

## حذف یون استرانسیم از محلول‌های آبی با استفاده از ۱،۳-دی آمینو گرافن و بازیابی مغناطیسی برگشت پذیر جاذب

سوده سجادی\*

پژوهشکده کاربرد پرتوها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، صندوق پستی ۱۱۳۶۵/۳۴۸۶، تهران - ایران

### چکیده:

۱،۳-دی آمینو گرافن ( $\text{NH}_2\text{-G-NH}_2$ ) با یک روش شیمیایی ساده سنتز و با روش‌های مختلف مشخصه‌یابی شد. جاذب تهیه شده برای حذف یون‌های استرانسیم از محلول‌های آبی استفاده شد و اثر پارامترهای مختلف بر روی میزان جذب یون استرانسیم بررسی شد. نتایج تجربی نشان داد که جذب استرانسیم از مدل ایزوترم لانگمویر با حداکثر ظرفیت جذب ۱۶۴ میلی گرم در هر گرم پیروی می‌کند، و داده‌های جذب به خوبی با مدل سینتیک شبه درجه دوم همخوانی داشت. مطالعات ترمودینامیکی نشان داد که فرآیند جذب دارای ماهیت گرماگیر و خود به خودی است. شرایط بهینه: غلظت استرانسیم ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، pH ۷ و ۶۰ درجه سانتیگراد است. بازیابی مغناطیسی جاذب با استفاده از یک سورفکتانت مغناطیسی با عاملدار کردن مغناطیسی غیرکوالانسی انجام شد. پس از بازیابی مغناطیسی جاذب، با تنظیم بارهای سطحی از طریق تغییر pH محلول، هر دو جز (جاذب و سورفکتانت مغناطیسی) بازیافت شدند. مطالعه واجذب با استفاده از محلول  $\text{HNO}_3$  نشان داد که جاذب قابلیت استفاده مجدد را دارد.

کلیدواژه‌ها: گرافن عاملدار شده، بازیابی مغناطیسی برگشت پذیر، یون استرانسیم.

## Removal of strontium ions from aqueous solutions by 1, 3-diamino-graphene and the reversible magnetic recovery of the adsorbent

Sodeh Sadjadi

Radiation Application Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, P.O. Box 11365-3486, Tehran, Iran

### Abstract:

1, 3-diamino-graphene ( $\text{NH}_2\text{-G-NH}_2$ ) materials were synthesized by a simple chemical method and characterized using different techniques. The prepared adsorbent was applied for the removal of strontium ions from aqueous solution and the effects of the various parameters were evaluated. The results revealed that strontium adsorption follow Langmuir isotherm model with maximum adsorption capacity of  $164 \text{ mg g}^{-1}$ , and the adsorption data fitted well into pseudo-second order model. Thermodynamic studies showed that adsorption process has endothermic and spontaneous nature. The recommended optimum conditions are: strontium concentration of  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , pH of 7, and  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ . The magnetic recovery of the adsorbent was performed using a magnetic surfactant to form a noncovalent magnetic functionalized graphene. After magnetic recovery of the adsorbent both components were recycled by tuning the surface charges through changing the pH of the solution. Desorption study using  $\text{HNO}_3$  solution indicated that the adsorbent had the potential for reusability.

