

سنتز و شناسایی نانوجاذب گرافن مغناطیسی تثبیت شده روی بسپار نایلون ۶ و به کارگیری آن برای حذف آلاینده یون سرب (II) از محلول آبی

سیدیداله میرنظامی^۱، مهران دولو^{۲*}، محمودرضا سهرابی^۳، مرتضی خسروی^۴ و فرشته مطیعی^۵

۱- دانشجوی دکتری شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران

۲- دانشیار شیمی پلیمر، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران

۳- استاد شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران

۴- استاد شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران

۵- استادیار شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران

دریافت: مرداد ۱۳۹۶، بازنگری: آبان ۱۳۹۶، پذیرش: آذر ۱۳۹۶

چکیده: در این پژوهش، نانو جاذب گرافن مغناطیسی (GM) تهیه و تثبیت آن بر سطح بسپار نایلون ۶ (N6) برای حذف آلاینده یون سرب (II) از محلول آبی، انجام شد. شناسایی جاذب تهیه شده با به کارگیری پراش پرتو ایکس (XRD)، طیفسنجی فرسوخ تبدیل فوریه (FT-IR)، تجزیه عنصری (با روش EDS)، میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) و تعیین مساحت سطح (BET) انجام گرفت. با توجه به تصاویر SEM، اندازه نانوذره‌های مغناطیسی (Fe₃O₄) بین ۳۳ تا ۷۴ نانومتر بود که بیانگر توزیع به نسبت یکنواخت آن‌ها بر بستر نایلون ۶ بود. همچنین، تجزیه عنصری نانوجاذب سه‌جزیی گرافن مغناطیسی نایلون ۶ وجود سه عنصر کربن، اکسیژن و آهن را در ساختار آن تأیید می‌کند. در ادامه، نتایج طیفسنجی فرسوخ تبدیل فوریه (FT-IR) و پراش پرتو ایکس (XRD) نشان‌دهنده تشکیل نانوجندسازه موردنظر است. مساحت سطح ویژه (BET) این نانوجاذب چندسازه سه‌جزیی گرافن مغناطیسی نایلون ۶ با گاز نیتروژن اندازه‌گیری و برابر با ۱۸۹ m²/g گزارش شد. یکی از ویژگی‌های نانوجاذب تهیه شده، تبدیل گرافن از حالت دوعبده به حالت سه‌بعدی با به کارگیری سطح بسپار بود که باعث افزایش سطح جاذب و در نتیجه بالا بردن بازده جذب برای حذف آلاینده‌ها است. ویژگی دیگر این جاذب، مغناطیسی بودن آن است که جداسازی (خارج کردن) آن را پس از جذب آلاینده‌ها با یک آهنربای خارجی آسان می‌سازد. عوامل مؤثر بر بازده حذف، شامل pH محلول، زمان تماس، مقدار جاذب، غلظت آلاینده یون سرب (II) و دمای محلول، مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، شرایط بهینه برای حذف آلاینده یون سرب (II)، ۹۵٪ به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: جاذب، حذف، گرافن، نانوذره‌های مغناطیسی، نایلون ۶، یون سرب

مقدمه

آلاینده‌های به دست آمده از صنایع عامل اصلی آلوده کردن بخش‌های متفاوت محیط زیست و از همه مهم‌تر آلوده کردن آب کره زمین شده است. این معضل سلامتی انسان، سایر جانداران و به طور

امروزه به دلیل افزایش جمعیت جهان ایجاد صنایع متفاوت برای تأمین نیازهای متنوع بشر امری اجتناب‌ناپذیر است.

کلی محیط‌زیست را تهدید می‌کند. آلاینده‌های محیط‌زیست بسیار متنوع هستند. از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به آلاینده‌های یون‌های فلزات سنگین مانند سرب، کادمیم، مس، جیوه و سایر اشاره کرد. در حال حاضر آلاینده یون سرب (II) به دلیل کاربردهای متنوع و زیاد فلز سرب در صنایع نسبت به دیگر یون‌های فلزهای سنگین از فراوانی بیشتری برخوردار و اثرات سمی آن نیز بیشتر و نگران کننده‌تر است. لازم به توضیح است که یون سرب (II) از صنایع باتری‌سازی، دباغی، رنگ‌سازی، آبکاری، کاغذ و چاپ، استخراج و خالص‌سازی سرب به درون آب منتقل و از طریق آب به سایر قسمت‌های محیط‌زیست منتشر می‌شود [۱ تا ۳]. در ادامه، از طریق گیاهان و آبزیان وارد چرخه غذایی و بدن انسان شده و باعث ایجاد مسمومیت حاد و در نهایت مرگ می‌شود. حد مجاز غلظت آلاینده یون سرب (II) در آب آشامیدنی از سوی سازمان بهداشت جهانی (WHO)، ۵۰ میکروگرم بر دسی‌متر مکعب (mg/l) ³ (DM) گزارش شده است. غلظت بیش از حد یون سرب (II) در آب باعث ایجاد نارسایی و انواع بیماری‌ها، از جمله عقب ماندگی ذهنی، تشنج، کم‌خونی، سرطان‌زایی، ضایعات مغزی، نخاعی و ایجاد اختلال در کبد و کلیه‌ها می‌شود [۴ تا ۱۱]. البته این مشکل از دید دستداران محیط‌زیست پنهان نمانده و برای حذف و کاهش این آلاینده‌ها از آب و فاضلاب روش‌ها و پیشنهادهایی آورده‌اند که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به انعقاد، تبادل یون، اکسایش و کاهش، صافش، اسمز معکوس و جذب اشاره کرد. لازم به یادآوری است که روش جذب، به دلیل سادگی، کم‌هزینه، مؤثر و کارا بودن نسبت به سایر روش‌ها بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد. به این اساس روش جذب توسعه روزافزونی پیدا کرده و از انواع جاذب‌های طبیعی مانند زئولیت‌ها، کربن، انواع بافت‌های گیاهی و جانوری، جاذب‌های تهیه‌شده با نانوذره‌های متفاوت و جاذب‌های بسیار برای حذف و کاهش آلاینده یون‌های فلزهای سنگین مانند یون سرب (II) استفاده شده است. در سال‌های اخیر، استفاده از جاذب‌های کربنی شامل، کربن فعال، نانولوله‌های کربنی، گرافن اکسید و گرافن نسبت به سایر جاذب‌های تهیه‌شده افزایش یافته است [۴ تا ۱۸]. گرافن (G) یکی از شکل‌های کربن است که

