

# آماده‌سازی و کاربرد اکسید گرافن اصلاح شده با لوریک اسید برای حذف مس از محلول‌های آبی: مدل‌سازی، سینتیک، ایزوترم و ترمودینامیک جذب

نسیم دانش<sup>۱</sup>، اعظم مرجانی<sup>۱\*</sup>، محسن قربانی<sup>۲</sup>، مرتضی حسینی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی اراک، اراک، ایران

<sup>۲</sup> گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی نوشیروانی، بابل، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۲/۲۳؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۵/۲۷

## چکیده

**زمینه و هدف:** افزایش آلودگی محیط زیست ناشی از تخلیه فاضلاب حاوی مس سبب نگرانی‌های بسیار جدی به دلیل اثر بر سلامت به ویژه مغز و کبد و تجمع بیولوژیکی آن شده است. هدف از این تحقیق، کارایی اکسیدگرافن اصلاح شده با لوریک اسید به عنوان یک جاذب در حذف مس از محلول‌های آبی در شرایط آزمایشگاهی می باشد.

**مواد و روش‌ها:** مشخصات فیزیکی و مرفولوژی جاذب سنتز شده با استفاده از تکنیک‌های XRD, SEM, FT-IR, BET, VSM, EDX, TEM مشخص گردید. در این تحقیق، اثر متغیرهای تاثیر گذار از جمله اثر زمان (۱۸۰-۳۰)، دما (۶۰-۲۰)، غلظت (۵۰۰-۶۰) و pH (۵-۱) در کارایی حذف مس با روش طراحی آزمایش، بهینه شدند. به این منظور تعداد ۳۰ آزمایش با روش پاسخ سطحی و استفاده از طراحی مرکب مرکزی توسط نرم افزار Design Expert 7.0.0 Trial در پنج سطح طراحی شد.

**یافته‌ها:** معادلات همدمای جذبی لانگمویر و فروندلیچ بررسی شدند. مطالعه‌ها نشان دادند که داده‌های آزمایش با هر دو همدمای لانگمویر و فروندلیچ تطابق داشته. با بهره‌گیری از مدل لانگمویر بیشترین ظرفیت جذب ۹۹ میلی گرم بر گرم تعیین شد. مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم برای توصیف داده‌های سینتیکی به کار گرفته شد و مدل سینتیکی شبه درجه دوم با نتیجه‌ها منطبق بود. بررسی پارامترهای ترمودینامیکی بیانگر آن است که، فرآیند جذب یون‌های مس بر روی جاذب اکسیدگرافن مغناطیسی گرماگیر، خودبخودی و فیزیکی بوده است. **نتیجه‌گیری:** این مطالعه نشان داد که اکسیدگرافن اصلاح شده با لوریک اسید به عنوان یک جاذب ارزان قیمت با ظرفیت و سرعت جذب بالا برای حذف یون‌های فلزی مس از محلول‌های آبی معرفی می‌شود.

**کلمات کلیدی:** جذب، ایزوترم، سینتیک، مس، روش سطح پاسخ

## مقدمه

آب ضروری ترین و مهم ترین جزء منابع طبیعی مورد نیاز برای بقاء زندگی است. به رغم اینکه تامین آب سالم و کافی ضرورت اولیه زندگی شهری است، ولی در حال حاضر حدود نیمی از جمعیت کشورهای در حال توسعه از دسترسی به آب سالم و بهداشتی محرومند. فلزات سنگین یکی از آلاینده‌های پایدار غیرقابل تجزیه بیولوژیکی می‌باشند، که می‌تواند در محیط زیست به آب و خاک وارد و از آنجا جذب گیاه شوند و بدین ترتیب وارد زنجیره غذایی گردند. در سال‌های اخیر به دنبال کشف مواد جاذب و روش‌های جدید، نانوتکنولوژی و نانومواد نقش مهمی را در این زمینه ایفا کرده‌اند. نانومواد بر پایه کربن از جمله ترکیبات به کار رفته برای حذف آلودگی‌هایی مانند مواد آلی و فلزات می‌باشند. که با توانایی و حساسیت بالا در مورد محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفته‌اند.<sup>۱</sup> در حال حاضر روش‌های متفاوتی برای جداسازی فلزات سنگین از منابع آلوده استفاده می‌شوند که از جمله مهم‌ترین این روش‌ها عبارتند از: انعقادولخته‌سازی، تبادل-یونی، فیلتراسیون غشایی، ته‌نشینی شیمیایی، تکنیک‌های الکتروشیمیایی و جذب سطحی.

پس از کشف اکسید گرافن (Graphene oxide) در سال ۲۰۰۴، محققان بسیاری به مطالعه ساختار و به کارگیری آن در زمینه‌های مختلف علاقه‌مند شدند. نانو اکسید گرافن معمولاً از اکسیداسیون گرافیت و به دنبال پراکندگی و لایه لایه شدن آن در آب یا حلال‌های آلی به دست می‌آید. افزون بر این سطح اکسید گرافن که همراه با گروه‌های اکسیژن‌دار سازماندهی شده بر روی آن یک بستر مناسب برای بارگیری ذرات مغناطیسی فراهم می‌کند. نانوذرات آهن قرار گرفته بر روی سطح اکسید گرافن تولید نانو کامپوزیت اکسید گرافن مغناطیسی کرده، که کاربردهای گوناگونی از جمله: زیست پزشکی، ذخیره‌سازی انرژی مغناطیسی، مایعات مغناطیسی، کاتالیست و ..... دارد<sup>۲،۳</sup>.