**Keywords:** Functionalized graphene, Reversible magnetic recovery, Strontium ions.

\* Email: sadjadi.s.s@gmail.com

## مقدمه

یکی از محصولات شکافت تولید شده در قلب راکتورهای نیروگاه‌های هسته‌ای استرانسیم پرتوزا است که به صورت  $^{89}\text{Sr}$  با نیمه عمر ۵۱ روز و  $^{90}\text{Sr}$  با نیمه عمر نزدیک به ۲۹ سال وجود دارد که برای سلامتی انسان مضر است زیرا استرانسیم پرتوزا می‌تواند در مواد غذایی تجمع یابد. منبع دیگر برای استرانسیم پرتوزا استفاده مجدد از سوخت هسته‌ای است. به دلیل حلالیت زیاد استرانسیم، این یون از تحرک قابل توجهی برخوردار است و می‌تواند به خاک و آب‌های زیرزمینی انتقال یابد [۱] که در این صورت نیاز به آمایش خواهند داشت. از آنجا که استرانسیم از نظر شیمیایی مشابه کلسیم است، تجمع استرانسیم پرتوزا در بدن می‌تواند منجر به خطرات سلامتی طولانی مدت مانند سرطان خون یا سرطان استخوان شود که به دلیل توانایی استرانسیم در جایگزینی با کلسیم استخوان است [۲]. علاوه بر این، این شباهت ممکن است باعث مشارکت استرانسیم در موجودات آبی و زمین‌های کشاورزی شود و تهدیدی برای اکوسیستم است.

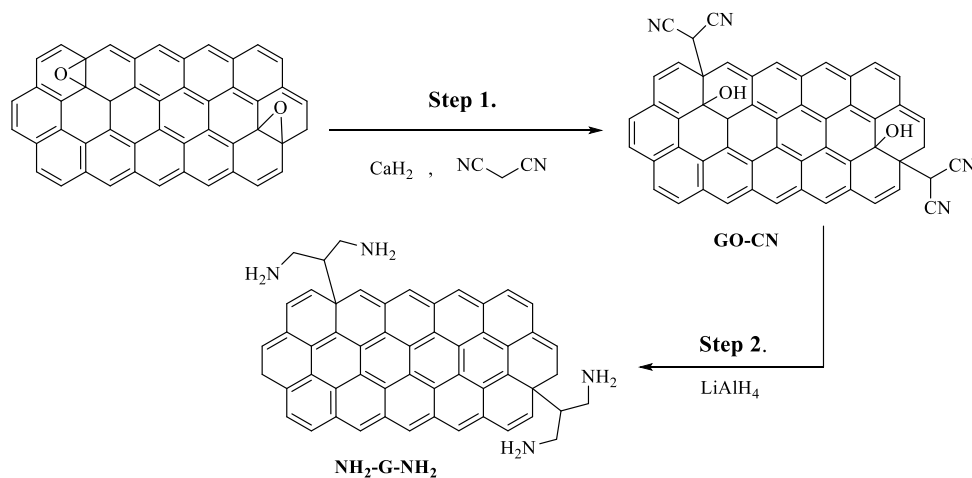
گرافن اکسید (GO)، یک آلوتروپ کربن با ساختار شبه صفحه دو بعدی است که خواص ساختاری منحصر به فردی مانند مساحت سطح بالا، مقاومت مکانیکی بسیار خوب و گروه‌های عاملی متنوع در سطح دارد که در زمینه‌های مختلف تحقیقاتی استفاده می‌شود. در میان کاربردهای مختلف، گرافن اکسید به عنوان جاذب برای تصفیه آب نتایج بسیار امیدوار کننده‌ای داشته است. با این حال، خاصیت پراکندگی خوب جاذب‌های گرافن اکسید در فازهای آبی به عنوان مانعی برای جداسازی و بازیافت این جاذب‌ها در نظر گرفته می‌شود. یک استراتژی برای رفع این مشکل، توسعه نانوکامپوزیت‌های گرافن مغناطیسی و کاهش گرافن اکسید است [۳]. اشکال استفاده از نانوکامپوزیت‌های گرافن مغناطیسی این است که تولید آن‌ها اغلب باعث تغییر ساختاری GO می‌شود و وجود نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  در سطح GO باعث کاهش سطح جذب موثر آن می‌گردد. اخیراً، چندین گروه تحقیقاتی با دستکاری بار سطحی از طریق تغییر pH محلول، جذب و دفع برگشت‌پذیر مواد مغناطیسی را بر روی GO نشان داده اند [۴]. این یافته می‌تواند برای استفاده از GO خالص به عنوان جاذب، بازیابی مغناطیسی کارآمد GO از محلول و بازیافت مواد جاذب و مغناطیسی مورد بهره برداری قرار گیرد.