در سال‌های اخیر مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. گرافن شامل صفحه‌هایی از اتم‌های کربن به ضخامت یک اتم و به شکل شش‌وجهی‌های منظم با هیبرید sp^2 که با یکدیگر پیوند دارند، تشکیل شده است. گرافن به علت ساختار و ویژگی منحصر به فرد از قبیل رسانایی الکتریکی بسیار بالا، استحکام مکانیکی زیاد، رسانایی گرمایی بالا و سایر ویژگی ویژه مورد توجه پژوهشگران واقع شده است. گرافن به دلیل ویژگی‌های بیان شده در صنایع متفاوت مانند صنعت نانو الکتریک، تولید خازن‌ها، حسگرها، کاتالیست‌ها، صنایع دارویی و تقویت کننده‌های چندسازه مورد استفاده زیادی پیدا کرده است [۱۷ تا ۲۰]. گرافن را می‌توان از اکسایش گرافیت طبیعی و کاهش آن تولید کرد. در این روش گرافیت به وسیله اسیدهای قوی و مواد اکسنده به گرافن اکسید (GO) تبدیل می‌شود. پس از عمل اکسایش گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار مانند هیدروکسیل، کربوکسیل و کربونیل روی لایه‌های گرافن اکسید ایجاد می‌شوند که باعث قطبی شدن گرافن اکسید و انحلال بهتر آن در آب، پراکندگی مطلوب در بسترهای بسیار و تثبیت بهتر بر سطح بسیار می‌شود. این ویژگی‌ها باعث شده که مواد افزودنی بیشتری در تولید نانوجندسازهای بسیاری استفاده شود. در ادامه، گرافن اکسید با تعدادی از مواد شیمیایی کاهنده به گرافن کاهش می‌یابد [۲۱]. برای تولید نانوجندسازهای بسیاری، سه روش متداول بسیارش درجا، آمیزه‌سازی، ذوب و حل کردن است. از این روش‌ها، حل کردن یک روش مناسب است که چندسازه با پراکندگی بهتر را تولید می‌کند. نایلون ۶ (N6) یکی از بسیارهای مهم است که به دلیل ویژگی منحصر به فرد و کاربرد گسترده آن توجه پژوهشگران زیادی را جلب کرده است. در پژوهشی از نانوذره‌های مغناطیسی چندسازه نایلون ۶ برای میکرواستخراج هیدروکربن معطر از نمونه‌های آبی استفاده کرده‌اند [۲۲]. در پژوهشی با عمل بسیارش ترکیب گرافن/ نایلون ۶ تولید و برای تعیین ساختار و ویژگی مورد بررسی قرار داده شد [۲۳]. در پژوهشی دیگر نانوجندسازهای گرافن/ نایلون تهیه و عملکرد آن بررسی و مشخص کرده‌اند [۲۴]. همچنین، گرافن/ نایلون ۶ تهیه و اثر طول زنجیره بر ویژگی گرمایی آن مورد بررسی قرار گرفته است [۲۵].

ترازوی آزمایشگاهی با دقت ۰٫۰۰۰۱ گرم برای توزین نمونه‌ها، دستگاه حمام فراصوت مدل Elmasonic 60 H برای همگن کردن نمونه‌ها و همزن مکانیکی مدل EURO-STD به کار گرفته شد.

روش‌ها

روش تهیه گرافیت اکسید

بر پایه روش هامر، ابتدا ۵۰ میلی‌لیتر سولفوریک اسید را درون یک بشر یک لیتری ریخته و درون حمام یخ روی یک همزن مغناطیسی قرار داده شد. مخلوط به مدت ۱۰ دقیقه هم‌زده شد. ابتدا ۱ گرم پودر گرافیت به آرامی و در ادامه ۰٫۵ گرم سدیم نیترات به مخلوط درون بشر افزوده شد. سپس، ۳ گرم پتاسیم پرمنگنات به تناوب و به مدت ۲ ساعت به آرامی به مخلوط واکنش افزوده شد. در طول این مدت دمای واکنش زیر ۱۰ درجه سانتی‌گراد نگاه‌داشته شد. مخلوط را از حمام یخ خارج کرده و با استفاده از گرمکن دمای آن به ۳۵ درجه سانتی‌گراد رسانده شد. مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه در همین دما نگاه‌داشته شد. در ادامه بشر حاوی مخلوط را درون حمام یخ قرار داده و حدود ۵۰ میلی‌لیتر آب دو بار تقطیر به تناوب و به آرامی به مخلوط واکنش افزوده شد. دمای واکنش بالا رفته و در ادامه دمای مخلوط با هیتر به ۹۸ درجه سانتی‌گراد رسانده و به مدت ۳۰ دقیقه در این شرایط نگاه‌داشته شد. پس از آن، حدود ۵۰ میلی‌لیتر آب دو بار تقطیر و ۱۰ میلی‌لیتر محلول ۲۵٪ هیدروژن پراکسید به‌آرامی به آن افزوده و سپس، گرمکن خاموش شد تا مخلوط واکنش خنک شود [۲۶]. پس از رسیدن به دمای محیط مخلوط واکنش با پمپ خلاء صاف شد. رسوب به‌دست آمده گرافیت اکسید بود. رسوب گرافیت اکسید طی چند مرحله با مخلوط آب، اتانول و در پایان با آب دو بار تقطیر شسته شد تا pH آن به حدود ۷ برسد. آنگاه رسوب به‌دست آمده برای خشک کردن به مدت ۷۲ ساعت درون آون خلاء قرار داده شد.

