



سنتر نانو صفحات گرافن عامل دار شده با گروه های آمین و مطالعه عملکرد آن در حذف حذف یون استرانسیم

سجادی، سوده السادات *

سازمان انرژی اتمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده کاربرد پرتوها

چکیده:

هدف این پژوهش، ساخت جاذبی مناسب برای حذف یون استرانسیم است. به این منظور ۱،۳-دی‌آمینو گرافن ساخته شد. سپس از این ترکیب به عنوان جاذب برای حذف یون استرانسیم استفاده و قدرت جذب آن با گرافن عاملدار نشده مقایسه و مشخص شد که قدرت جذب گرافن عاملدار شده بیشتر از گرافن است. در ادامه، اثر پارامترهای مؤثر بر جذب بررسی شد و مقادیر بهینه پارامترها به دست آمد: زمان ۳۰ دقیقه، دما ۲۵ درجه سانتیگراد، pH ۸ و مقدار جاذب ۵ گرم بر لیتر به دست آمد. داده‌های حاصل از بررسی سینتیک برای این جاذب با مدل سینتیک شبه مرتبه‌ی دوم مطابقت داشت. بر اساس مطالعه‌های ترمودینامیکی فرایند جذب گرمازا و خودبه-خودی است.

کلمات کلیدی: یون استرانسیم، عاملدار کردن سطح، ۱،۳-دی‌آمینو گرافن.

مقدمه :

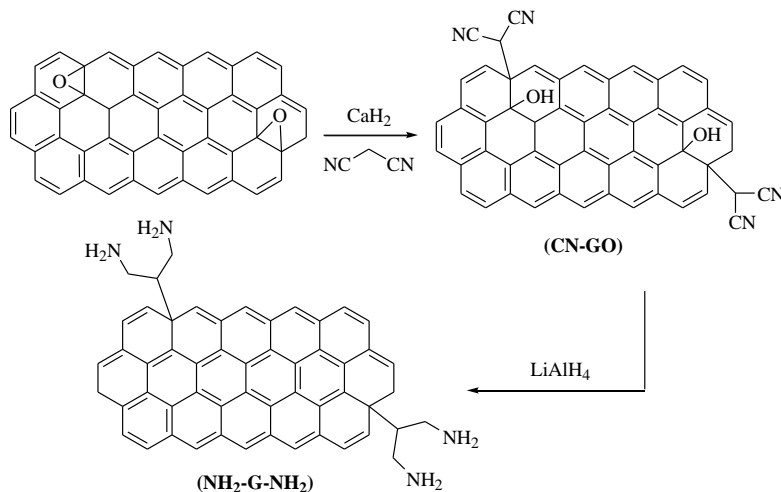
استرانسیم از محصولات مهم شکافت هسته‌ای موجود در پساب پرتوزای نیروگاه‌های هسته‌ای است، که به دلیل نیمه عمر طولانی و حلالیت بالا در محلول‌های آبی، حذف آن از پساب‌ها توجه ویژه‌ای را می‌طلبد. همچنین به دلیل سودمندی استرانسیوم به عنوان چشمه حرارتی - تابشی، جدا سازی و بازیابی این عنصر از پسماندهای هسته‌ای از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۱]. از این رو، تلاش‌های قابل توجهی برای توسعه و بهبود حذف و بازفرآوری استرونیسیوم از پسماند هسته‌ای انجام شده است که از آن جمله می‌توان به ترسیب شیمیایی، فرایندهای الکتروشیمیایی، استخراج حلالی، تبادل یون، فرایندهای غشایی و جذب سطحی اشاره کرد. روش جذب سطحی به دلیل راندمان بالا، انعطاف‌پذیری، سادگی روش، هزینه پایین و تولید لجن کمینه نسبت به دیگر روش‌ها برتری دارد.

