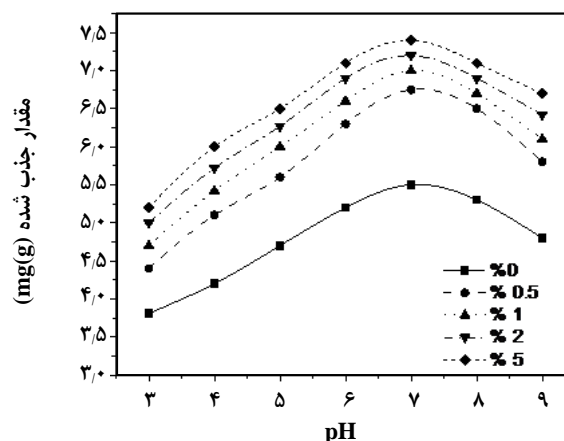
یون کادمیم افزایش می یابد. این افزایش میزان جذب تا pH برابر ۷ ادامه می یابد و همان گونه که از شکل مشخص است، پس از آن میزان جذب مقداری کاهش می یابد. دلیل کاهش میزان جذب این است که با افزایش pH میزان OH^- موجود در محلول افزایش می یابد. OH^- موجود در محلول یونی با یون کادمیم دارای بار مثبت تعامل الکترواستاتیک برقرار می کند که در نتیجه این تعامل، توانایی برقراری تعامل الکترواستاتیک و فرایند تشکیل کمپلکس یون کادمیم با محل های فعال آمین دارای بار منفی از بین می رود. بنابراین کادمیم به صورت هیدروکسید رسوب می کند. پس میزان جذب یون کادمیم کاهش می یابد. با توجه به اینکه بیشترین میزان جذب در تمامی نمونه ها در pH برابر با ۷ اتفاق افتاده است، در سایر آزمایش ها pH محلول ها برابر با در نظر گرفته می شود

به دست آوردن زمان تماس بهینه برای جذب یون کادمیم

برای به دست آوردن زمان تماس بهینه برای جذب یون کادمیم بدین صورت عمل شد که میزان ۲۵mg از جاذب ها با درصد های متفاوت گرافن عامل دار شده به ۱۰mL محلول یونی کادمیم با غلظت ۵۰ppm و دارای pH برابر با ۷ افزوده شد. سپس نمونه ها بر روی همزن لرزان با دور ۲۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفتند. برای به دست آوردن زمان تماس بهینه آزمایش ها در بازه های زمانی ۳۰، ۶۰، ۱۲۰ و ۲۴۰ صورت گرفت. همان گونه که از شکل ۷ مشخص است، با افزایش زمان تماس بین فاز جاذب و یون های فلزی کادمیم، میزان جذب یون کادمیم به طور کلی افزایش می یابد. اما این میزان افزایش در محدوده ۱۲۰-۲۴۰ min با شیب بسیار کمتری افزایش می یابد. دلیل این امر به این مسئله بر می گردد که پس از گذشت زمان ۱۲۰min به تقریب تمامی محل های فعال آمینی توانسته اند با یون های فلزی کادمیم تعامل الکترواستاتیک برقرار کنند و تنها تعداد کمی از آنها هنوز به صورت محل فعال باقی مانده اند و به مدت زمان بیشتری برای انجام فرایند جذب نیاز دارند. بنابراین با توجه به اینکه میزان جذب پس از گذشت زمان ۱۲۰min به تقریب کامل شده است، در سایر آزمایش ها مدت زمان تماس بهینه ۱۲۰min در نظر گرفته شد.

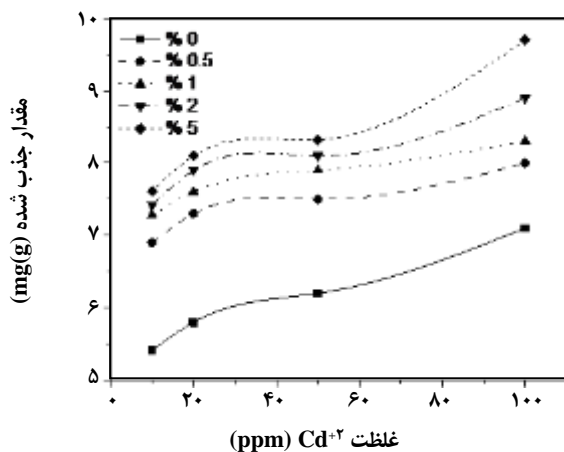
میزان غلظت یون کادمیم برای جذب بهینه یون کادمیم