روش تهیه نانوذرات گرافن اکسید مغناطیسی (GOM)

ابتدا ۱ گرم از گرافیت اکسید خشک که در مرحله پیش تهیه

در پژوهش حاضر، اصلاح سطح نانوذره‌های گرافن برای پراکنش بهتر و افزایش سطح در بستر بسپاری طرح شده صورت پذیرفته و در این راستا، گرافن دوبعدی به سه‌بعدی تبدیل شده است. از این رو، نانوجندسازه گرافن مغناطیسی نایلون ۶ با اکسایش گرافیت طبیعی، مغناطیسی کردن و تثبیت آن بر نایلون ۶ و سپس کاهش آن، تهیه و پس از شناسایی به‌کارگیری آن برای حذف آلاینده یون سرب (II) از محلول آبی مورد بررسی قرار گرفت. pH و دمای محلول، زمان تماس آلاینده و جاذب، غلظت اولیه آلاینده و مقدار جاذب که از عوامل مهم و مؤثر بر درصد بازده حذف هستند نیز بررسی شد.

بخش تجربی

مواد

گرافیت طبیعی، آهن (III) کلرید ۶ آبه، آهن (II) کلرید ۷ آبه، سدیم نیترات، پتاسیم پرمنگنات، سرب (II) نیترات، سدیم پورهیدرید، سدیم هیدروکسید، سولفوریک اسید ۹۸٪، محلول آمونیاک ۲۵٪، هیدروژن پراکسید ۲۵٪ (آب اکسیژنه)، هیدروکلریک اسید، اتانول، فرمیک اسید، که همگی از شرکت مرک آلمان و نایلون ۶ از شرکت سیگما آلدریج تهیه شد.

دستگاه‌ها

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل philips XL 30 S-FG برای گرفتن تصاویر SEM و گرفتن طیف تفکیک انرژی (EDS) برای تجزیه عنصری نمونه‌ها، طیف‌سنج فرسوخ تبدیل فوریه (FT-IR) مدل Thermo Nicolet 8700-FTIR، دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل STOE STADI P برای شناسایی فازهای موجود در نمونه‌ها، طیف‌سنج جذب اتمی شعله‌های مدل (Varan AA 240) برای اندازه‌گیری مقدار جذب یون سرب (II) بر نانوجاذب، دستگاه متر مدل Jenway 3510U.K برای اندازه‌گیری pH محلول، دستگاه گریزانه مدل Universal 320Hettich همراه با یک دستگاه پمپ خلاء برای جداسازی، صاف کردن و خالص‌سازی نمونه‌ها، دستگاه

شد، به درون یک بالن ۵۰۰ میلی لیتری ریخته و ۱۰۰ میلی لیتر آب دوبار تقطیر به آن افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه در حمام فرا صوت قرار داده شد. مقدار ۲/۴ گرم از نمک آهن (III) کلرید ۶ آب و ۰/۸۹ گرم از نمک آهن (II) کلرید ۴ آب در حضور جریان ثابتی از گاز نیتروژن به مخلوط همگن گرافن اکسید افزوده شد. در طی انجام واکنش، مخلوط واکنش با همزن مکانیکی با ۱۴۰۰ دور در دقیقه هم زده می شد. دمای واکنش به ۸۵ درجه سانتی گراد رسانده شد و پس از ۲۰ دقیقه، ۱۰ میلی لیتر آمونیاک ۲۵٪ به مخلوط واکنش افزوده و مخلوط واکنش به مدت ۴۵ دقیقه در این شرایط نگهداری شد. در ادامه، گرمکن را خاموش کرده و مخلوط درون بالن به آهستگی سرد شد تا به دمای محیط برسد. سپس، نانوذره های گرافن اکسید مغناطیسی تهیه شده با آهنربای خارجی از مخلوط جدا و دو بار با محلول آب و اتانول و سه بار با آب دو بار تقطیر به طور کامل شسته شد تا تمام ناخالصی ها آن حذف شوند. در نهایت رسوب سیاه رنگ نانوذره های گرافن اکسید مغناطیسی تولید شده برای خشک شدن به مدت ۷۲ ساعت درون آن تحت خلاء قرار داده شد.

روش اندازه گیری مقدار جذب یون سرب (II) با نانوجاذب چندسازه سه جزئی گرافن مغناطیسی نایلون ۶

۲۵ میلی لیتر از نمونه محلول حاوی آلایند یون سرب (II) درون یک بشر ۱۰۰ میلی لیتری ریخته و سپس ۰/۰۲ گرم از نانوجاذب به بشر حاوی آلایند یون سرب (II) افزوده شد. مخلوط به دست آمده با همزن مکانیکی با سرعت ۱۰۰۰ دور در دقیقه هم زده می شد و هر ۱۰ دقیقه از محتوی درون بشر نمونه برداری می شد. پس از صاف کردن و جداسازی نمونه ها با دستگاه گریزان، مقدار جذب یون سرب (II) به وسیله جاذب تهیه شده با دستگاه جذب اتمی شعله ای و به کارگیری معادله های ۱ و ۲ اندازه گیری و محاسبه می شد.

(۱)

$$100 \times ((C_0 - C_e) / C_0) = \text{درصد حذف آلایند یون سرب}$$

(۲)

$$q_e = (C_0 - C_e) V / W$$

که در آن C_0 غلظت اولیه یون سرب (II) در محلول (mg/l) و C_e غلظت تعادلی یون سرب (II) در محلول (mg/l) و q_e مقدار یون های جذب شده به ازای واحد وزن جاذب (mg/g) و V حجم

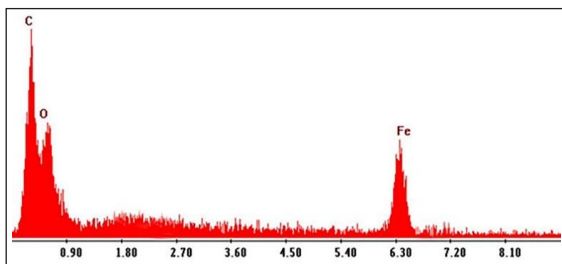
شد، به درون یک بالن ۵۰۰ میلی لیتری ریخته و ۱۰۰ میلی لیتر آب دوبار تقطیر به آن افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه در حمام فرا صوت قرار داده شد. مقدار ۲/۴ گرم از نمک آهن (III) کلرید ۶ آب و ۰/۸۹ گرم از نمک آهن (II) کلرید ۴ آب در حضور جریان ثابتی از گاز نیتروژن به مخلوط همگن گرافن اکسید افزوده شد. در طی انجام واکنش، مخلوط واکنش با همزن مکانیکی با ۱۴۰۰ دور در دقیقه هم زده می شد. دمای واکنش به ۸۵ درجه سانتی گراد رسانده شد و پس از ۲۰ دقیقه، ۱۰ میلی لیتر آمونیاک ۲۵٪ به مخلوط واکنش افزوده و مخلوط واکنش به مدت ۴۵ دقیقه در این شرایط نگهداری شد. در ادامه، گرمکن را خاموش کرده و مخلوط درون بالن به آهستگی سرد شد تا به دمای محیط برسد. سپس، نانوذره های گرافن اکسید مغناطیسی تهیه شده با آهنربای خارجی از مخلوط جدا و دو بار با محلول آب و اتانول و سه بار با آب دو بار تقطیر به طور کامل شسته شد تا تمام ناخالصی ها آن حذف شوند. در نهایت رسوب سیاه رنگ نانوذره های گرافن اکسید مغناطیسی تولید شده برای خشک شدن به مدت ۷۲ ساعت درون آن تحت خلاء قرار داده شد.