گرافن یک صفحه تک لایه از اتم‌های کربن sp^2 می‌باشد که با آرایش شش ضلعی در دو بعد گسترش یافته است. گرافن مساحت سطح و سختی بالا، هدایت فوق‌العاده و پایداری حرارتی عالی دارد. به دلیل این خصوصیات ویژه از گرافن در

زمینه‌های مختلف از جمله در کنترل آلودگی آب استفاده شده است [۲]. آرایش شش ضلعی اتم‌های کربن، صفحات گرافن را برای تعاملات قوی با مولکول‌های دیگر ایده‌آل می‌کند؛ اما به دلیل وجود گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار بر روی صفحات و لبه‌ها در ساختار گرافن اکسید، این ترکیب به سهولت در محیط‌های آبی پراکنده می‌شود که این مسئله در جداسازی و بازیابی این جاذب مشکل‌ساز است. کاهش گرافن اکسید تا حد زیادی می‌تواند به حل این مشکل کمک کند [۳].

تعداد گروه‌های عاملی در گرافن نسبتاً محدود است به همین دلیل ممکن است تاثیرگذاری کمی در جذب داشته باشد. همچنین اتم‌های اکسیژن موجود در گروه کربوکسیلیک به سهولت با فلزات سنگین تشکیل کمپلکس نمی‌دهد. بنابراین عامل‌دار کردن سطح گرافن به وسیله گروه‌های عاملی دیگر باعث بهبود خواص جذبی گرافن می‌شود و ظرفیت جذب یون‌های فلزات سنگین به وسیله گرافن افزایش می‌یابد. یکی از روش‌های عامل‌دار کردن سطح گرافن استفاده از مواد آلی چند منظوره مانند لیگاند‌های چند دندانه است. در سال‌های اخیر برای بهبود عملکرد جذبی گرافن، بسیاری از محققان به تحقیق بر روی ترکیبات حاوی نیتروژن، برای عامل‌دار کردن گرافن پرداخته‌اند [۴-۶].

در این تحقیق به منظور سنتز جاذبی کارآمد برای حذف یون‌های استرانسیم ابتدا گرافن اکسید سنتز شد. سپس کاهش و عامل‌دار کردن گرافن اکسید انجام شد تا گروه‌هایی با قابلیت ایجاد کمپلکس و جذب شیمیایی یون‌های فلزی بر روی سطح گرافن ایجاد شود (شکل ۱). در مرحله بعد کارایی این ترکیب به عنوان جاذبی برای حذف یون‌های استرانسیم بررسی و پارامترهای موثر بر فرایند جذب بهینه شد.



شکل ۱. فرایند عامل‌دار کردن سطح گرافن.



روش کار :

سنتز گرافن اکسید

گرافن اکسید بر اساس روش هامرز اصلاح شده سنتز شد [۷]. یک گرم گرافیت با ۱۲۰ میلی لیتر اسیدسولفوریک و ۱۳ میلی لیتر اسیدفسفریک در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد مخلوط شد. سپس در بازه زمانی ۳۰ دقیقه، در حالی که مخلوط همچنان در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد در حال همخوردن بود به آن پتاسیم پرمنگنات به صورت تدریجی اضافه شد. سپس مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در این دما همزده شد. بعد از ۲۴ ساعت مخلوط را به مدت یک ساعت در حمام یخ گذاشته و سپس ۲۰۰ میلی لیتر آب مقطر به آهستگی طی نیم ساعت به مخلوط اضافه شد. نهایتاً ۲ میلی لیتر آب اکسیژنه به مخلوط اضافه کرده تا رنگ محلول روشن گردد. سپس مخلوط ۲ مرتبه با اسیدکلریدریک ۵٪ و ۵ مرتبه با آب مقطر شستشو و در دمای ۶۰ درجه خشک گردید.