لوریک اسید (Luric acid) یک اسید چرب اشباع شده با فرمول  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$  می‌باشد. این ترکیب با زنجیره کربنی دوازده تایی، یک اسید چرب با طول متوسط است. لوریک اسید در شیر انسان (۶٪ کل چربی شیر) و شیر نارگیل نیز یافت می‌شود. مسئله اصلی در استفاده از اکسید گرافن در جداسازی آن از محلول بوده‌است، به دلیل کوچک بودن اندازه ذرات و پراکندگی آن‌ها تولید آلودگی ثانویه نموده، لذا مغناطیسی بودن جاذب سنتز شده می‌تواند راه حل مناسبی برای حل این معضل باشد. از طرفی دیگر مغناطیسی نمودن سطح اکسید گرافن موجب کاهش عملکرد جذب آن می‌گردد، به همین علت سطح اکسید گرافن مغناطیسی با لوریک اسید اصلاح گردید تا عملکرد جذب جاذب در حذف مس از محلول‌های آبی بهبود یابد. در این مطالعه اکسید گرافن اصلاح شده با لوریک اسید (GFL) سنتز و خواص آن از قبیل مورفولوژی و ساختمان شیمیایی توسط آنالیزهای گوناگون بررسی گردید، در ادامه کاربرد آن برای حذف یون‌های فلز مس از محلول آبی مورد بررسی قرار گرفت.

## مواد و روش‌ها

### مواد شیمیایی و دستگاه‌های آنالیز

تمامی مواد شیمیایی به کار رفته در این پژوهش دارای خلوص خوب و تجزیه‌ای بودند. برای تهیه محلول استوک فلزات مس، سدیم، پتاسیم، کلسیم و از انحلال میزان مشخصی از نمک آن‌ها در ۱۰۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر بدست آمد و غلظت‌های مورد نیاز از رقیق‌سازی محلول‌های استوک تهیه گردید. در جدول ۱ مشخصات دستگاه‌های مورد استفاده در این تحقیق بیان شده است.

### آماده‌سازی جاذب

ابتدا ۱ گرم پودر گرافیت را به ۲۳ میلی‌لیتر اسید سولفوریک غلیظ اضافه گردید و داخل حمام یخ گذاشته شد و با استفاده

اتاق به محلول قبلی اضافه گردید و به مدت ۳۰ دقیقه بوسیله همزن مکانیکی همزده شد. سپس دما به ۹۰ درجه سانتی‌گراد افزایش داده شد و محلول آمونیاک ۳۰٪ افزوده شد تا pH روی ۱۰ تنظیم گردد. پس از تهیه محلول اکسیدگرافن مغناطیسی (GF)، ۰/۱۸ میلی‌گرم لوریک اسید به محلول قبلی اکسیدگرافن مغناطیسی برای بهبود بخشیدن عملکرد جذب جاذب در فرآیند حذف افزوده شد. محلول حاصله با استفاده از همزن مکانیکی همزده شد، تا اکسیدگرافن مغناطیسی لوریک اسید تشکیل گردد. رسوب بدست آمده چندین مرتبه با آب بدون یون شستشو داده شد و در آون خلأ در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک گردید. مراحل سنتز جاذب در شکل ۱- نشان داده شده است.

از همزن مکانیکی همزده شد و پس از آن ۲ گرم پتاسیم-پرمنگنات به محلول اضافه گردید و برای ۲ ساعت در دمای زیر ۱۵ درجه سانتی‌گراد همزده شد، تا محلول همگنی به دست آید. پس از آن دما به ۳۵ درجه سانتی‌گراد افزایش داده شد و ۸۰ میلی‌لیتر آب بدون یون به محلول قبلی اضافه گردید و به مدت ۳۰ دقیقه با استفاده از همزن مکانیکی همزده شد، پس از آن ۳۰ میلی‌لیتر محلول هیدروژن پراکسید ۵٪ به محلول قبلی اضافه گردید. رسوب حاصل چند مرتبه با اسید کلریدریک ۵٪ و آب دیونیزه شستشو داده شد و در آون خلأ با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید. ۴۰ میلی‌گرم اکسیدگرافن در ۴۰ میلی‌لیتر آب بدون یون حل با استفاده از همزن مکانیکی همزده شد، سپس ۵۰ میلی‌لیتر از محلول مخلوط آهن (III) و آهن (II) (با نسبت مولی ۲:۱) در دمای

جدول ۱: مشخصات دستگاه‌های مورد استفاده در این تحقیق

نوع دستگاه	کشور سازنده	مدل	مشخصات	کاربرد
میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)	آمریکا	VEGA3 TESCAN	--	تعیین مورفولوژی
میکروسکوپ الکترونی انتقالی (TEM)	آلمان	Zeiss EM10C	ولتاژ ۸۰ KV	تعیین اندازه ذرات
طیف‌سنج تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)	آلمان	SENSOR 27	محدوده $4000-400 \text{ cm}^{-1}$	تعیین ساختمان شیمیایی
طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)	آمریکا	VEGA3 TESCAN	--	تجزیه و تحلیل ساختاری
طیف‌سنج جذب اتمی (AAS)	آمریکا	Buck 200 Series	--	تعیین غلظت فلز در محلول
طیف سنجی پراش پرتو ایکس (XRD)	هلند	Philiphs X` Pert MPD	$2\theta = 10-80^\circ$	ساختار کریستالی
مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM)	آمریکا	Lake Shore 7410	--	خاصیت مغناطیسی
سنجشگر تخلخل و سطح ویژه (BET)	ژاپن	Belsorp mini II Instruments	--	اندازه گیری مساحت سطح ، اندازه گیری قطره حفره و توزیع اندازه حفره