هدف اصلی این مطالعه تهیه و مشخصه‌یابی گرافن عاملدار شده با خواص جذب بهبود یافته برای یون‌های استرانسیم است. بر اساس ملاحظات فوق، یک سورفکتانت واکنش‌پذیر مغناطیسی تهیه و برای بازیابی پذیر جاذب استفاده شد. همچنین شرایط محیطی مانند دما، pH، زمان و میزان جاذب نیز بررسی گردید تا شرایط عملکردی بهینه به دست آید.

## روش کار

سنتز ۱،۳-دی آمینو گرافن ( $\text{NH}_2\text{-G-NH}_2$ ): روند عاملدار کردن گرافن در شمای ۱ نشان داده شده است. این روش شامل دو مرحله است. ابتدا ۴۰ میلی گرم  $\text{CaH}_2$  در ۲۰ میلی لیتر تتراهیدروفوران (THF) خشک در دمای ۵ درجه سانتیگراد مخلوط شد و سپس ۱۰۰ میلی گرم مالونونیتریل به آن اضافه شد، مخلوط به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد (محلول A). ۴۰ میلی گرم گرافن اکسید به طور جداگانه در ۲۰ میلی لیتر THF خشک به کمک امواج فراصوت پراکنده شد (محلول B). سپس محلول A به صورت قطره قطره به داخل سوسپانسیون اکسید گرافن افزوده شد و در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد. پس از خنک شدن، مخلوط واکنش با سرعت ۱۰۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شد. محصول بدست آمده سپس با  $\text{HCl}$  (۵٪ وزنی) و اتانول و به دنبال آن با آب شسته شد. در نهایت، محصول حاصل (GO-CN) به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد خشک شد. در مرحله دوم، ۳۰ میلی گرم GO-CN در ۲۰ میلی لیتر THF پراکنده شد و ۱۵۰ میلی گرم  $\text{LiAlH}_4$  در ۲۰ میلی لیتر THF حل شد. سپس، محلول  $\text{LiAlH}_4$  تحت همزدن شدید به سوسپانسیون گرافن عامل دار اضافه شد و واکنش در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت انجام شد. محصول تهیه شده ( $\text{NH}_2\text{-G-NH}_2$ ) با سانتریفیوژ جدا و با  $\text{HCl}$ ، آب مقطر و اتانول برای چندین بار شسته و خشک شد.

تهیه سورفکتانت پاسخ دهنده مغناطیسی: سورفکتانت با مخلوط کردن متیل تری اکتیل آمونیم کلرید و مقدار مولی مساوی کلرید فریک در متانول سنتز شد. پس از حرارت دادن محلول در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت، حلال با تبخیر در خلا خارج شد و ترکیب باقی مانده به مدت یک شب در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد خشک شد. بررسی کارایی ۱،۳-دی آمینو گرافن در حذف یون استرانسیم: ۰/۰۵ گرم از جاذب پس از توزین به ظروف پلی اتیلنی منتقل شد و به آن ۵ میلی لیتر محلول ۱۰۰ میلی گرم در لیتر استرانسیم اضافه شد و به مدت لازم درون شیکر در دمای محیط هم زده شد. در پایان آزمایش، ۲۰ میلی گرم از سورفکتانت پاسخ دهنده مغناطیسی به سیستم اضافه و مخلوط به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد. جاذب مغناطیسی شده سپس به کمک یک آهنربا جدا شد و غلظت یون فلزی درون محلول با اسپکترومتری نشری پلاسمای جفت شده القائی (ICP) اندازه گیری شد.