برای به دست آوردن میزان بهینه غلظت یون کادمیم بدین صورت عمل شد که میزان ۲۵mg از فاز جاذب با درصد های متفاوت گرافن عامل دار شده به ۱۰mL محلول یونی کادمیم



شکل ۶ - نمودار تغییر میزان جذب یون کادمیم توسط جاذب ها با درصد های متفاوت گرافن عامل دار شده در pH های متفاوت با میزان جاذب ۲۵mg و مدت زمان ۱ h و غلظت ۵۰ppm.

با استفاده از دستگاه pH متر تعیین شد. پس از آن نمونه ها به مدت یک ساعت بر روی تکانه لرزان با سرعت ۲۰۰ rpm قرار گرفتند تا واکنش جذب کامل شود. پس از آن با دستگاه جذب اتمی میزان یون کادمیم باقیمانده در محلول یونی تعیین شد و با استفاده از معادله میزان جذب هر یک از جاذب ها در pH های متفاوت به دست آمد. همان گونه که از شکل ۶ مشخص است، در pH برابر با ۳ (به طور کامل اسیدی) میزان جذب یون کادمیم در تمامی نمونه ها به تقریب برابر است و این میزان جذب برابر با کمترین جذب صورت گرفته در تمامی pH ها است. سازوکار جذب یون کادمیم بدین صورت است که جفت الکترون های غیر پیوندی نیتروژن گروه آمینی موجب جذب یون های کادمیم می شود و بدین صورت کلیت تشکیل می شود و هرچه تعداد گروه های آمینی بیشتر باشد، جذب کادمیم و تشکیل کلیت بیشتر خواهد بود. در pH های اسیدی تعداد H^+ موجود در محلول به شدت زیاد است. بنابراین یک رقابت برای واکنش دادن با محل های فعال آمین بین H^+ و Cd^{2+} صورت می گیرد. به دلیل بالا بودن میزان H^+ ، این محل های فعال با H^+ یک تعامل الکترواستاتیک را برقرار می کنند و محل های فعال آمین با بار منفی کاهش می یابند. در نتیجه قابلیت آنها برای تشکیل کمپلکس با یون های فلزی کادمیم از دست می رود. بنابراین این میزان جذب یون کادمیم کاهش می یابد. با بالا رفتن pH میزان H^+ موجود در محلول کاهش می یابد. در نتیجه محل های فعال آمین به میزان بیشتری با یون های کادمیم فلزی واکنش می دهند. پس میزان جذب



شکل ۸ - تغییرهای میزان جذب یون کادمیم توسط جاذب ها با درصدهای متفاوت گرافن عامل دار شده در غلظت های متفاوت یون کادمیم و مدت زمان های ۲ ساعت در pH برابر با ۷ و میزان جاذب ۲۵mg.

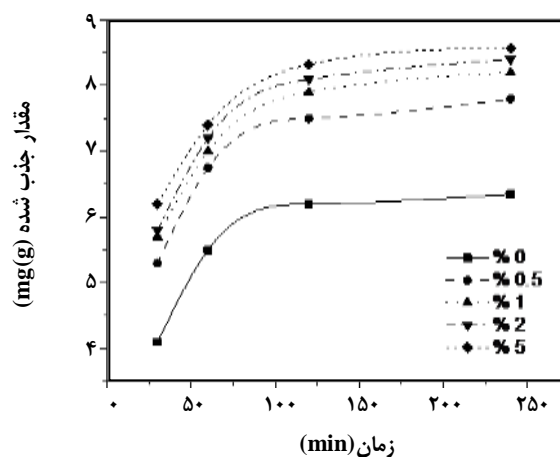
از روش محلولی تهیه شدند. برای عامل دار کردن نانو ذرات گرافن، در ابتدا با استفاده از مخلوط سولفوریک اسید و نیتریک اسید سطح ذره های اکسید شدند و سپس گروه های عاملی تری اتیلن تترامین بر روی آنها پیوند زده شد. نتیجه های زیر از این مطالعه به دست آمد:

- واکنش اصلاح نانو گرافن با عامل آمینی تری اتیل تتر آمین با موفقیت انجام شد و توسط روش های زیر قرمز تبدیل فوریه، گرما وزن سنجی و آنالیز EDX تأیید شد.