## طراحی آزمایش با روش سطح پاسخ

طراحی آزمایش‌ها شامل یک آزمایش یا یک‌سری از آزمایش‌هایی می‌شود که به طور آگاهانه در متغیرهای ورودی فرآیند تغییراتی ایجاد می‌گردد تا از این طریق میزان تغییرات حاصل در پاسخ خروجی فرآیند مشاهده و شناسایی شود. یکی از روش‌های معتبر و کارا در این خصوص روش طراحی آزمایش سطح پاسخ می‌باشد. طراحی سطح پاسخ به منظور ارزیابی فاکتورهای مهم در یک مطالعه جزئی‌تر به کار می‌رود. روش‌های سطح پاسخ می‌توانند بسته به کاربردها در طرح آزمایش به روش‌های متفاوتی مطرح شوند. از جمله روش‌های طراحی آزمایش می‌توان به متدهای مرکب مرکزی، D-Optimal، Box-Behnken و ... اشاره نمود. طراحی مرکب مرکزی یکی از مهم‌ترین طرح‌هاست که بر اساس مدل مرتبه دوم در روش سطح پاسخ عمل می‌کند. یافتن شرایط بهینه می‌تواند به وسیله ماکزیم‌سازی یا مینیم‌سازی یک پاسخ و یا به وسیله تقریب مقدار هدف پاسخ به دست آید. در این فرآیندها چندین متغیر  $(x_1, x_2, \dots, x_k)$  بر خروجی فرآیند یا پاسخ که معمولاً آن را با  $Y$  نشان می‌دهیم اثر می‌گذارند. پاسخ نشان داده شده با  $Y$  سطح پاسخ نامیده می‌شود. سطح پاسخ می‌تواند یک سطح صاف یا یک انحنا دار باشد. زمانی که هیچ اثری از انحنا در پاسخ وجود ندارد، یک مدل خطی شامل اثرات اصلی و تداخلی برای تشریح سطح پاسخ کفایت می‌کند. اگر

پاسخ مقداری غیرخطی باشد (انحنا زیاد باشد)، توابع چند جمله‌ای مرتبه بالاتر به صورت معادله ۱ برای داده‌های آزمایشی مطرح می‌گردد:

(۱)

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon$$

که در آن  $Y$  مقدار پاسخ،  $\beta_0, \beta_i, \beta_{ii}$  و  $\beta_{ij}$  به ترتیب ضرایب ثابت، خطی، درجه دوم و اثر متقابل رگرسیون،  $X_i$  و  $X_j$  متغیرهای مستقل کد شده و  $\varepsilon$  مقدار خطا را نشان می‌دهد<sup>۴۵</sup>. در روش طراحی آزمایش بر پایه مطالعات قبلی دامنه تغییرات مورد نظر برای هر متغیر به برنامه معرفی می‌شود. در این مطالعه، برای هر متغیر پنج سطح +۲، +۱، ۰، -۱ و -۲ در نظر گرفته شده است. در این طرح سه نوع عدد (جایگاه) میانی، فاکتوریل و محوری وجود دارد. اعداد میانی، همان میانه‌های هر دامنه است که از اهمیت زیادی برخوردار می‌باشند و آزمایش در این نقاط حداقل ۶ بار تکرار می‌شود. در این تحقیق از طرح مرکب مرکزی با چهار متغیر مستقل؛ شامل دما، غلظت، زمان و pH در پنج سطح و شش تکرار در نقطه مرکزی به منظور بررسی تأثیر شرایط در حذف فلز مس و بهینه‌سازی فرآیند مذکور استفاده شده است. عوامل موثر به همراه مقادیر آزمایشی آن‌ها در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲: دامنه تغییرات و کدهای در نظر گرفته شده برای پارامترهای اثر گذار

فاکتورها	علامت	سطح پایین محوری (-۲)	سطح پایین فاکتوریل (-۱)	سطح مرکزی (۰)	سطح بالای فاکتوریل (+۱)	سطح بالای محوری (+۲)
pH	A	۱	۲	۳	۴	۵
غلظت اولیه یون فلزی (mg/L)	B	۶۰	۱۷۰	۲۸۰	۳۹۰	۵۰۰
زمان (min)	C	۳۰	۶۷/۵۰	۱۰۵	۱۴۲/۵۰	۱۸۰
دما (C°)	D	۲۰	۳۰	۴۰	۵۰	۶۰

## روش کار

به منظور جداسازی فلز مس از سیستم ناپیوسته همراه با اختلاط کامل استفاده گردید. بدین منظور ۰/۰۱ گرم از جاذب به لوله آزمایش حاوی ۱۰ سی سی از محلول یون‌های فلزی مس با غلظت‌های مذکور اضافه گردید و در مدت زمان‌ها و دماهای مشخص با pHهای معین بر روی شیکر با سرعت ۳۰۰ rpm قرار گرفت. پس از حذف مس از محلول و جذب بر روی جاذب، محلول توسط آهنربا از جاذب جدا و میزان غلظت آن توسط دستگاه اسپکتروفتومتر جذب اتمی قرائت گردید. ظرفیت جذب تعادلی را می‌توان از معادله ۲ محاسبه نمود:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

که در این رابطه، V حجم محلول بر حسب لیتر،  $C_0$  غلظت اولیه یون فلزی،  $C_e$  غلظت یون فلزی پس از برقراری تعادل و m جرم جاذب بر حسب گرم می‌باشد<sup>۵۶</sup>. پس از انجام فرآیند جذب در شرایط بهینه، جهت انجام آزمایش واجذب، جاذب سه مرتبه با آب بدون یون شستشو داده شد و سپس ۱۰ میلی‌لیتر اسید کلریدریک ۰/۲ مولا به مقدار جاذب بهینه (۰/۰۱ گرم) اضافه نموده و روی شیکر با سرعت ۳۰۰ rpm گذاشته شد، بعد از گذشت زمان ۱۴۲/۵ دقیقه جاذب مغناطیسی توسط آهنربا از محلول رویی جدا گردید و غلظت نهایی نمونه واجذب شده تعیین شد. جاذب باقی‌مانده در مرحله اول مورد استفاده مجدد در مراحل بعد قرار گرفت. عمل جذب/ واجذب در ۳ مرحله تکرار گردید. درصد مس جذب شده به وسیله جاذب GFL توسط رابطه زیر تعیین گردید:

$$\text{درصد راندمان واجذب} = \frac{\text{مقدار یون فلزی واجذب شده}}{\text{مقدار یون فلزی جذب شده}} \times 100 \quad (3)$$