کاهش و عاملدار کردن سطح گرافن اکسید

۴۰ میلی گرم گرافن اکسید در ۳۰ میلی لیتر تتراهیدروفوران به وسیله دستگاه اولتراسونیک پراکنده ("محلول الف") شد. در ظرف جداگانه‌ای ۷۰ میلی گرم کلسیم هیدرید، ۲۰ میلی لیتر تتراهیدروفوران و ۲۰۰ میلی گرم مالونیتریل در دمای صفر درجه سانتیگراد با هم مخلوط گردید ("محلول ب"). سپس مخلوط "ب" را به "الف" اضافه کرده و اجازه داده شد تا به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد با یکدیگر همزده شوند. پس از اتمام واکنش، ماده حاصل (CN-GO) یک مرتبه با هیدروکلریک اسید و سه مرتبه با آب مقطر شستشو داده و با سانتریفیوژ جدا شد. سپس به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد خشک گردید. در مرحله بعد، ۳۰ میلی گرم گرافن اکسید عاملدار شده با مالونیتریل در ۲۰ میلی لیتر تتراهیدروفوران پراکنده شد. ۱۵۰ میلی گرم لیتیم آلومینیوم هیدرید در ظرف دیگری در ۲۰ میلی لیتر تتراهیدروفوران حل شد. سپس محلول LiAlH_4 به سوسپانسیون گرافن عاملدار شده اضافه شد و مخلوط در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد. پس از اتمام واکنش محصول بدست آمده (۱،۳-دی آمینو گرافن، $\text{NH}_2\text{-G-NH}_2$) صاف شد و با HCl ، سه مرتبه با آب مقطر و دو بار با اتانول شستشو داده و خشک شد.

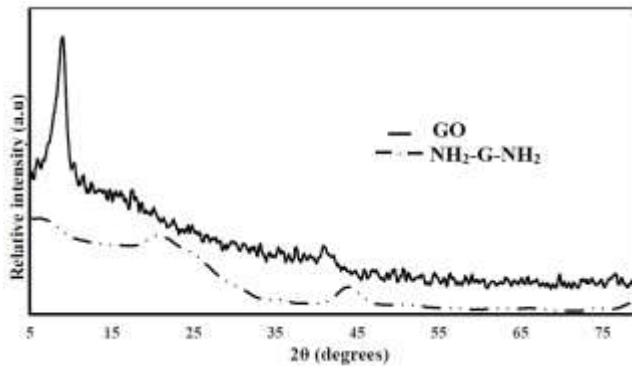
بررسی کارایی ۱،۳-دی آمینو گرافن در حذف یون استرانسیم

۰/۰۵ گرم از جاذب پس از توزین به ظروف پلی اتیلنی منتقل شده و به آن ۱۰ میلی لیتر محلول ۵۰ ppm استرانسیم اضافه شد و به مدت لازم درون شیکر در دمای محیط با سرعت ۱۵۰ rpm قرار داده شد تا به هم زده شود. در انتهای فرایند، جاذب به راحتی با صاف کردن از فاز مایع جدا شد. پس از جداسازی جاذب، غلظت یون استرانسیم درون محلول با دستگاه اسپکترومتری نشری پلاسمای جفت شده القائی (ICP) اندازه گیری شد.

نتایج :

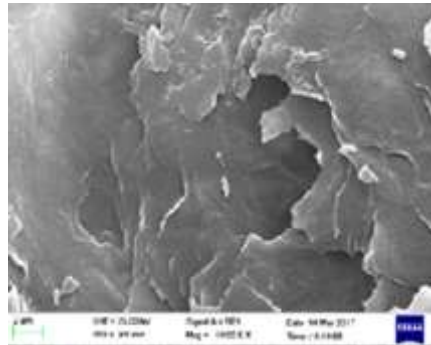
مشخصه‌یابی گرافن عاملدار شده

الگوی پراش پرتوی X گرافن اکسید و گرافن اکسید عاملدار شده در شکل ۲ نشان داده شده است. الگوی پراش گرافن اکسید در زاویه $2\theta = 10/26^\circ$ پیک واضحی متناظر با صفحه (۰۰۲) نشان می‌دهد که این پیک در گرافن اکسید عاملدار شده ضعیف می‌باشد همچنین در گرافن اکسید عاملدار پیک جدیدی در زاویه $2\theta = 25^\circ$ ظاهر می‌شود که نشان می‌دهد در طی فرآیند عاملدار کردن گرافن اکسید تا حدی کاهش می‌یابد [۸].