آماده سازی و تهیه نانوجاذب چندسازه سه جزئی گرافن مغناطیسی نایلون ۶ (GMN6)

مقدار ۱۵۰ میلی گرم از بسپار نایلون ۶ در ۱۵ میلی لیتر فرمیک اسید ۳۵ درجه سانتی گراد حل شد تا محلول نایلون ۶ تهیه شود. سپس، ۲۰۰ میلی گرم از نانوذره های گرافن اکسید مغناطیسی را در یک بشر ۲۵۰ میلی لیتری ریخته و ۱۰۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر به آن افزوده و برای حل و همگن شدن به مدت ۲۰ دقیقه با حمام فرا صوت هم زده شد. سپس، مخلوط درون این بشر به آرامی به بشر حاوی محلول نایلون ۶ افزوده و بلافاصله ترکیبی ژل مانند از سه ماده گرافن اکسید، نانو ذره های مغناطیسی و نایلون ۶ تشکیل شد است. ژل جامد به دست آمده به دلیل مغناطیسی بودن به راحتی با یک آهنربای خارجی جدا و سه بار با محلول آب مقطر و اتانول شسته شد. ژل سه جزئی همان گرافن اکسید مغناطیسی

تجزیه عنصری

طیف EDS نانوجاذب چندسازه سه جزئی گرافن مغناطیسی نایلون ۶ تهیه شده در شکل ۲ نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می شود، این طیف بیانگر وجود سه عنصر Fe، O و C در ساختار نانوجاذب چندسازه سه جزئی گرافن مغناطیسی نایلون ۶ است.



شکل ۲ طیف EDS نانوجاذب چندسازه سه جزئی گرافن مغناطیسی نایلون ۶

طیف های فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)

ساختار نایلون ۶ (N6)، گرافن (G)، نانوذره های مغناطیسی (M)، گرافن اکسید (GO) و نانوجاذب چندسازه سه جزئی گرافن مغناطیسی نایلون ۶ (GMN6) با دستگاه طیف سنج فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) مشخص شد. طیف ها در شکل ۳ نشان داده شده است. در شکل ۳ نوارهای 3422 cm^{-1} ، 3378 cm^{-1} ، 3433 cm^{-1} و 3325 cm^{-1} که به آب و گروه عاملی O-H مربوط هستند به ترتیب در ساختار $\text{MGN6} \cdot \text{N6} \cdot \text{G} \cdot \text{GO}$ وجود دارند. دو نوار 2864 cm^{-1} و 2920 cm^{-1} نوارهای موجود در 2866 cm^{-1} و 2935 cm^{-1} نشان دهنده گروه CH_2 کششی آلیفاتیک در نانوجاذب چندسازه سه جزئی گرافن مغناطیسی نایلون ۶ و نانوذره های مغناطیسی است [۲۷ و ۲۸]. در شکل ۳ نوار 1730 cm^{-1} تنها نوری است که در طیف گرافن اکسید مشاهده شده و نشان دهنده وجود گروه عاملی $\text{C}=\text{O}$ گروه کربونیلی در ساختار گرافن اکسید است. این نوار در طیف گرافن حذف شده که به طور دقیق تأییدی بر کاهش گرافن اکسید به گرافن است. در شکل ۳ نوار 3063 cm^{-1} در ترکیب نایلون ۶ نشان دهنده وجود گروه کربوکسیل است. همچنین، نوار قوی 581 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند Fe-O در ساختار نانوذره های مغناطیسی Fe_3O_4 است [۲۹ و ۳۰]. این یافته ها نشان داد که نانوذره های

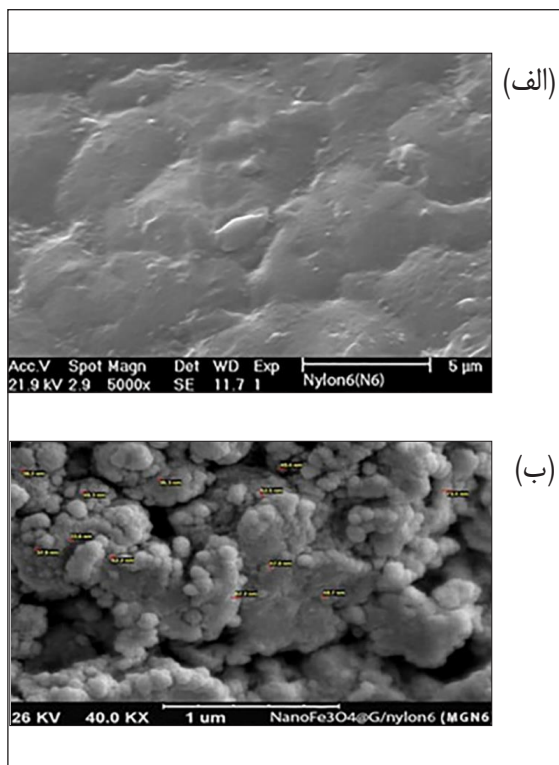
محلول (l) و W وزن جاذب (g) است.