جذب رقابتی بین فلز مس (نیترات مس) با غلظت ۳۹۰ میلی‌گرم برلیتر و نمک‌های فلزات کلرید سدیم، نیترات پتاسیم، سولفات منیزیم و نیترات کلسیم با غلظت ۳۹۰ میلی‌گرم برلیتر،

در شرایط بهینه دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۱۴۲/۵ دقیقه، pH=۲ و دوز ۰/۰۱ گرم جاذب GFL بررسی شد، نتایج در جدول ۱۴ آورده شده است.

## سینتیک، ایزوترم و ترمودینامیک جذب

سینتیک جذب، بررسی فرآیند جذب یون فلزی را با زمان نشان می‌دهد. برای تعیین سینتیک جذب یون‌های فلز مس مدت زمان‌های ۲، ۵، ۱۰، ۳۰، ۵۰، ۷۰، ۱۰۰، ۱۲۰، ۱۵۰ و ۱۸۰ دقیقه، در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد بررسی شدند. به منظور بررسی سینتیک واکنش حذف مس از دو مدل معادله سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم استفاده شده است<sup>۶</sup>. معادلات شبه درجه اول و شبه درجه دوم در جدول ۳ آورده شده. که در این معادلات،  $q_e$  مقدار یون جذب شده در حالت تعادلی (mg/g)،  $q_t$  مقدار یون جذب شده در زمان t (mg/g)،  $K_2$  ثابت سرعت جذب معادله سینتیک شبه درجه دوم (g/mg.min)،  $K_1$  ثابت سرعت جذب معادله سینتیک شبه درجه یک ( $\text{min}^{-1}$ )، t زمان (min) می‌باشند، نتایج در جدول ۴ ارائه شده است. ایزوترم‌های جذب جهت توصیف ظرفیت جذب جاذب در نظر گرفته شده است و برای آنالیز و طراحی سیستم جذب مفید می‌باشند. برای بررسی جذب تعادلی و تعیین ایزوترم جذب فلز مس، محلول‌هایی با غلظت‌های مشخص ۶۰، ۱۲۰، ۱۷۰، ۲۴۰، ۲۸۰، ۳۹۰ و ۴۵۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه شدند. برای توصیف رفتار جذب، معادلات لانگمیر و فرندلیچ مورد بررسی قرار گرفت<sup>۶</sup>، معادلات خطی آن‌ها در جدول ۵ ارائه شده است.  $q_e$  میزان جذب تعادلی،  $C_e$  غلظت تعادلی،  $q_m$  حداکثر میزان جذب ممکن، b ثابت لانگمیر،  $K_f$  و n نیز ثابت‌های معادله فرندلیچ می‌باشند. نتایج به دست آمده از ایزوترم‌های هم‌دما در جدول ۶ ارائه شده است. به منظور مطالعه ترمودینامیکی فرایند جذب، سه پارامتر عمده ترمودینامیک باید تعیین مقدار شوند. این سه پارامتر عبارت‌اند از ( $\Delta S^0$  آنتروپی،  $\Delta G^0$  انرژی آزاد استاندارد و  $\Delta H^0$  آنتالپی

عرض از مبدا معادله خطی نمودار مذکور می‌باشند<sup>۸</sup>. پارامترهای محاسبه شده متغیرهای ترمودینامیکی مس در جدول ۸ نشان داده شده‌اند.

**جدول ۳:** معادلات سینتیک‌های شبه درجه اول و شبه درجه دوم

مدل‌های سینتیک	معادلات خطی
شبه درجه اول	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$ (۴)
شبه درجه دوم	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$ (۵)

استاندارد). با استفاده از روابطی که در جدول ۷ ارائه شده، محاسبه می‌شوند. در این روابط R ثابت جهانی گازها، T درجه حرارت محلول بر حسب کلوین و  $k_d$  لیتر بر گرم، نسبت مقدار فلز جذب شده روی جاذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم به مقدار باقیمانده آن در محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر است. آنتالپی،  $\Delta H^0$  خاصیت وابسته به مقدار جسم است. منفی بودن  $\Delta H^0$  گرمازا بودن فرایند و امکان فیزیکی بودن جذب سطحی را نشان می‌دهد، مثبت بودن آنتالپی نیز گرماگیر بودن فرایند و غیربرگشت پذیر بودن آن را نشان می‌دهد. مقادیر  $\Delta S^0$  و  $\Delta H^0$  با استفاده از رابطه وانت هوف و از رسم نمودار خطی  $\ln k_d$  در مقابل  $1/T$  به دست می‌آیند که به ترتیب شیب و

**جدول ۴:** پارامترهای محاسبه شده از مدل‌های سینتیک

مدل سینتیک	پارامترها
معادله شبه درجه یک	$q_e \text{ Cal. (mg/g)}$ $q_e \text{ Exp. (mg/g)}$ $K_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ $R^2$
معادله شبه درجه دو	$q_e \text{ Cal. (mg/g)}$ $q_e \text{ Exp. (mg/g)}$ $K'_2 \text{ (g/mg min)}$ $R^2$

**جدول ۵:** معادلات ایزوترم‌های لانگمیر و فرندلیچ

مدل‌های ایزوترم	معادلات خطی
لانگمیر	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{(bq_m)} + \frac{C_e}{q_m}$ (۶)
	$R_l = \frac{1}{(1+bC_0)}$ (۷)
فرندلیچ	$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$ (۸)