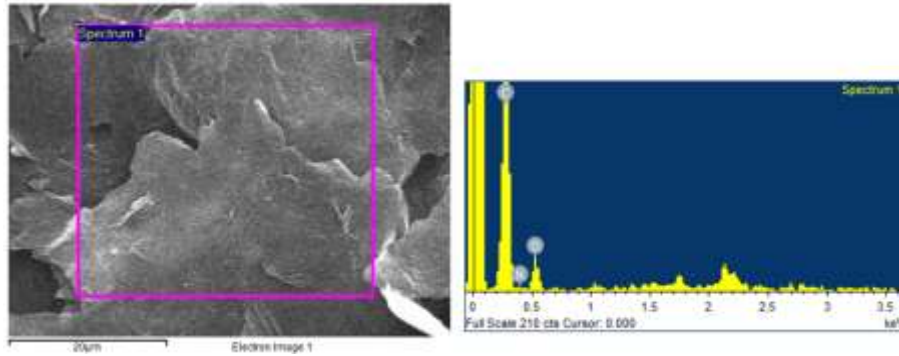


شکل ۲. تصاویر XRD گرافن اکسید و گرافن اکسید عاملدار شده.

مورفولوژی سطح گرافن اکسید عاملدار شده به همراه ترکیب عنصری آن با آنالیز SEM/EDX مشخص شد (شکل ۳). همان طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، ساختار گرافن اکسید عاملدار شده لایه-لایه می‌باشد آنالیز EDX حضور اتم‌های C, O و N را نشان می‌دهد که حضور گروه‌های عاملی نیتروژن را روی سطح گرافن تایید می‌کند.



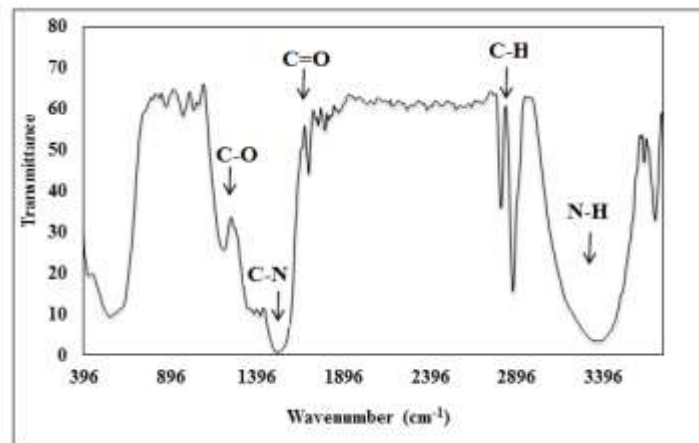
(الف)



(ب)

شکل ۳. تصاویر (الف) SEM گرافن اکسید قبل از عاملدار شدن، (ب) SEM/EDX گرافن اکسید عاملدار شده.

با توجه به گروه‌های عاملی که در طیف مادون قرمز گرافن عاملدار شده مشخص شده است (شکل ۴) می‌توان عاملدار شدن گرافن را تایید کرد. همچنین شدت ضعیف پیک مربوط به گروه عاملی کربونیل کاهش حدودی گرافن را نشان می‌دهد.



شکل ۴. طیف مادون قرمز گرافن اکسید عاملدار شده.

بررسی کارایی گرافن عاملدار شده در جداسازی استرانسیم

جهت بررسی جذب یون استرانسیم از محلول‌های آبی آزمایش‌هایی برای بدست آوردن مقدار بهینه جاذب، زمان بهینه تماس و تعیین میزان pH بهینه انجام شد. جهت بدست آوردن مقدار بهینه جاذب به ترتیب ۲۵ mg ، ۱۵ mg