نتیجه ها و بحث

شناسایی نانوجاذب گرافن مغناطیسی / نایلون ۶

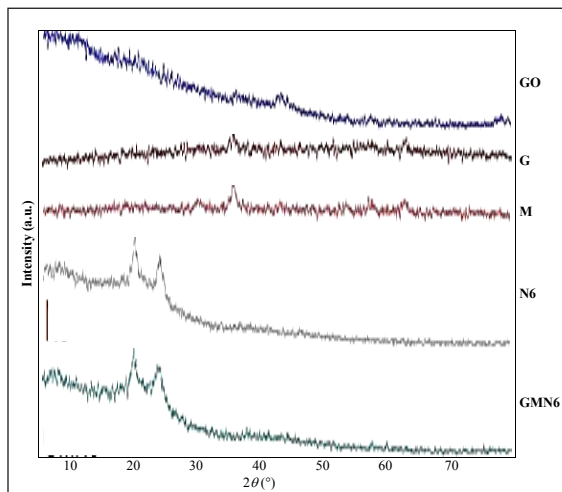
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

شکل ۱-الف و ب تصاویر SEM نایلون ۶ و نانوجاذب چندسازه گرافن مغناطیسی نایلون ۶ را نشان می دهد. شکل ۱-الف تصویر SEM فیلم نایلون ۶ را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود، نایلون ۶ دارای سطحی یکپارچه چروکیده، خشن و پر از ناهمواری های نامنظم است. تصویر SEM نانوجاذب چندسازه سه جزئی گرافن مغناطیسی نایلون ۶ در شکل ۱-ب نشان داده شده است. همان طور که به نظر می رسد، اندازه نانوذره های مغناطیسی Fe_3O_4 بین ۳۳ تا ۷۴ نانومتر است که به طور تقریبی یکنواخت بر بستر نایلون ۶ گسترده شده است.



شکل ۱ تصویرهای (الف) میکروسکوپ الکترونی نایلون ۶ و (ب) نانوجاذب چندسازه سه جزئی گرافن مغناطیسی نایلون ۶

مغناطیسی نایلون ۶ دارد.



شکل ۴ الگوهای پراش پرتو ایکس گرافن اکسید (GO)، گرافن (G)، نانوذره‌های مغناطیسی (M)، نایلون ۶ (N6)، نانوجاذب چندسازه سه‌جزئی گرافن مغناطیسی نایلون ۶ (GMN6)

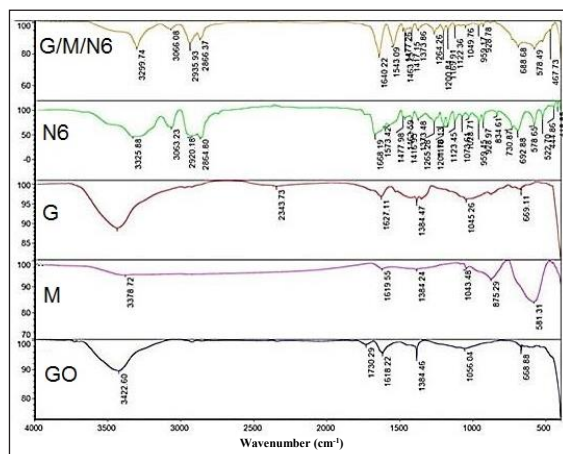
مساحت سطح نمونه

یکی از ویژگی‌های مواد نانوجاذب، داشتن مساحت سطح ویژه زیاد است. مساحت سطح ویژه نانوجاذب چندسازه سه‌جزئی گرافن مغناطیسی نایلون ۶ تهیه‌شده در این پژوهش با به‌کارگیری گاز نیتروژن و روش BET اندازه‌گیری شد که برابر با $189 \text{ m}^2/\text{g}$ بود.

بررسی اثر زمان تماس در حذف آلاینده یون سرب (II) با نانوجاذب کامپوزیت سه‌جزئی گرافن مغناطیسی نایلون ۶

برای بررسی اثر زمان تماس بر درصد حذف آلاینده یون سرب (II) با نانوجاذب چندسازه سه‌جزئی گرافن مغناطیسی نایلون ۶ تهیه‌شده، ۲۵ میلی‌لیتر محلول ۲ppm سرب (II) با pH برابر با ۷، سرعت همزن ۱۰۰۰ دور بر دقیقه و در دمای محیط با 0.2 g از نانوجاذب تماس داده شد. سپس نمونه‌گیری در زمان‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ دقیقه انجام و درصد حذف آلاینده تعیین شد. نتایج مربوط در شکل ۵ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، هرچه زمان تماس بیشتر باشد، مقدار جذب یون سرب (II) بیشتر می‌شود. مقدار زمان بهینه جذب با توجه به نمودار شکل ۵، ۲۰ دقیقه

گرافن مغناطیسی با موفقیت تهیه و بر سطح نایلون ۶ تثبیت شده است. با مقایسه طیف سه ترکیب گرافن، نایلون ۶ و نانوذره‌های مغناطیسی با طیف نانوجاذب چندسازه سه‌جزئی گرافن مغناطیسی نایلون ۶ مشاهده شد که نوارهای موجود در سه ترکیب در طیف نانوجاذب چندسازه سه‌جزئی گرافن مغناطیسی نایلون ۶ با اندکی تغییر در شدت و محل طیف‌ها همگی موجود و قابل مشاهده است.



شکل ۳ طیف‌های FT-IR گرافن اکسید (GO)، نانوذره‌های مغناطیسی (M)، گرافن (G)، نایلون ۶ (N6) و نانوجاذب چندسازه سه‌جزئی گرافن مغناطیسی نایلون ۶ (GMN6)

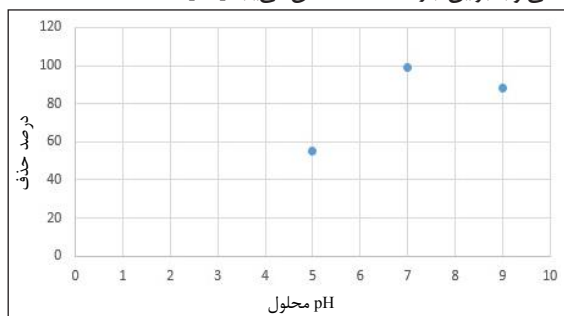
پراش پرتو ایکس

در شکل ۴ الگوهای XRD گرافن اکسید (GO)، گرافن (G)، نانوذره‌های مغناطیسی (M)، نایلون ۶ (N6) و نانوجاذب چندسازه سه‌جزئی گرافن مغناطیسی نایلون ۶ (GMN6) نشان داده شده است. [۳۲ و ۳۳]. الگوهای XRD برای گرافن و گرافن اکسید با الگوهای نمونه‌های مرجع هم‌خوانی دارند [۳۲ تا ۳۴]. الگوی نانوذره‌های مغناطیسی Fe_3O_4 نیز در شکل ۴ با منابع هم‌خوانی کامل داشته و بیانگر این است که فرایند مغناطیسی شدن به‌طور مطلوب انجام شده است [۳۵]. مقایسه الگوی XRD نانوجاذب چندسازه سه‌جزئی گرافن مغناطیسی نایلون ۶ (GMN6) با الگوهای XRD گرافن، نانوذره‌های مغناطیسی و نایلون ۶ دلالت بر تشکیل موفقیت‌آمیز نانوجاذب چندسازه سه‌جزئی گرافن