**جدول ۶:** پارامترهای محاسبه شده از مدل‌های ایزوترم‌های همدم

پارامترها	مدل همدم
۹۹	$q_m$ (mg/g)
۰/۰۰۸۵	b
۰/۶۶ - ۰/۲۱	$R_L$
۰/۹۴	$R^2$
۲/۲۳	n
۵/۶۰	$K_f$ (mg/g)
۰/۹۴	$R^2$

**جدول ۷:** معادلات ترمودینامیک

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (۹)$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (۱۰)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (۱۱)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (۱۲)$$

**جدول ۸:** پارامترهای ترمودینامیکی جذب مس بر روی جاذب GFL

$\Delta S^\circ$ ( $J.K^{-1} mol^{-1}$ )	$\Delta H^\circ$ ( $KJ.mol^{-1}$ )	$\Delta G^\circ$ ( $KJ.mol^{-1}$ )	دما ( $K^\circ$ )
		-۰/۴۵	۲۹۳
-۰/۰۰۰۶	۰/۰۰۳۵	-۱/۶۴	۳۱۳
		-۲/۲۵	۳۳۳

### ویژگی‌های جاذب

مربوط به ارتعاش کششی و خمشی گروه هیدروکسیل در اکسیدگرافن می‌باشند. در شکل ۱-م پیک موجود در ناحیه  $1734 \text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده پیوند C=O بوده و پیک موجود در  $3422 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند O-H می‌باشد. پیک‌های جذبی مشاهده شده در  $582 \text{ cm}^{-1}$  و  $626 \text{ cm}^{-1}$  به پیوند Fe-O در اکسیدگرافن مغناطیسی نسبت داده می‌شود. پیک‌های موجود در ناحیه  $1463 \text{ cm}^{-1}$  و  $1387 \text{ cm}^{-1}$  برهم‌کنش شیمیایی بین گروه‌های کربونیل و هیدروکسیل اکسیدگرافن با نانوذرات

طیف‌های FTIR اکسیدگرافن و اکسیدگرافن مغناطیسی در شکل‌های ۱-ت و ۱-م نشان داده شده است. پیک‌های موجود در  $1727 \text{ cm}^{-1}$  و  $1622 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب نشان دهنده پیوندهای C=O و C=C در اکسیدگرافن می‌باشند. به‌علاوه پیک‌های جذبی مشاهده شده در  $1222 \text{ cm}^{-1}$  و  $1049 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوندهای C-O اپوکسی و آلکوکسی هستند. پیک‌هایی که در  $3432 \text{ cm}^{-1}$  و  $1253 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند،

پیک‌های موجود در زاویه  $11/43^\circ$  و  $25/97^\circ$  به ترتیب نشان دهنده صفحات کریستالی (۰۰۱) و (۰۰۲) می‌باشند. پیک ظاهر شده در زاویه  $25/97^\circ$  مرتبط به فاصله صفحات گرافیت می‌باشد، که در صفحات اکسیدگرافن ناپدید می‌شود. همچنین یک پیک ضعیف در زاویه  $43/3^\circ$  مشاهده می‌شود، که مربوط به همپوشانی گسترده زوایای  $42/22^\circ$  و  $44/39^\circ$  که دارای صفحات کریستالی (۰۰۱) و (۱۰۱) می‌باشند، است. شکل ۱- س الگوی XRD مربوط به، GF را نشان می‌دهد. پیک‌های موجود در زوایای  $19/01^\circ$ ،  $35/51^\circ$ ،  $42/08^\circ$ ،  $50/90^\circ$ ،  $63/46^\circ$ ،  $67/77^\circ$ ،  $74/89^\circ$ ،  $76/59^\circ$  و  $78/63^\circ$  به ترتیب نشان دهنده صفحات کریستالی (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، (۴۴۰)، (۶۲۰) و (۶۲۲) می‌باشند و بیانگر آن است که ذرات اکسید آهن ( $Fe_3O_4$ ) ساختار بلوری کاملی دارند و با استاندارد ((JCPDS Card No. (79 - 0417)) کاملاً در تطابق است و پیک ناخالصی‌های دیگر در آن مشاهده نمی‌شود. پیک موجود در زاویه  $11/43^\circ$  مربوط به صفحه کریستالی اکسیدگرافن می‌باشد. شکل ۱-ص XRD جذب سنتز شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌گردد تمامی پیک‌های مربوط به ساختار کریستالی اکسید گرافن و اکسید آهن نیز در الگوی XRD جذب GFL حضور دارند، اما تعداد و شدت پیک‌ها در جذب سنتزی نسبت به اکسیدگرافن و اکسیدگرافن مغناطیسی کمی بیشتر است و این به دلیل برهم‌کنش نانوذرات اکسید آهن با لوریک اسید می‌باشد. شکل‌های ۱-ل و ۱-چ منحنی‌های VSM مربوط به اکسیدگرافن مغناطیسی و جذب GFL را نشان می‌دهند. مقادیر مغناطیس اشباع ( $M_s$ ) برای اکسیدگرافن مغناطیسی و جذب سنتزی به ترتیب برابر با  $65/5$  و  $32/17$  بوده‌است. همچنین مقادیر مغناطیس باقی‌مانده ( $M_r$ ) برای GF و جذب GFL  $0/42$  و  $0/43$  می‌باشد. مقدار عددی  $M_s$ ، برای جذب سنتزی از مقدار بدست آمده مغناطیس اشباع برای اکسیدگرافن مغناطیسی کمتر می‌باشد. با توجه به رابطه  $M_s = \phi mS$  که  $mS$  گشتاور اشباع یک ذره و  $\phi$