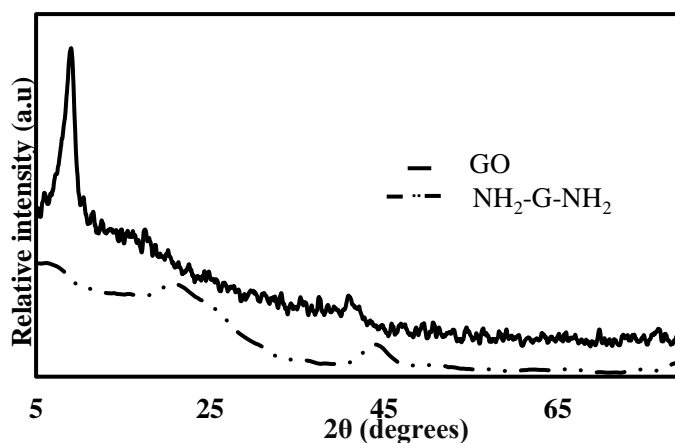
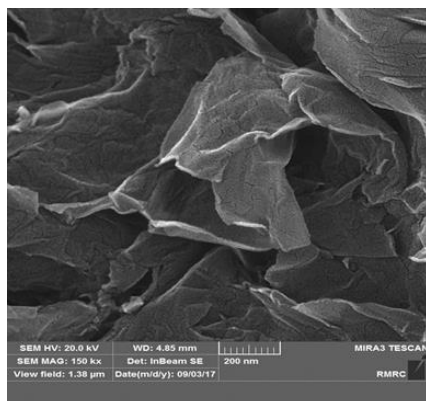


شماي ۱. فرايند عاملدار کردن سطح گرافن.

### نتیجه گیری

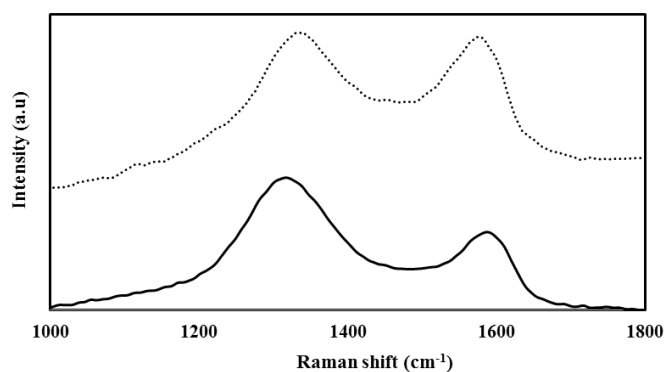
#### مشخصه یابی جاذب

الگوهای XRD مربوط به GO و  $\text{NH}_2\text{-G-NH}_2$  در شکل ۱ نشان داده شده است. برای GO، یک پیک قوی و تیز در  $2\theta = 10/2^\circ$  مربوط به صفحه مشخصه (۰۰۲) است. این پیک پراش پس از افزایش گروه عاملی آلی بسیار ضعیف و پهن شده و یک پیک پراش ضعیف و پهن جدید با مرکزیت حدود  $25^\circ$  برای گرافن عاملدار شده پدیدار شده است که نشان می دهد که بخشی از GO در طی فرایند عاملدار شدن کاهش می یابد. مورفولوژی  $\text{NH}_2\text{-G-NH}_2$  با SEM بررسی شد و نتایج در شکل ۱ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود، گرافن عاملدار شده ساختار ورقه ای مشابه با گرافن اکسید دارد.



