



## بررسی تأثیر نانو ذرات اکسید آهن و عاملدار کردن سطح گرافن اکساید در جذب یون کادمیوم

جعفریان، آیناز\*<sup>(۱)</sup> - سجادی، سوده السادات<sup>(۲)</sup> - احمدی، سید جواد<sup>(۲)</sup> - قریب، احمد<sup>(۱)</sup>

۱- دانشگاه امیرکبیر، دانشکده فیزیک و مهندسی انرژی، گروه چرخه سوخت

۲- سازمان انرژی اتمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده مواد و چرخه سوخت هسته‌ای

### چکیده:

در این پژوهش ابتدا جاذب‌های مختلف به منظور جذب یون کادمیوم از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت. از بین جاذب‌های آزمایش شده گرافن اکساید عاملدار شده/نانو ذرات اکسید آهن ( $GO/Fe_3O_4$ ) ظرفیت جذب بالاتری نسبت به جاذب‌های دیگر داشت. سپس اثر  $pH$  و زمان برای جاذب  $GO/Fe_3O_4$  در  $pH$ های ۳ تا ۸ و زمان در بازه ۵ تا ۶۰ دقیقه آزمایش شد.

**کلمات کلیدی:** حذف یون کادمیوم، نانو ذرات اکسید آهن، عاملدار کردن سطح گرافن اکساید

### مقدمه

سیستم خنک کننده مدار اولیه، از ضروری‌ترین تجهیزات برای کنترل دما در نیروگاه‌های هسته‌ای است که اغلب از آب خالص برای خنک کردن استفاده می‌شود. در طول عملیات نیروگاه هسته‌ای، عناصر موجود در ساختمان مدارهای اولیه، در خنک کننده آزاد و وارد قلب راکتور می‌شود. این عناصر اکتیو شده و باعث آلودگی خنک کننده و در نتیجه خوردگی تجهیزات نیروگاهی می‌گردد. به همین دلیل رفع آلودگی سیستم خنک کننده یکی از مهم‌ترین عوامل در کاهش تشعشع سطوح در نیروگاه‌های هسته‌ای است. برای رسیدن به این هدف، روش‌های مختلف فیزیکی و شیمیایی مورد استفاده قرار گرفته است [۱].

در حال حاضر جذب یکی از روش‌های موثر و مقرون به صرفه برای رفع آلودگی می‌باشد که به طور گسترده در حذف مواد از فاز مایع مورد استفاده قرار گرفته است. برای حذف فلزات سنگین می‌توان از جاذب‌های کربنی، اکسیدهای معدنی، پلیمرها و زیست جاذب‌ها استفاده کرد [۲].



از ویژگی‌های مهم یک جاذب خوب می‌توان به تخلخل و سطح مقطع بالا با مکان‌های مشخص برای جذب اشاره کرد. اغلب جاذب‌هایی که برای رفع آلودگی استفاده می‌شوند ساختار متخلخل دارند. ساختار متخلخل نه تنها باعث افزایش سطح و جذب کارآمد می‌شود بلکه به جذب سرعت نیز می‌بخشد. جاذبی که علاوه بر سطح تخلخل بالا، نیاز به زمان کم‌تر برای رسیدن به تعادل دارد، مناسب‌ترین جاذب می‌باشد [۳].

گرافن به دلیل دارا بودن خواص منحصر به فرد و قیمت مناسب، یک جاذب خوب برای حذف فلزات سنگین از پسمان‌های آبی راکتور است. همچنین اضافه کردن نانو ذرات آهن بر روی صفحات گرافن از انباشته شدن<sup>۱</sup> صفحات گرافن جلوگیری کرده و جداسازی را آسان می‌کند [۴].

در این مطالعه گرافن اکساید سنتز شده به وسیله دی‌اتیل مالونات و هیدروکسیل‌آمین عامل‌دار شد و نانو ذرات آهن به روش سولوترمال<sup>۲</sup> بر روی آن نشانده شد. سپس ظرفیت جذب آن در حذف یون‌های کادمیوم از محلول آبی بررسی و با جاذب‌های گرافن اکساید، گرافن اکساید عامل‌دار شده و نانو ذرات اکسید آهن مقایسه شد.

## روش کار:

### سنتز گرافن اکساید

۱ گرم گرافیت با ۱۲۰ میلی‌لیتر اسیدسولفوریک و ۱۳ میلی‌لیتر اسیدفسفریک در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد مخلوط گردید. سپس در بازه زمانی ۳۰ دقیقه‌ای، در حالی که مخلوط همچنان در دمای ۵۰ درجه در حال هم‌خوردن است به آن پتاسیم پرمنگنات به صورت تدریجی اضافه شد. پس از ریختن تدریجی پودر پتاسیم پرمنگنات، مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در این دما هم‌زده شد. بعد از ۲۴ ساعت مخلوط را به مدت ۱ ساعت در حمام یخ گذاشته و سپس ۲۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر به آهستگی طی نیم ساعت به مخلوط اضافه شد. نهایتاً ۲ میلی‌لیتر 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.