1. Brunauer-Emmett-Teller

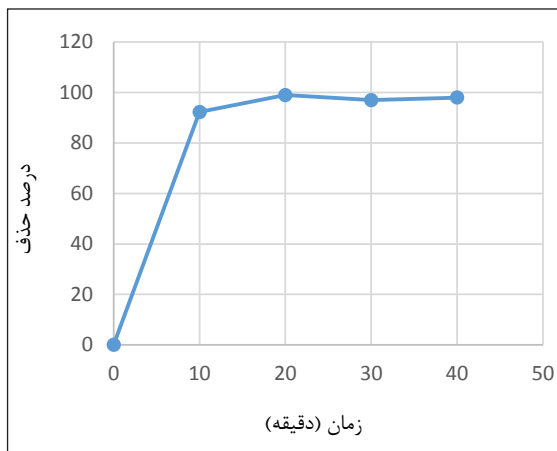
بررسی اثر pH در حذف آلاینده یون سرب (II) به وسیله نانوجاذب چندسازه سه جزیی گرافن مغناطیسی نایلون ۶

برای این منظور ۲۵ میلی لیتر محلول ۲ ppm سرب (II) با pH برابر با ۵، ۷ و ۹، در حال هم زدن با سرعت ۱۰۰۰ دور بر دقیقه، در دمای محیط با ۰٫۲ گرم از نانوجاذب تماس داده شدند. (برای تنظیم pH از محلول ۰٫۱ مولار HCl و ۰٫۱ مولار $NaCl$ استفاده شد). pH بهینه برای نانوجاذب چندسازه سه جزیی گرافن مغناطیسی نایلون ۶ تهیه شده برابر با ۷ به دست آمد (شکل ۷). در pH کمتر از ۷، درصد جذب پایین است. پایین بودن درصد جذب به علت وجود یون های H^+ محیط اسیدی است که به عنوان رقیبی برای یون سرب (II) بشمار می آید، زیرا یون های H^+ بخش هایی از سطح جاذب را اشغال کرده و در نتیجه به همان مقدار بازده حذف یون های سرب (II) کاهش می یابد. در نمودار شکل ۷ مشاهده می شود که با افزایش تدریجی pH بازده حذف یون های سرب (II) نیز به تدریج افزایش می یابد. زیرا با افزایش pH به طور منظم از غلظت یون های H^+ کاسته شده و بنابراین، به همان مقدار مکان های اشغال نشده و قابل دسترس برای جذب یون های سرب (II) در سطح نانوجاذب ایجاد می شود که در نتیجه بازده حذف به تدریج افزایش می یابد. این روند افزایشی در pH برابر ۷ به بیش ترین مقدار خود که pH بهینه است، می رسد، اما در pH های بالاتر از ۷ با افزایش تدریجی pH بازده حذف به تدریج کاهش می یابد. به نظر علت آن وجود یون های OH^- به دست آمده از بازی شدن محیط است که با یون های Pb^{2+} واکنش داده و ترکیب $Pb(OH)_2$ تشکیل می شود که به طور نسبی K_{sp} بزرگی دارد. بنابراین، یون های سرب (II) به صورت $Pb(OH)_2$ رسوب کرده و جذب سطح نانوجاذب نمی شوند و تعدادی از مکان های روی سطح نانوجاذب خالی و بنابراین، بازده حذف کاهش می یابد [۳۶].



شکل ۷ اثر pH بر درصد حذف آلاینده یون سرب (II) در مجاور نانوجاذب چندسازه سه جزیی گرافن مغناطیسی نایلون ۶

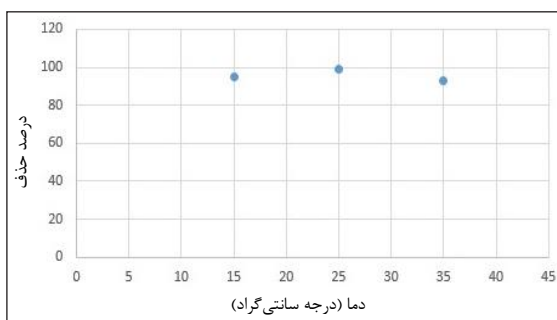
است (ثابت ماندن تقریبی درصد جذب پس از زمان بهینه به دلیل رسیدن به شرایط تعادل است که تعداد یون های جذب و واجذب شده باهم برابر می شود).



شکل ۵ اثر زمان تماس بر درصد حذف آلاینده یون سرب (II) در مجاور نانوجاذب چندسازه سه جزیی گرافن مغناطیسی نایلون ۶

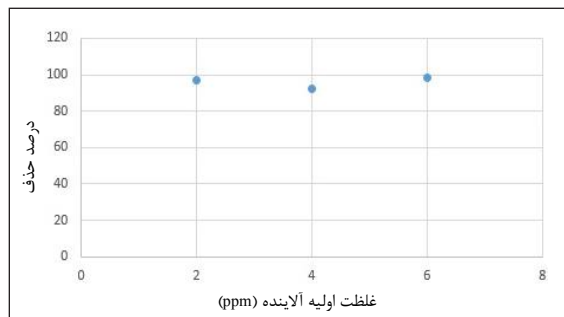
بررسی اثر دما بر حذف آلاینده یون سرب (II) با نانوجاذب چندسازه سه جزیی گرافن مغناطیسی نایلون ۶

برای این منظور ۲۵ میلی لیتر محلول ۲ ppm سرب (II) با pH برابر با ۷، در حال هم زدن با سرعت ۱۰۰۰ دور بر دقیقه، در دماهای ۱۵، ۲۵ و ۳۵ درجه سانتی گراد با ۰٫۲ گرم از نانوجاذب تماس داده شدند. نتایج به دست آمده در شکل ۶ ارائه شده اند. همان گونه که مشاهده می شود دمای بهینه برای نانوجاذب چندسازه سه جزیی گرافن مغناطیسی نایلون ۶، ۲۵ درجه سانتی گراد است.