شکل ۱. الگوی XRD مربوط به GO و  $\text{NH}_2\text{-G-NH}_2$  و تصویر SEM مربوط به  $\text{NH}_2\text{-G-NH}_2$

طیف سنجی رامان ابزاری مفید برای تشخیص ساختارهای بلوری منظم و بی نظم از ساختارهای کربنی مانند مواد گرافیتی است. طیف رامان گرافن اکسید و  $\text{NH}_2\text{-G-NH}_2$  در شکل ۲ نشان داده شده است. هر دو ترکیب پیک‌هایی در  $1580 \sim 1335 \text{ cm}^{-1}$  دارند که به طور کلی به ترتیب به باند G و باند D نسبت داده می‌شوند. طیف رامان برای  $\text{NH}_2\text{-G-NH}_2$  کاهش شدت باند D را نسبت به باند G نشان می‌دهد (از  $\text{ID/IG} = 1/7$  برای GO به  $\text{ID/IG} = 1/0.2$  برای  $\text{NH}_2\text{-G-NH}_2$ )، این مسئله نشان دهنده تشکیل ساختارهای  $\text{sp}^2$  در طی کاهش گرافن اکسید است.



شکل ۳. طیف رامان مربوط به GO (خط پر) و  $\text{NH}_2\text{-G-NH}_2$  (نقطه چین).

بررسی کارایی  $\text{NH}_2\text{-G-NH}_2$  در جذب استرانسیم

میزان جذب یون استرانسیم توسط جاذب  $\text{NH}_2\text{-G-NH}_2$  به طور چشمگیری بیشتر از گرافن اکسید بود که این مسئله کارایی گروه‌های عاملی سطح گرافن را در جذب یون‌های فلزی نشان می‌دهد که احتمالاً از طریق تشکیل کمپلکس است. پارامترهای ترمودینامیکی نقشی اساسی را در فرایند جذب بر عهده دارند. درجه خودبخودی بودن و میزان بی‌نظمی فرایند با محاسبه مقادیر تغییرات انرژی آزاد گیبس و تغییرات آنتروپی به دست می‌آید. بنابراین تاثیر دما بر میزان جذب در گستره  $60 - 10$  درجه سانتیگراد تعیین شد. با استفاده از منحنی  $\ln(K_d)$  بر حسب معکوس دما بر حسب کلونین،  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  طبق معادله وانتهوف (معادله ۱) به ترتیب برابر با  $26/30 \text{ kJ/mol}$  و  $0/23 \text{ kJ/molK}$  محاسبه شد. مقدار مثبت به دست آمده برای  $\Delta H^\circ$  نشان دهنده گرماگیر بودن فرایند جذب استرانسیم توسط جاذب سنتز شده می‌باشد.

$$\ln(K_d) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (1)$$

اتصال یون‌های فلزی به گروه‌های سطحی به شدت به pH وابسته است. لذا pH محلول آبی پارامتر بسیار مهمی در فرایند جذب یون‌های استرانسیم می‌باشد. بنابراین با تغییر pH محلول و ثابت نگه داشتن پارامترهای دیگر، ظرفیت جذب یون‌های استرانسیم توسط جاذب  $\text{NH}_2\text{-G-NH}_2$  مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج مشخص شد که در pH های اسیدی، بار سطحی جاذب مثبت بوده که موجب دفع یون‌های استرانسیم خواهد شد. همچنین رقابتی بین یون‌های  $\text{H}^+$ ، موجود در محیط و یون‌های استرانسیم برای جذب شدن بر روی جاذب وجود دارد که باعث کاهش مقادیر جذب می‌شود. در گرافن عاملدار شده گروه‌های آمین موجود در سطح امکان جذب یون‌های استرانسیم را فراهم می‌آورند. در pH بازی این گروه‌های عاملی پروتون از دست می‌دهند و برهمکنش قوی تری میان آن‌ها و یون‌های استرانسیم ممکن می‌شود بنابراین با افزایش pH محلول ظرفیت جذب افزایش می‌یابد و بیشترین میزان بازده جذب در pH حدود ۷ است. با افزایش بیشتر میزان pH، آنیون‌های هیدروکسید محیط افزایش یافته و در نتیجه رقابت آن با جاذب در جذب یون‌های استرانسیم، رسوب هیدروکسید استرانسیم تشکیل می‌شود و میزان جذب کاهش می‌یابد.