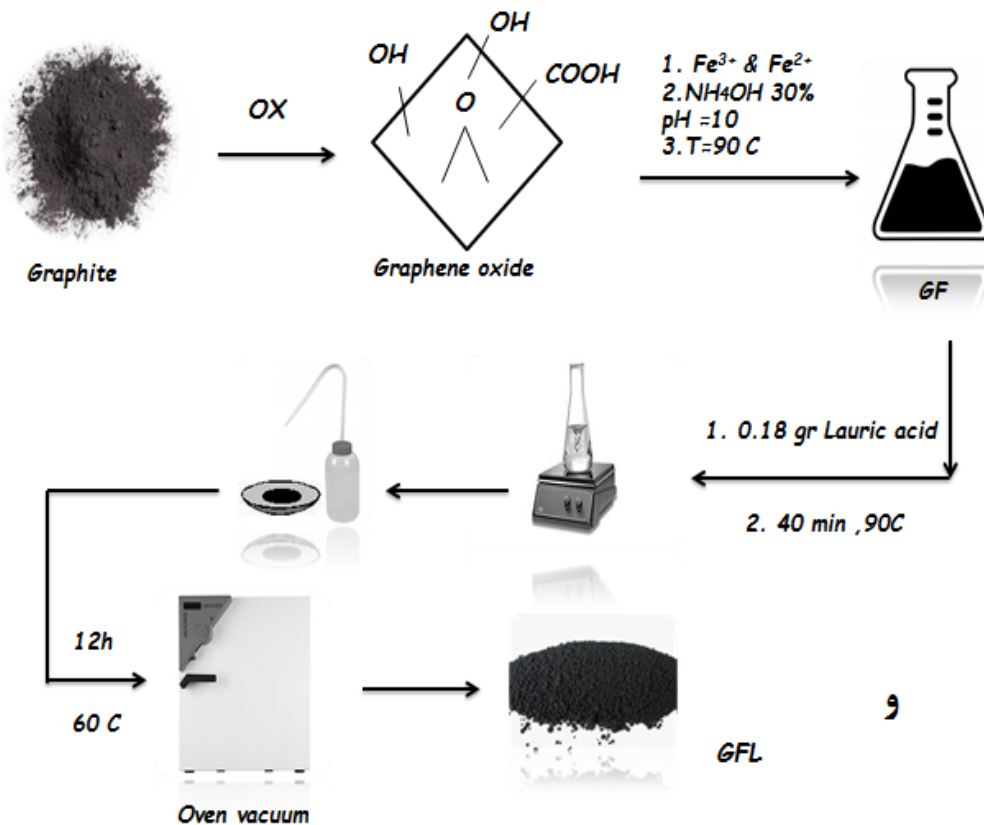
اکسید آهن را اثبات می‌کند. طیف FTIR جذب سنتزی در شکل ۱-الف نشان داده شده است. پیک موجود در ناحیه  $1734\text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده پیوند  $C=O$  بوده و پیک موجود در  $3422\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند  $O-H$  می‌باشد. پیک‌های جذبی مشاهده شده در  $582\text{ cm}^{-1}$  و  $626\text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده پیوند  $Fe-O$  در اکسیدگرافن مغناطیسی می‌باشند. پیک‌های موجود در ناحیه  $1463\text{ cm}^{-1}$  و  $1387\text{ cm}^{-1}$  برهم‌کنش شیمیایی بین گروه‌های کربنیل و هیدروکسیل اکسیدگرافن با نانوذرات اکسید آهن را اثبات می‌کند. پیک‌های موجود در  $2865\text{ cm}^{-1}$  و  $2939\text{ cm}^{-1}$  به پیوند  $C-H$  کششی گروه‌های متیلن متقارن و نامتقارن لوریک اسید نسبت داده می‌شود. پیک‌های جذبی مشاهده شده در  $1629\text{ cm}^{-1}$  و  $1403\text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده آنیون کربوکسیلات ( $COO^-$ ) می‌باشند<sup>۱۹</sup>. همان‌گونه که از تصویر TEM جذب سنتز شده در شکل ۱-ب پیداست، نقاط تیره‌تر نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده با لوریک اسید هستند که به صورت نانوکریستال‌های خوشه‌ای کروی و تجمع یافته در مقیاس نانومتر بر روی سطح اکسیدگرافن پراکنده شده‌اند، اندازه ذرات  $28/8$  نانومتر می‌باشد. تصویر EDX اکسیدگرافن در شکل ۱-ج حاکی از آن است، عناصر تشکیل دهنده اکسیدگرافن شامل کربن و اکسیژن می‌باشد. شکل ۱-د تصویر EDX، جذب GFL می‌باشد، که شامل عناصر تشکیل دهنده، آهن، اکسیژن و کربن هست. در شکل ۱-ط تصویر SEM اکسیدگرافن قابل مشاهده است، اکسیدگرافن در سطح خود دارای چین‌خوردگی‌هایی می‌باشد، وجود این چین‌خوردگی‌ها منجر به بهبود برهم‌کنش مکانیکی و چسبندگی اکسیدگرافن با نانوذرات اکسید آهن اصلاح شده لوریک اسید می‌شود. تصویر ۱-ی SEM، جذب GFL را نشان می‌دهد. به دلیل تمایل بالا به انباشتگی نانوذرات، بصورت کلوخه‌هایی به هم چسبیده در آمده است، که ناشی از تعامل نانوذرات اکسید آهن با لوریک اسید در سطح اکسیدگرافن بوده‌است. الگوی پراش XRD اکسیدگرافن در شکل ۱-ر نشان داده شده است.