شکل ۶ اثر دما بر درصد حذف آلاینده یون سرب (II) در مجاور نانوجاذب چندسازه سه جزیی گرافن مغناطیسی نایلون ۶

تهیه و در تماس با نانوجاذب قرارداد شده. همان طور که در شکل ۹ مشاهده می شود، غلظت بهینه ppm ۶ است.



شکل ۹ اثر غلظت آلاینده بر درصد حذف آلاینده یون سرب (II) در مجاور نانوجاذب چندسازه سه جزئی گرافن مغناطیسی نایلون ۶

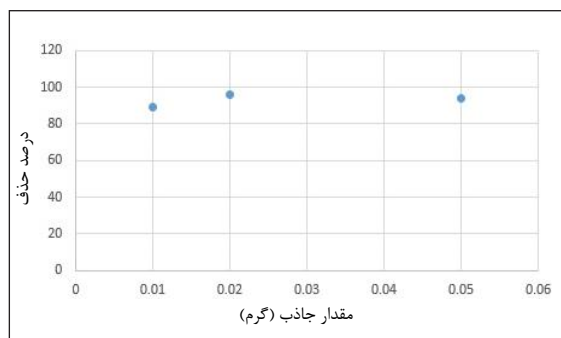
نتیجه گیری

در این کار پژوهشی، نانوجاذب چندسازه سه جزئی گرافن مغناطیسی نایلون ۶ با موفقیت تهیه و برای حذف آلاینده یون سرب (II) از محلول های آبی به کار گرفته شد. برای تهیه نانوجاذب از اجزای سازنده سعی شد روش های ساده و کم هزینه تر به کار گرفته شود. عوامل مؤثر بر مقدار درصد حذف آلاینده یون سرب (II) شناسایی و مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که نانوجاذب چندسازه سه جزئی گرافن مغناطیسی نایلون ۶ برای حذف آلاینده یون سرب (II) دارای مزایای زیر است:

- ۱- زمان تعادل مناسب و بهینه حدود ۲۰ دقیقه.
- ۲- توانایی جداسازی آسان با یک آهنربای خارجی که نسبت به جاذب های غیر مغناطیسی مزیت بزرگی است.
- ۳- بازده بالای ۹۵٪ حذف آلاینده یون سرب (II) نانوجاذب چندسازه سه جزئی گرافن مغناطیسی نایلون ۶ در مدت زمان بهینه مطلوب است.

بررسی اثر مقدار جاذب در حذف آلاینده یون سرب (II) به وسیله نانوجاذب چندسازه سه جزئی گرافن مغناطیسی نایلون ۶

در این بررسی، ۲۵ میلی لیتر محلول ppm ۲ سرب (II) با pH برابر با ۷، در حال هم زدن با سرعت ۱۰۰۰ دور بر دقیقه، در دمای محیط با مقادیر ۰٫۰۱، ۰٫۰۲ و ۰٫۰۵ گرم از نانوجاذب تماس داده شد. همان طور که در شکل ۸ مشاهده می شود، مقدار بهینه برای نانوجاذب چندسازه سه جزئی گرافن مغناطیسی نایلون ۶ تهیه شده، ۰٫۰۲ گرم است. شکل ۸ نشان می دهد که با افزایش مقدار جاذب درصد جذب و حذف یون سرب (II) به سبب افزایش مساحت سطح ویژه نانوجاذب، که رابطه مستقیم با مقدار جاذب دارد، افزایش می یابد.



شکل ۸ اثر مقدار جاذب بر درصد حذف آلاینده یون سرب (II) در مجاور نانوجاذب چندسازه سه جزئی گرافن مغناطیسی نایلون ۶

بررسی اثر غلظت اولیه در حذف آلاینده یون سرب (II) با نانوجاذب چندسازه سه جزئی گرافن مغناطیسی نایلون ۶

برای بررسی اثر غلظت یون سرب (II)، ۲۵ میلی لیتر از محلول های با غلظت ۲، ۴ و ۶ ppm حاوی آلاینده یون سرب (II) با pH برابر با ۷، در حال هم زدن با سرعت ۱۰۰۰ دور بر دقیقه، در دمای محیط با ۰٫۰۲ گرم از نانو جاذب

مراجع

[1] Davis, M.L.; Cornell, D.A.; "Introduction to environmental engineering", 2nd Ed., McGraw Hill, New York, 1991.

[2] Esalah, O.J.; Weber, M.E.; Vera, J.H.; Can. J. Chemical Engineering 78, 948-954, 2000.
[3] Ho, Y.S.; Ng, J.C.Y.; McKay, G.; Separation