- وجود نانو گرافن اصلاح شده سبب شد که تخلخل کمتری برای کیتوسان با اتصالات عرضی به وجود آید.

- جذب یون های فلزی کادمیم با دستگاه جذب اتمی صورت پذیرفت و نتیجه های آن از افزایش میزان جذب یون کادمیم توسط نانو کامپوزیت های کیتوسان/گرافن نسبت به دانه های کیتوسان به میزان ۲۰٪ حکایت داشت.

- اثر عامل های pH، مدت زمان تماس، مقدار جاذب و مقدار یون کادمیم بر روی رفتار جذب این نانو کامپوزیت بررسی شد و نتیجه ها نشان داد که بهینه میزان جذب یون کادمیم در محلول ۵۰ppm با pH برابر با ۷ و مدت زمان تماس ۲ ساعت و میزان جاذب ۲۵mg اتفاق می افتد.



شکل ۷ - تغییرهای میزان جذب یون کادمیم توسط جاذب ها با درصدهای متفاوت گرافن عامل دار شده در مدت زمان های متفاوت در pH برابر با ۷ و میزان جاذب ۲۵mg و غلظت ۵۰ppm.

با pH برابر با ۷ افزوده شد. افزوده یون کادمیم در هر یک از نمونه ها به ترتیب برابر با ۲۰ppm و ۳۰ppm و ۵۰ppm و ۱۰۰ppm در نظر گرفته شد. سپس نمونه ها بر روی همزن با سرعت ۲۰۰rpm قرار گرفتند و به آنها ۱۲۰min زمان داده شد تا فرایند جذب تکمیل شود. سپس جذب نمونه ها اندازه گیری شد و میزان جذب یون کادمیم توسط انواع جاذب به دست آمد. همان گونه که از شکل ۸ مشخص است، با افزایش غلظت یون کادمیم میزان جذب افزایش می یابد. دلیل این امر این است که با افزایش غلظت یون کادمیم محل های فعال آمین که قابلیت تماس برقرار کردن با یون های کادمیم را به خوبی ندارند، با افزایش غلظت یون کادمیم در معرض تماس بیشتر با یون های فلزی قرار می گیرند و در نتیجه ظرفیت جاذب به طور کامل مورد استفاده قرار می گیرد.

نتیجه گیری

این مطالعه در راستای پژوهش های جدید برای توسعه نانو کامپوزیت ها به عنوان جاذب فلزات سنگین انجام گرفته است. به نظر می رسد که نانو کامپوزیت های بر پایه گرافن که از مواد جدید می باشد قابلیت خوبی برای این منظور داشته باشند. برای بررسی این مهم نانو کامپوزیت بر پایه کیتوسان / نانو صفحات گرافن عامل دار شده با گروه های عاملی آمینی تهیه و جذب یون های فلزی کادمیم از محلول های آبی توسط آن بررسی شد.

در این پژوهش نانو کامپوزیت کیتوسان/ نانو صفحات گرافن عامل دار شده با درصد های وزنی ۰.۵٪، ۱٪، ۲٪ و ۵٪ با استفاده

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱۰/۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱/۳۱