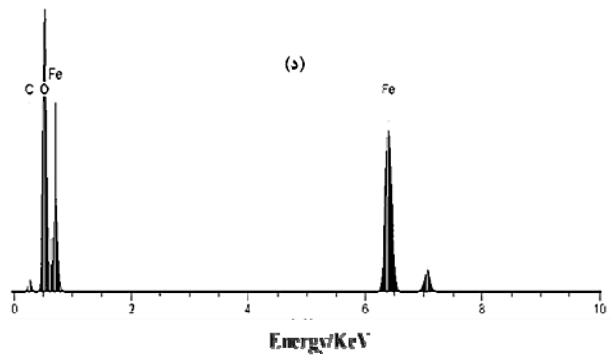
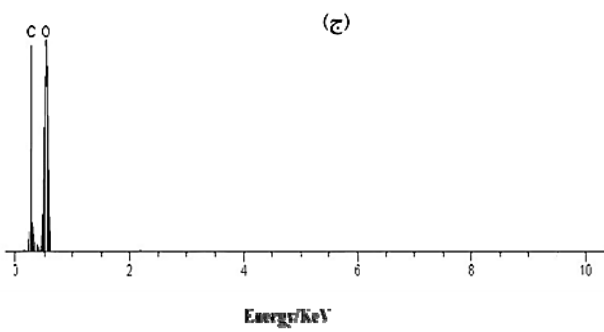
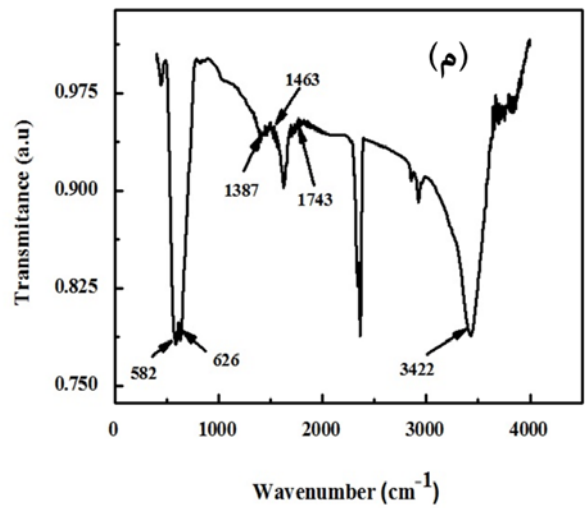
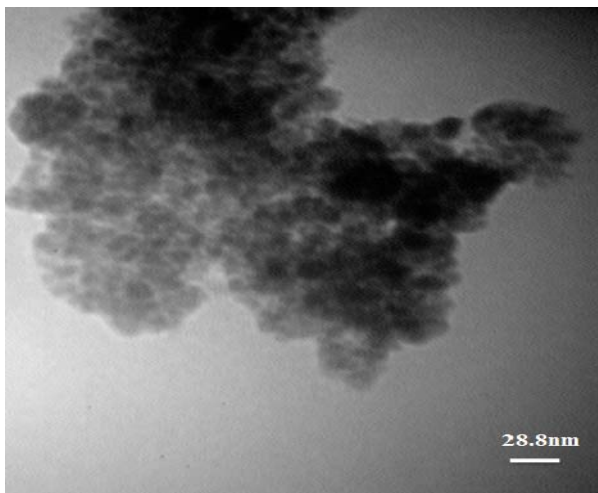
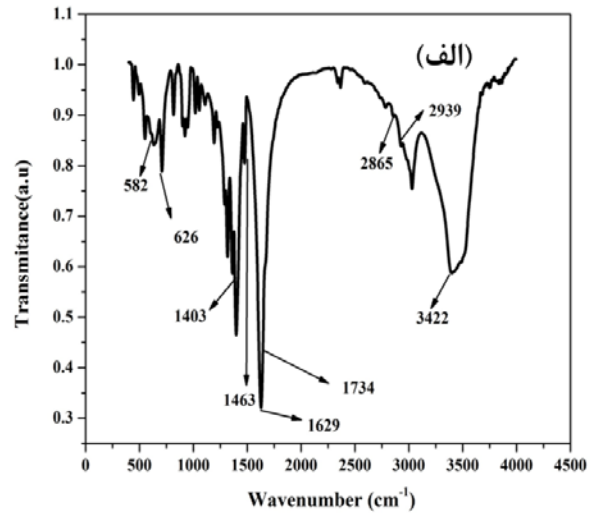
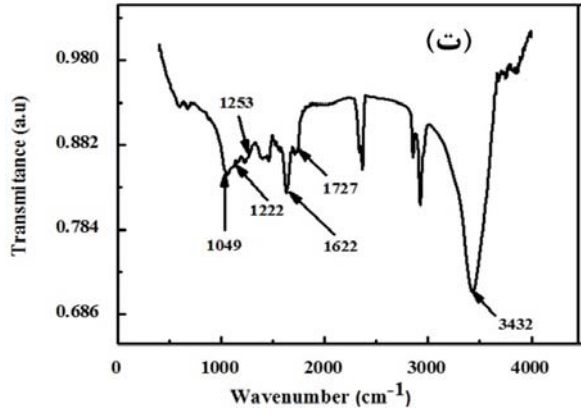
اکسیدگرافن به دلیل همپوشانی با ذرات اکسید آهن و لوریک اسید کاهش یافته است. ذرات اکسید آهن به دلیل خاصیت مغناطیسی بالا به یکدیگر چسبیده و حالت گلوله‌ای به خود می‌گیرند و این امر باعث کاهش سطح ویژه GF خواهد شد. کوچک شدن حجم حفره‌های، نمونه‌های GF و GFL می‌تواند، به دلیل پر شدن تخلخل‌ها با ذرات اکسید آهن و لوریک اسید باشد. در جاذب GFL گروه‌های عاملی کربوکسیلیک اسید مربوط به لوریک اسید با ذرات اکسید آهن قرار گرفته بر سطح اکسیدگرافن واکنش داده و باعث تولید یک فاز متراکم می‌گردد، که در کاهش حجم حفره‌های GFL تاثیرگذار است.