۵۰ و ۱۰۰ mg جذب به درون ۱۰ ml محلول استرانسیم با غلظت ۵۰ ppm اضافه شد و pH محلول به کمک محلول NaOH به ۸ رسید. پس از گذشت مدت زمان یک ساعت غلظت یون استرانسیم درون محلول با دستگاه ICP اندازه‌گیری شد. با استفاده از معادله (۱) میزان ظرفیت جذب (qe) یون فلزی استرانسیم بر حسب mg بر اساس ۱ g از جذب 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 قبل از فرآیند جذب و C_e برابر با غلظت محلول یونی بر حسب ppm پس از فرآیند جذب می‌باشد. همچنین V برابر با حجم محلول یونی هر یک از نمونه‌ها بر حسب ml بوده و M برابر با میزان جذب مورد استفاده بر حسب g در هر یک از نمونه‌ها می‌باشد. بر اساس نتایج بدست آمده مشخص شد که با افزایش میزان جذب تا ۵۰ mg میزان جذب با شیب زیادی افزایش می‌یابد و پس از آن شیب افزایش میزان جذب کاهش می‌یابد. بنابراین میزان بهینه جذب برابر با ۵۰ mg در نظر گرفته شد. به منظور نشان دادن تاثیر عاملدار کردن گرافن، در بهبود عملکرد جذبی، مقایسه‌ای بین گرافن و گرافن عاملدار شده صورت گرفت. طبق نتایج مشخص شد که کارایی جذب ۱،۳-دی‌آمینو گرافن سنتز شده بیش از سه برابر گرافن است ((۲۱۷ mg/g)).

با بررسی فرآیند جذب در pHهای مختلف مشخص شد که در pH برابر با ۳، میزان جذب یون استرانسیم کمترین مقدار را دارد. جذب یون استرانسیم از طریق تعامل الکترواستاتیک و تشکیل کی لیت با گروه‌های آمین فعال موجود در سطح جذب صورت می‌گیرد.

در pH های اسیدی به دلیل پروتونه شدن گروه‌های آمین سطح جذب، قابلیت تشکیل کمپلکس این گروه‌های فعال با یون‌های فلزی استرانسیم از دست می‌رود. بنابراین میزان جذب یون استرانسیم کاهش می‌یابد. با بالا رفتن pH میزان یون H^+ موجود در محلول کاهش می‌یابد. در نتیجه محل‌های فعال آمین به میزان بیشتری با یون‌های استرانسیم فلزی واکنش می‌دهند، در نتیجه میزان جذب افزایش می‌یابد. این افزایش میزان جذب تا pH برابر ۸ ادامه می‌یابد.

جهت به دست آوردن زمان تماس بهینه آزمایش‌ها در بازه‌های زمانی ۱۰ min ، ۲۰ min ، ۳۰ min و ۶۰ min صورت گرفت. با افزایش زمان تماس، میزان جذب یون استرانسیم به طور کلی افزایش یافت. اما این میزان افزایش پس از گذشت زمان ۳۰ min تا ۶۰ min با شیب بسیار کمتری افزایش می‌یابد. با توجه به نتایج به دست آمده پس از گذشت مدت زمان ۳۰ min تقریباً تمامی محل‌های فعال آمینی می‌توانند با یون‌های استرانسیم برهمکنش داشته باشند و تنها تعداد کمی از آنها هنوز به صورت محل فعال باقی می‌مانند. بنابراین با توجه به اینکه پس از گذشت زمان ۳۰ min فرآیند جذب تقریباً کامل شده است، در سایر آزمایش‌ها مدت زمان تماس بهینه، ۳۰ min در نظر گرفته شد.



تأثیر دما بر میزان جذب در گستره ۴۵-۱۰ درجه سانتیگراد تعیین شد. با استفاده از منحنی $\ln(K_d)$ بر حسب معکوس دما بر حسب کلوین، ΔH° و ΔS° طبق معادله وانتروف (معادله ۲) به ترتیب برابر با $-۱۴/۳$ kJ/mol و $۰/۰۶$ kJ/molK محاسبه شد. مقدار منفی به دست آمده برای ΔH° نشان دهنده گرمازا بودن فرایند جذب استرانسیم توسط جاذب سنتز شده می باشد.

$$\ln k_d = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (۲)$$

در این رابطه ΔH° و ΔS° به ترتیب تغییرات آنتالپی و آنتروپی استاندارد، R ثابت جهانی گازها بر حسب (kJ/mol K) و T دمای مطلق (K) می باشد.