- Science and Technology 36, 241–261, 2001.
- [4] Mudipalli, A.; Indian Journal of Medical Research 126, 518–527, 2007.
- [5] Bulut, Y.; Baysal, Z.; Journal of Environmental Economics and Management 78, 107-113, 2006.
- [6] Gundogdu, A.; Ozdes, D.; Duran, C.; Bulut, V.N.; Soylak, M.; Basri Senturk, H.; Journal of Chemical & Engineering Data 153, 62-69, 2009.
- [7] Chakravarty, S.; Mohanty, A.; Nag sudha, T.; Upadhyay, A.K.; Konar, J.; Sircar, J.K.; Madhukar, A.; Gupta, K.K.; Journal of Hazardous Materials 173, 502-509, 2010.
- [8] Sreeja lekshmi, K.G.; Anoop Krishnan, K.; Anirudhan, T.S.; Journal of Hazardous Materials 161, 1506-1513, 2009.
- [9] Tiemann, K.J.; Gamez, G.; Dokken, K.; Parsons, J.G.; Gardea-Torresdey, J.L.; Microchemical Journal 71, 287-293, 2002.
- [10] Asadi, F.; Shariatmadari, H.; Mirghaffari, N.; Journal of Hazardous Materials 154, 451-458, 2008.
- [11] Fu, F.; Wang, Q.; Journal of Environmental Management 92, 407–418, 2011.
- [12] Wang, L.K.; Vaccari, D. A.; Li, Y.; Hung, Y. T.; Shammass, N.K.; Humana 3, 141-197, 2005.
- [13] Bodalo-Santoyo, F.C.; Gomez-Carrasco, A.; Gomez-Gomez, J.L.; Maximo-Martin, E.; HidalgoMontesinos, F.; Desalination 155, 101-108, 2003.
- [14] Walsh, G.W.; Studies in environmental science 59, 3-44, 1994.
- [15] Zamboulis, D.; Peleka, E.N.; Lazaridis, N.K.; Matis, K.A.; Journal of Chemical Technology & Biotechnology 86, 335-344, 2011.
- [16] Liu, H.; Yang, F.; Zheng, Y.; Kang, J.; Qu, J.; Chen, J.P.; Water Research 45, 145-154, 2011.
- [17] Geim, A.K.; Graphene: status and prospects, Science 324, 1530–1534, 2009.
- [18] Naiya, T.K.; Bhattacharya, A.K.; Das, S.K.; Colloid and Interface Science 333, 14-26, 2009.
- [19] Balandin, A.A.; Ghosh, S.; Bao, W.Z.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Miao, F.; Lau, C.N.; Nano Letters 8, 902–907, 2008.
- [20] Gao, W.; Alemany, L.B.; Ci, L.; Ajayan, P.M.; Nature Chemistry 1, 403–408, 2009.
- [21] Schniepp, H.C.; Li, J.L.; McAllister, M.J.; Sai, H.; Herrera-Alonso, M.; Adamson, D.H.; Journal of Physical Chemistry B110, 8535–8539, 2006.
- [22] Emilia, M.; Gallardo, R.; Lucena, R.; Cardenas, S.; Valcarcel, M.; Journal of Chromatography A 1345, 43-49, 2014.
- [23] O’Neill, A.; Bakirtzis, D.; Dixon, D.; European Polymer Journal 59, 353–362, 2014.
- [24] Jin, J.; Rafiq, R.; Gill, Y.Q.; Song, M.; European Polymer Journal 49, 2617–2626, 2013.
- [25] Song, N.; Yang, J.; Ding, P.; Shengfu, T.; Liyi, Sh.; Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 73, 232–241, 2015.
- [26] Hummers, W.S.; Offeman, R.E.; Journal of the American Chemical Society 80, 1339, 1958.
- [27] Farinella, N.V.; Matos, G.D.; Arruda, M.A.Z.; Bioresource Technology 98, 1940–1946, 2007.
- [28] Ahmad, A.; Rafatullah, M.; Sulaiman, O.; Ibrahim, M.H.; Hashim, R.; Journal of Hazardous Materials 170, 357–365, 2009.
- [29] Safiur Rahman, M.; Rafiqul Islam, M.; Chemical Engineering 149, 273–280, 2009.
- [30] Singh, S.; Barick, K.C.; Bahadur, D.; Jour-

- nal of Hazardous Materials 192, 1539–1547, 2011.
- [31] Xu, C.; Wang, X.; Small 5, 2212-2217, 2009.
- [32] Chen, S.; Zhu, J.W.; Wu, X.D.; Han, Q.F.; Wang, X.; ACS Nano 4, 2822-2830, 2010.
- [33] Zhou, F.K.; Zhu, H.Y.; Yang, L.X.; Li, Z.C.; New Journal of Chemistry 34, 2950-2957, 2010.
- [34] Lu, Y.X.; Niu, M.; Qiao, R.R.; Gao, Y.M.; Journal of Physical Chemistry B 112, 14390-14394, 2008.
- [35] Sun, H.; Gao, L.; Lu, L.; Nano Research 4, 550-562, 2011.
- [36] Zhang, W.; Shi, X.; Zhang, Y.; Gu, W.; Li, B.; Xian, Y.; Journal of Materials Chemistry A 1, 1745-1753, 2013.

Synthesis and characterization of magnetic graphene nano-adsorbent stabilized on polymer nylon 6 and its application for removal of lead (II) ions contaminant form aqueous solution

Sayyed Yadollah Mirnezami¹, Mehran Davallo^{2,*}, Mahmoudreza Sohrbi³, Morteza Khosravi⁴, Fereshteh Mottiee⁵

1. PhD student in Applied Chemistry, Department of Chemistry, North Tehran Branch, Islamic Aazd University, Tehran, Iran.

2. Associate Prof. of Applied Chemistry, Department of Chemistry, North Tehran Branch, Islamic Aazd University, Tehran, Iran.

3. Prof. of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, North Tehran Branch, Islamic Aazd University, Tehran, Iran.

4. Prof. of Applied Chemistry, Department of Chemistry, North Tehran Branch, Islamic Aazd University, Tehran, Iran.

5. Asistant Prof. of Applied Chemistry, Department of Chemistry, North Tehran Branch, Islamic Aazd University, Tehran, Iran.

Recieved: Agust 2017, Revised: November 2017, Accepted: December 2017

Abstract: In this research, the magnetic graphene nanoparticle (GM) was synthesized and stabilized on nylon-6. The purpose of its synthesis is to remove lead ions (II) contaminant from the aqueous solution. The prepared nanocomposite was characterized using X-ray diffraction analysis (XRD), scanning electron microscope (SEM), Fourier transform infrared spectrometry (FT-IR), and surface area determination (BET). In order to optimize the removal of Pb(II) ions from the aqueous solution the graphene was converted from two-dimensional to three-dimensional structure by using nylon-6 as substract to increase the surface area of the graphene and consequently increase the adsorbent efficiency. Another advantage of the absorbent is its magnetic effect that allows adsorption of the contaminant and its easy separation by an external magnet. The influence of experimental parameters such as initial solution pH, contact time, adsorbent dosage, concentration of lead ions (II) solution, and solution temperature on the removal efficiency were investigated. At optimal conditions the removal efficiency of lead ions (II) achieved by adsorbent was 95%.

Keywords: Adsorbent, Removal efficiency, Graphene, Magnetic nanoparticles, Nylon-6 and Lead ions