مراجع

- [1] Tollefson J., Gilbert N., [Earth Summit: Rio Report Card.](#), *Nature*, 7401,486, 20–3 (2012).
- [2] Weber, R., Watson, A., [Persistent Organic Pollutants and Landfills-a Review of Past Experiences and Future Challenges](#), *Waste Manag Res*, **29**: 107-121 (2011).
- [3] Coen N., Mothersill C., Kadhim M., Wright E., [Heavy Metals of Relevance to Human Health Induce Genomic Instability](#), *The Journal of Pathology*, **195**: 293-299 (2001).
- [4] Lee K.P., Arnot T.C., Mattia D., [A Review of Reverse Osmosis Membrane Materials for Desalination-Development to Date and Future Potential](#), *Journal of Membrane Science*, **370**: 1-22 (2011).
- [5] Barakat M.A., Schmidt E., [Polymer-Enhanced Ultrafiltration Process for Heavy Metals Removal from Industrial Waste Water](#), *Desalination*, **256**: 90-93 (2010).
- [6] Blanchard G., Maunaye M., Martin G., [Removal of Heavy Metals from Waters by Means of Natural Zeolites.](#), *Water Research*, **18**: 1501-1507 (1984).
- [7] Ehsaninamin P., [Adsorption of Copper, Cobalt and Manganese Ions from Aqueous Solutions Using Oxidized Multiwalled Carbon Nano Tubes](#), *Environment Protection Engineering*, **42**: 75-85 (2016).
- [8] Geim A.K., Novoselov K.S., [The Rise of Graphene](#), *Nat. Mater.*, **6**: 183–91 (2007).
- [9] Singh V., Joung D., Zhai L., Das S., Khondaker S.I., Seal S., [Graphene Based Materials: Past, Present and Future](#), *Prog. Mater. Sci.*, **56**(8): 1178–1271 (2011).
- [10] Chen Y, Chen L, Bai H., Li L., [Graphene Oxide–Chitosan Composite Hydrogels as Broad-Spectrum Adsorbents for Water Purification](#), *J. Mater. Chem. A*, **1**: 1992 (2013).
- [11] Chandra V., Park J., Chun Y., Lee J.W., Hwang I, Kim K.S., [Water-Dispersible Magnetite-Reduced Graphene Oxide Composites for Arsenic Removal](#), *ACS Nano*, **4**(7): 3979-86 (2010).
- [12] Chandra V., Kim K.S., [Highly Selective Adsorption of Hg²⁺ by a Polypyrrole-Reduced Graphene Oxide Composite](#), *Chem. Commun. (Camb)*, **47**(13): 3942–4 (2011).
- [13] Zhang N., Qiu H., Wang Y.Si., Gao J., [Fabrication of Highly Porous Biodegradable Monoliths Strengthened by Graphene Oxide and Their Adsorption of Metal Ions](#), *Carbon* **49**(3): 827–837 (2011).
- [14] Li L., Fan L., Sun M., Qiu H., Li X., Duan H., Luo C., [Adsorbent for Chromium Removal Based on Graphene Oxide Functionalized with Magnetic Cyclodextrin-Chitosan](#), *Colloids Surf. B. Biointerfaces*, **107**: 76–83 (2013).
- [15] Chen Y., Chen L., Bai H., Li L., [Graphene Oxide–Chitosan Composite Hydrogels as Broad-Spectrum Adsorbents for Water Purification](#), *J. Mater. Chem. A*, **1**(6): 1992-1999 (2013).
- [16] Crini G., [Recent Developments in Polysaccharide-Based Materials Used as Adsorbents in Wastewater Treatment](#), *Prog. Polym. Sci.*, **30**(1): 38–70 (2005).
- [17] Benguella B., [Cadmium Removal from Aqueous Solutions by Chitin: Kinetic and Equilibrium Studies](#), *Water Res.*, **36** (10), 2463–2474 (2002).

- [18] Benguella B., Benaissa H., [Effects of Competing Cations on Cadmium Biosorption by Chitin](#), *Water Res.*, **201**: 143-150 (2002).
- [19] Sillanpää M.E., Rämö J.H., [Decomposition of Beta-Alaninediacetic Acid and Diethylenetriamine-Pentaacetic Acid by Hydrogen Peroxide in Alkaline Conditions](#), *Environ. Sci. Technol.*, **35**(7), 1379–84 (2001).
- [20] Li X., Zhou H., Wu Z., [Studies of Heavy Metal Ion Adsorption on Chitosan/Sulfydryl-Functionalized Graphene Oxide Composites](#), *Journal of Colloid & Interface Science*, **448**: 379-388 (2015).
- [21] Verma R., Gupta V.D., [Detection of Heavy Metal Ions in Contaminated Water by Surface Plasmon Resonance Based Optical Fibre Sensor Using Conducting Polymer and Chitosan](#), *Journal of Colloid & Interface Science*, **166**: 576-575 (2015).
- [22] Pandey S., Tiwari S., [Facile Approach to Synthesize Chitosan Based Composite-Characterization and Cadmium\(II\) Ion Adsorption Studies](#), *Carbohydrate Polymers*, **134**: 646-646 (2015).