به منظور تعیین سینتیک جذب یون استرانسیم توسط ۱،۳-دی آمینو گرافن، محلول حاوی یون استرانسیم با غلظت اولیه ۵۰ ppm به مدت ۵ تا ۱۶۰ دقیقه در تماس با ۵ گرم بر لیتر جاذب در pH: ۸ قرار داده شد. داده های حاصل از جذب (جدول ۱) با سه مدل سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و مدل الویچ برازش شدند. مقدار ضریب همبستگی (R^2) برای این سه مدل به ترتیب برابر با ۰/۷۵، ۰/۹۹ و ۰/۶۳ بود. طبق نتایج به دست آمده، داده های تجربی با مدل شبه مرتبه دوم بهتر از دو مدل دیگر برازش شد.

جدول ۱. مدل های سینتیک جذب شبه درجه اول، دوم و مدل الویچ

مقدارها	پارامترها	معادله	مدل سینتیک
$k_1 = ۰/۰۱۲$	k_1 : ثابت سرعت (min^{-1})	$\log(q_e - q_t) = -\frac{k_1 t}{۲,۳۰۳} + \log q_e$	شبه درجه اول
$q_e = ۴/۱۶$	q_e : ظرفیت جذب در زمان تعادل (mg g^{-1})		
$R^2 = ۰/۷۵$	ضریب همبستگی		
$k_2 = ۰/۳۳۴$	k_2 : ثابت سرعت (mg^{-1}) (min)	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	شبه درجه دوم
$q_e = ۱۱/۲۴$	q_e : ظرفیت جذب در زمان تعادل (mg g^{-1})		
$R^2 = ۰/۹۹$	ضریب همبستگی		
$\alpha = ۴/۲۱$	α : ثابت سرعت اولیه جذب (mg (g min)^{-1})	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$	الویچ



$$\beta = 0.47 \quad (\text{g mg}^{-1}) \quad \text{ثابت واجذبی}$$

$$R^2 = 0.63 \quad \text{ضریب همبستگی}$$

بحث و نتیجه گیری :

جهت دستیابی به جاذبی مناسب برای حذف یون استرانسیم، از گرافن عاملدار شده با گروه‌های فعال آمین استفاده شد. همچنین اثرات شرایط محیطی مانند دما، زمان، مقدار جاذب و pH مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان دهنده قدرت جذب مناسب جاذب جدید بود. همچنین مقایسه عملکرد این جاذب با گرافن عاملدار نشده، نقش موثر گروه‌های آمین در افزایش قدرت جذب گرافن را اثبات نمود.

مراجع :

- [1] L. Chen, X. Bian, X. Lu, Removal of strontium from simulated low-level radioactive wastewater by nanofiltration. *Water Sci. Technol.* 78, 1733, 2018.
- [2] Y. Shen, B. Chen, Sulfonated Graphene Nanosheets as a Superb Adsorbent for Various Environmental Pollutants in Water. *Environ. Sci. Technol.* 49, 7364, 2015.
- [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. Organometal. Chem.* 33, e5085, 2019.
- [4] R. Li, L. Liu, F. Yang, Preparation of polyaniline/reduced graphene oxide nanocomposite and its application in adsorption of aqueous Hg (II). *Chem. Eng. J.* 229, 460, 2013.
- [5] W. Xiao, B. Yan, H. Zeng, Q. Liu, Dendrimer functionalized graphene oxide for selenium removal. *Carbon.* 105, 655, 2016.
- [6] A. Tadjarodi, S. M. Ferdowsi, R. Z. Dorabei, A. Barzin, Highly efficient ultrasonic-assisted removal of Hg (II) ions on graphene oxide modified with 2-pyridinecarboxaldehyde thiosemicarbazone: adsorption isotherms and kinetics studies. *Ultrason. Sonochem.* 33, 118, 2016.
- [7] L. Irannejad, S. J. Ahmadi, S. Sadjadi, M. Shamsipur, Synthesis of N-hydroxy-imidamide functionalized graphene: An efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction. *JICS.* 15, 111, 2018.
- [8] L. Zhou, M. Yin, X. Jiang, Q. Huang, W. Lang, Synthesis and characterization of 1,3-diamino-graphene as a heterogeneous ligand for a CuI-catalyzed C-N coupling reaction. *New J. Chem.* 40, 1454, 2016.