میزان جذب یون استرانسیم در حضور مقادیر مختلف از جاذب بررسی شد. با افزایش مقدار جاذب، میزان جذب نیز به دلیل افزایش سطح تماس بیشتر می‌شود. بر اساس نتایج بدست آمده مقدار جاذب بهینه برای این جاذب در حذف استرانسیم، معادل  $0/05$  گرم به ازای  $100$  میلی گرم در لیتر استرانسیم به دست آمد.

یکی از مهم‌ترین عوامل برای طراحی سیستم جذب پیش‌بینی سرعت فرایند جذب است که توسط سینتیک سیستم کنترل می‌شود. به منظور تعیین سینتیک جذب استرانسیم بر روی جاذب  $\text{NH}_2\text{-G-NH}_2$ ، محلول استرانسیم با غلظت اولیه  $100$  میلی گرم بر لیتر به مدت  $5$  تا  $200$  دقیقه در تماس با  $0/05$  گرم جاذب در  $\text{pH}=7$  قرار گرفت. نتایج این آزمایش نشان داد که حداکثر میزان جذب یون‌های استرانسیم در زمان  $40$  دقیقه اتفاق می‌افتد. نتایج برازش مدل‌های مختلف سینتیک بر داده‌های تجربی در جدول ۱ خلاصه شده است.

جدول ۱. مدل‌های سینتیک جذب شبه درجه اول، دوم و مدل الوویچ

مقدارها	پارامترها	معادله	مدل سینتیک
$k_1 = 0/071$ $q_e = 14/56$ $R^2 = 0/63$	$k_1$ : ثابت سرعت $(\text{min}^{-1})$ $q_e$ : ظرفیت جذب در زمان تعادل $(\text{mg g}^{-1})$ ضریب همبستگی	$\log(q_e - q_t) = -\frac{k_1 t}{2,303} + \log q_e$	شبه درجه اول
$k_2 = 0/026$ $q_e = 12/35$ $R^2 = 0/99$	$k_2$ : ثابت سرعت $(\text{g (mg min)}^{-1})$ $q_e$ : ظرفیت جذب در زمان تعادل $(\text{mg g}^{-1})$ ضریب همبستگی	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e} + \frac{t}{q_e}$	شبه درجه دوم
$\alpha = 0/14$	$\alpha$ : ثابت سرعت اولیه جذب $(\text{mg (g min)}^{-1})$	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$	الوویچ

$\beta = 2/73$        $\beta$ : ثابت واجذبی ( $\text{g mg}^{-1}$ )  
 $R^2 = 0/86$       ضریب همبستگی

میزان ضرایب همبستگی، ( $R^2$ ) برای سه مدل شبه درجه اول، شبه درجه دوم و الوویج به ترتیب برابر با ۰/۹۹، ۰/۶۳ و ۰/۸۶ بود. طبق این نتایج بدست آمده، بیشترین میزان مطابقت با مدل شبه درجه دوم مشاهده شد. ایزوترم‌های تعادلی جذب اهمیت اساسی در طراحی سیستم جذب و مطالعه ظرفیت جذب دارند. این ایزوترم‌ها ویژگی‌های سطحی جاذب را توصیف می‌کنند. داده‌های آزمایش با سه ایزوترم جذب لانگمویر (جذب به صورت تک لایه) و فروندلیچ (جذب چند لایه) و تمکین (در این مدل فرض بر این است که گرمای جذب همگی مولکول‌ها در یک لایه بطور خطی با افزایش پوشش کاهش می‌یابد) مطابقت داده شد. در جدول ۲ برای مدل‌ها و معادلات استفاده شده، مقادیر حداکثر ظرفیت جذب، ثابت ایزوترم، ضریب همبستگی برای سه مدل نشان داده شده است. مطابق با داده‌های ارائه شده، ضریب همبستگی با مدل لانگمویر بالاتر از ضرایب همبستگی با دو مدل دیگر است که نشان دهنده تطابق بیشتر داده‌ها با مدل لانگمویر و جذب تک لایه است.