### سنتز گرافن اکساید عامل‌دار شده

برای عامل‌دار کردن گرافن اکساید با دی‌اتیل مالونات، ۴۰ میلی‌گرم گرافن اکساید را در ۳۰ میلی‌لیتر تتراهیدروفوران به وسیله دستگاه اولتراسونیک پراکنده ("محلول الف") و به صورت جداگانه ۷۰ میلی‌گرم کلسیم‌هیدرید، ۲۰ میلی‌لیتر تتراهیدروفوران و ۲۰۰ میلی‌گرم دی‌اتیل مالونات در دمای صفر درجه سانتی‌گراد با هم مخلوط گردید ("محلول ب").

<sup>1</sup> Agglomera

<sup>2</sup> Solvothermal



سپس مخلوط "ب" را به "الف" اضافه کرده و اجازه داده شد تا به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه با یکدیگر همزده شوند. پس از اتمام واکنش، ماده حاصل یک مرتبه با هیدروکلریک اسید و سه مرتبه با آب مقطر شستشو داده شد.

برای قسمت دوم عاملدار کردن با هیدروکسیل آمین هیدروکلراید، ۵۰ میلی لیتر محلول حاوی ۰,۲۵ میلی گرم بر میلی لیتر از گرافن اکساید عاملدار شده با ۲۵ میلی گرم هیدروکسیل آمین مخلوط و به آن محلول سود ۱ نرمال اضافه شد تا pH به ۱۱ برسد. سپس مخلوط در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت حرارت داده شد. پس از اتمام واکنش مخلوط ۳ مرتبه با آب مقطر شستشو داده شد.

### سنتز گرافن اکساید عاملدار شده و نانو ذرات آهن

۱,۲ گرم گرافن اکساید عاملدار شده با ۰,۴۴۴ گرم  $FeCl_3$  با ۰,۱۷۳۲ گرم  $FeCl_2$  مخلوط شده، سپس محلول تحت گاز نیتروژن در حمام ۷۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳۰ دقیقه همزده شد. تحت این شرایط ۲ میلی لیتر آمونیاک اضافه کرده، بلافاصله رسوب سیاه رنگی در انتهای ظرف تشکیل شد که نشان دهنده نانو ذرات مغناطیسی آهن بود. پس از ۳۰ دقیقه همزدن متوالی به آن ۰,۴ میلی لیتر محلول سیتریک اسید (۰,۵ g/ml) اضافه کرده، دما را به آرامی افزایش داده تا به ۹۰ درجه سانتی گراد برسد. بعد از یک ساعت همزدن متوالی جهت خارج نمودن آمونیاک از محیط واکنش با قرار دادن یک آهنربای قوی در زیر ظرف واکنش، نانو ذرات آهن در انتهای ظرف واکنش جمع شده، سپس محلول رویی جدا شده و رسوب حاصل سه مرتبه با آب مقطر شستشو داده شد.

### بررسی کارایی مواد سنتز شده در حذف یونهای کادمیوم

ظرفیت جذب (Q) برای عنصر Cd(II)، در محیط آبی و به روش ناپیوسته تعیین شد.

طبق این روش، ۰/۰۳ گرم از جاذب را پس از توزین به ظروف پلی اتیلنی منتقل کرده و به آن ۵ میلی لیتر محلول ۵۳ ppm عنصر مورد جذب را اضافه می کنیم و به مدت ۹۰ دقیقه درون شیکر در دمای ۲۵ °C و با سرعت ۱۷۰ rpm قرار می دهیم تا به هم زده شود. پس از جداسازی جاذب، غلظت یون فلزی درون محلول با دستگاه اسپترومتری نشری پلاسمای جفت شده القائی (ICP) اندازه گیری شد. Q از معادله ۱ محاسبه می شود:

$$Q = [C_i - C_f] \frac{V}{M} \quad (1)$$

$C_i$ : غلظت اولیه گونه مورد جذب در فاز محلول

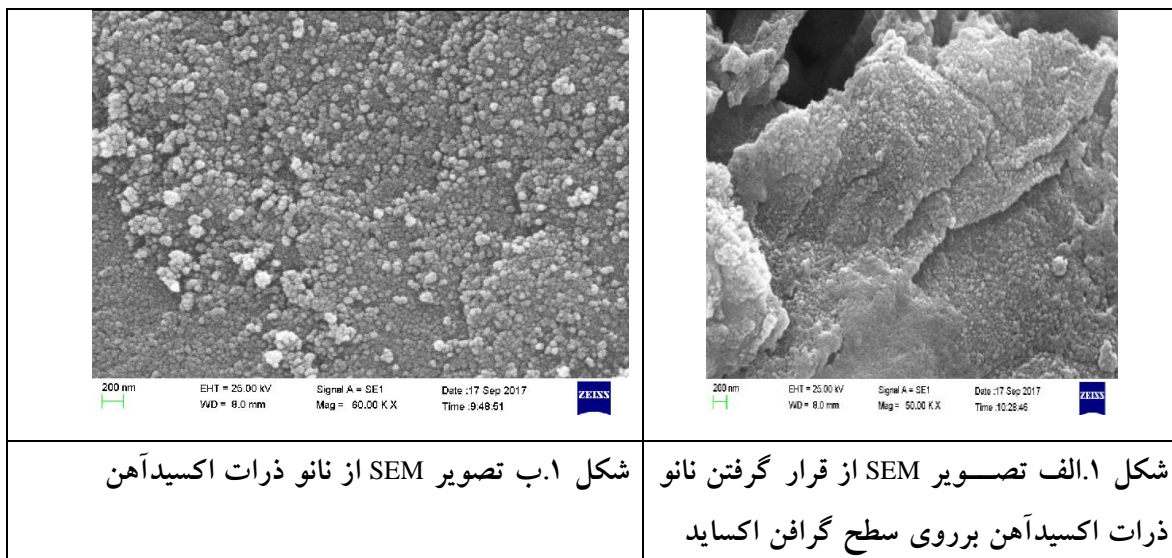
V: حجم محلول بر حسب میلی لیتر

C<sub>f</sub>: غلظت گونه مورد جذب بعد از تعادل در فاز محلول

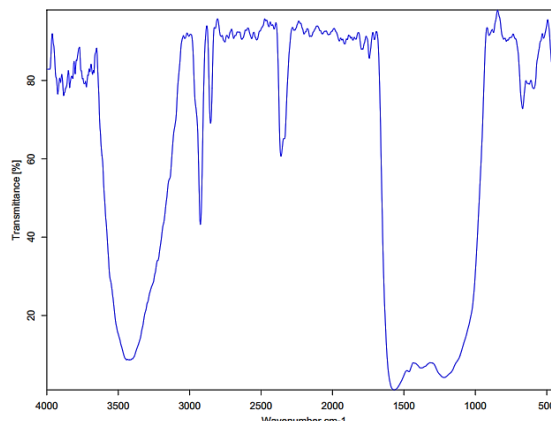
M: جرم جاذب بر حسب گرم

### نتایج:

نتایج آنالیز SEM (شکل ۱.الف) نشان دهنده تشکیل نانو ذرات اکسید آهن بر روی سطح گرافن اکساید و شکل ۱.ب نشان دهنده نانو ذرات کروی آهن است.



نتایج بررسی گروه‌های عاملی موجود بر روی گرافن اکساید عاملدار شده در محدوده ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ cm<sup>-1</sup> در شکل ۲ نشان داده شده است. در طیف مربوط به گرافن اکساید عاملدار شده پیک‌های مشاهده شده را می‌توان به گروه‌های عاملی (C-O) ۱۰۴۱ cm<sup>-1</sup>، (C=O) استر ۱۷۳۵ cm<sup>-1</sup>، (C=C) ۱۶۲۲ cm<sup>-1</sup>، (OH) ۳۴۱۵ cm<sup>-1</sup> نسبت داد. همچنین پیک‌های مربوط به آمیداکسیم و آمید (II) در ۱۶۵۶ cm<sup>-1</sup> و ۱۳۷۸ cm<sup>-1</sup> مشاهده می‌شود.



شکل ۲- طیف FTIR گرافن اکساید عاملدار شده

به منظور بررسی اثر افزایش نانو ذرات اکسید آهن و عاملدار کردن سطح گرافن اکساید، کارایی جاذب  $GO/Fe_3O_4$  با جاذب‌های نانو ذره اکسید آهن، گرافن اکساید، گرافن اکساید عاملدار شده و نانو ذرات اکسید آهن مقایسه شد. همانطور که از نتایج مشخص است کارایی جاذب  $GO/Fe_3O_4$  سنتز شده از سه جاذب دیگر بالاتر است.