به منظور بررسی امکان احیای جاذب، پس از انجام آزمایش جذب، جاذب از محلول خارج و به مدت ۲۴ ساعت در تماس با محلول  $\text{HNO}_3$  با غلظت  $0/1 \text{ mol kg}^{-1}$  قرار داده شد. پس از خشک کردن جاذب در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد، جاذب برای دومین بار در شرایط یکسان در تماس با محلول استرانسیم قرار گرفت. این عمل دو مرتبه انجام شد. نتایج نشان داد که جاذب پس از احیا نیز قابلیت خوبی در استفاده مجدد از خود نشان می‌دهد و خاصیت جذبی آن افت زیادی پیدا نمی‌کند (درصد جذب برای بار اول تا سوم برابر بود با: ۰/۸۷، ۰/۸۲ و ۰/۷۸).

جدول ۲. معادلات مدل‌های ایزوترم جذب و پارامترهای محاسبه شده برای جذب استرانسیم با جاذب  $\text{NH}_2\text{-G-NH}_2$

مقدارها	پارامترها	معادله	مدل هم‌دما
$q_e$ : مقدار یون فلزی در شرایط تعادل به ازای یکای جرم جاذب ( $\text{mg g}^{-1}$ ) $C_e$ : غلظت تعادلی یون فلزی ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$Q^\circ$ : ظرفیت بیشینه‌ی جذب تک لایه به ازای یکای جرم جاذب ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q^\circ b} + \frac{1}{Q^\circ} C_e$	لانگمویر
$b$ : ثابت لانگمویر ( $\text{L mg}^{-1}$ ) $R^2 = 0/98$	ضریب همبستگی		
$K_f = 4/10$ $n = 1/47$ $R^2 = 0/93$	$K_f$ : ظرفیت جذب به ازای یکای جرم جاذب ( $\text{mg}^{1-n} \text{ L}^n \text{ g}^{-1}$ ) ۱/n: شدت جذب، ثابت فروندلیچ ضریب همبستگی	$\log q_e = \log K_f + n \log C_e$	فروندلیچ
$R$ : ثابت گازها ( $8/314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )، $T$ : دمای مطلق (K)	$K_T$ : ثابت پیوند ( $\text{L g}^{-1}$ ) $b$ : گرمای جذب ( $\text{J mol}^{-1}$ ) $R^2 = 0/89$	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e)$	تمکین



## مراجع

1. S. Yusan, S. Erenturk, *Adsorption Characterization of Strontium on PAN/Zeolite Composite Adsorbent*, W J N S T. **6**, 1 (2011).
2. O.I. Pendelyuk, T.V. Lisnycha, V.V. Strelko, S.A. Kirillov, *Amorphous MnO<sub>2</sub> -TiO<sub>2</sub> Composites as Sorbents for Sr<sup>2+</sup> and UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>*, *Adsorption* **799**, 11 (2005).
3. A. Jafaryan, S. Sadjadi, A. Gharib, S. J. Ahmadi, *Optimization of Cadmium Adsorption from Aqueous Solutions by Functionalized Graphene and the Reversible Magnetic Recovery of the Adsorbent Using Response Surface Methodology*. *Appl. Organomet.* **33**, e5085 (2019).
4. T. M. McCoy, P. Brown, J. Eastoe, R. F. Tabor, *Noncovalent magnetic control and reversible recovery of graphene oxide using iron oxide and magnetic surfactants*, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **7**, 2124 (2015).
5. R. Cortés-Martínez, M.T. Olgúin, M. Solache-Ríos, *Cesium sorption by clinoptilolite-rich tuffs in batch and fixed-bed systems*, *Desalination* **258**, 164 (2010).