جدول ۱. مقایسه‌ی عملکرد جاذب‌های مختلف در جذب یون‌های کادمیوم

نوع جاذب	Q(mg/g)
نانو ذره $(Fe_3O_4)$	۷,۴
گرافن اکساید	۱۵
گرافن اکساید عاملدار شده	۱۷,۳
گرافن اکساید عاملدار شده/نانو ذره اکسید آهن	۱۹

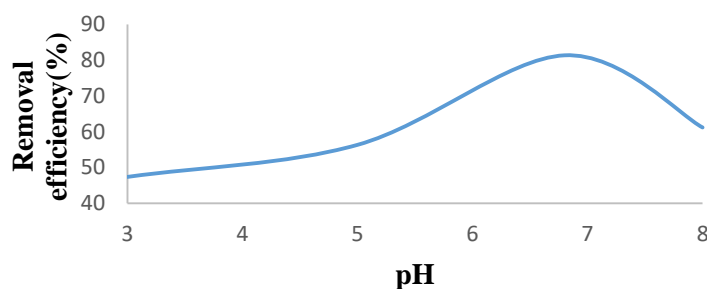
تاثیر زمان بر میزان جذب یون‌های کادمیوم توسط  $GO/Fe_3O_4$  در گستره زمانی ۵ تا ۶۰ دقیقه بررسی شد. در فرایندهای جذب، با افزایش زمان، ظرفیت جذب افزایش یافته و سپس با اشغال تمامی مکان‌های فعال روی جاذب، سرعت جذب کاهش یافته تا نهایتاً به تعادل می‌رسد. طبق نتایج بدست آمده، حداکثر میزان جذب یون‌های کادمیوم در زمان ۵ دقیقه مشاهده شد و پس از آن میزان جذب با زمان دیگر تغییر چندانی نداشت.

تعیین pH بهینه:





به منظور تعیین pH بهینه برای جاذب  $GO/Fe_3O_4$  آزمایش‌ها در بازه‌ی ۳ تا ۸ در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و غلظت محلول ۵۳ ppm بررسی و نتیجه آن در شکل ۳ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود بیش‌ترین مقدار ظرفیت جاذب برای یون کادمیوم در pH برابر ۷ است و بعد از آن درصد حذف کاهش می‌یابد که این به دلیل رسوب یون‌های کادمیوم در pH‌های بالاست. همچنین در pH‌های پایین‌تر رقابت بین یون‌های  $H^+$  با یون‌های کادمیوم باعث کاهش ظرفیت جاذب می‌شود. با افزایش pH از بازه ۳، چگالی بار مثبت بر روی جای‌گاه‌های فعال موجود در سطح جاذب کاهش می‌یابد. کاهش چگالی بار مثبت جاذب، تعامل بین گروه‌های عاملی جاذب و یون‌های کادمیوم را افزایش داده و منجر به افزایش جذب می‌شود.



شکل ۳- نمودار مربوط به بررسی اثر pH

### بحث و نتیجه گیری:

در این پژوهش گرافن اکساید به عنوان جاذب به منظور حذف فلز کادمیوم از محلول‌های آبی سنتز و سپس عامل‌دار شد. ویژگی‌های گرافن اکساید عامل‌دار شده با استفاده از آنالیز SEM و FTIR بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد  $GO/Fe_3O_4$  توانایی بالاتری در جذب یون‌های کادمیوم از محلول‌های آبی نسبت به سه جاذب دیگر دارد؛ زیرا نانوذرات اکسید آهن سطح ویژه بالایی دارند که منجر به افزایش تعداد مکان‌های جذبی می‌شود. همچنین، جاذب مغناطیسی سنتز شده، به دلیل جداسازی و استخراج آسان از محلول‌ها در صنعت جذب موثر و کارآمد است.

### مراجع:

- [1] T.F.J. Marchl, Occupational radiation exposures in Siemens designed PWRs. SFEN. Chemistry in Water Reactors : Operating experience and new developments. INIS. 24,26, 1994.
- [2] A. S. Vaneghi, A. Keshtkar, H. Abolghasemi, Synthesis of polyvinyl pyrrolidone/silica nanofiber by electrospinning method for adsorbtion of thorium from aqueous solutio. J. Nucl. Sci. Technol. 73, 48 , 2015.
- [3] B. Amit, A. K. Minocha, Conventional and non-conventional adsorbents for removal of pollutantsfrom water – A review. Indian J. Chem. Technol. 13, 203, 2006.



[4] M. Vinothkannan, C. Karthikeyan, G. Gnana kumar, A. R. Kim, D. J. Yoo, One-pot green synthesis of reduced graphene oxide (RGO)/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites and its catalytic activity toward methylene blue dye degradation. Spectrochim. Acta. A Mol. Biomol. Spectrosc. 136, 256, 2015.