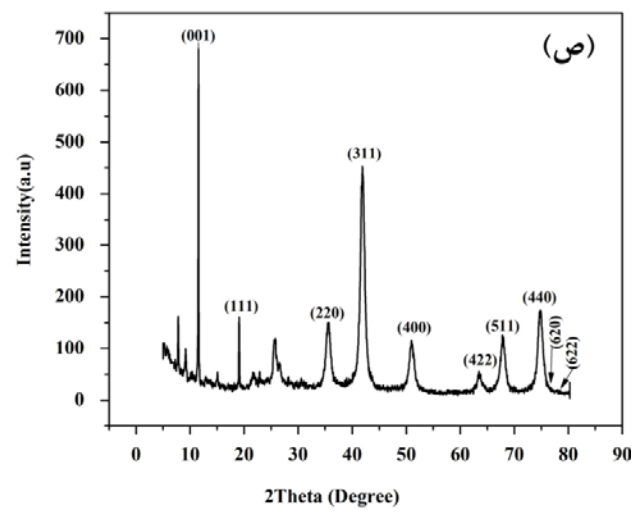
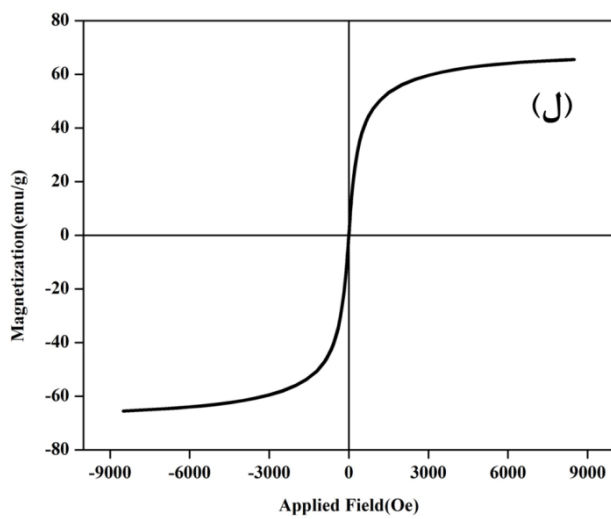
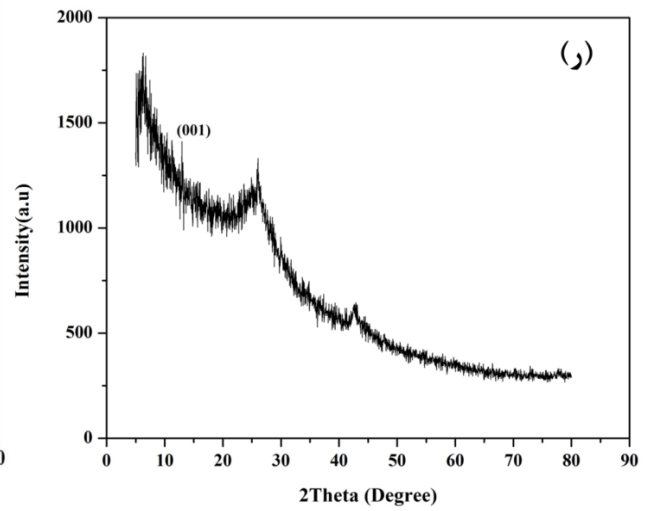
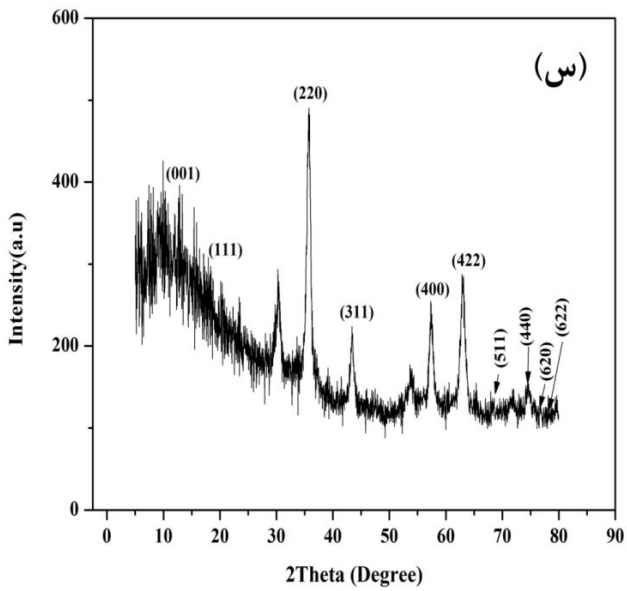
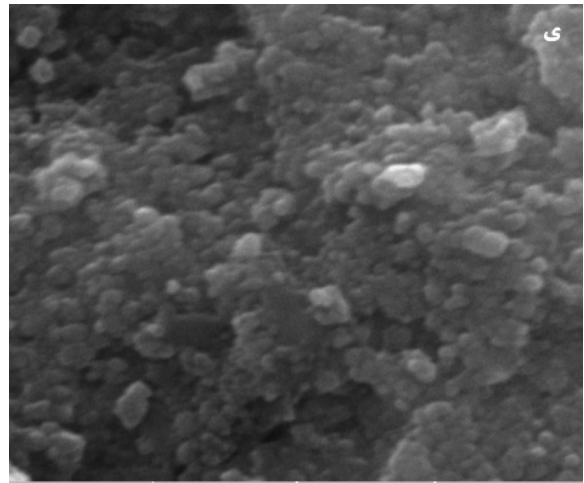
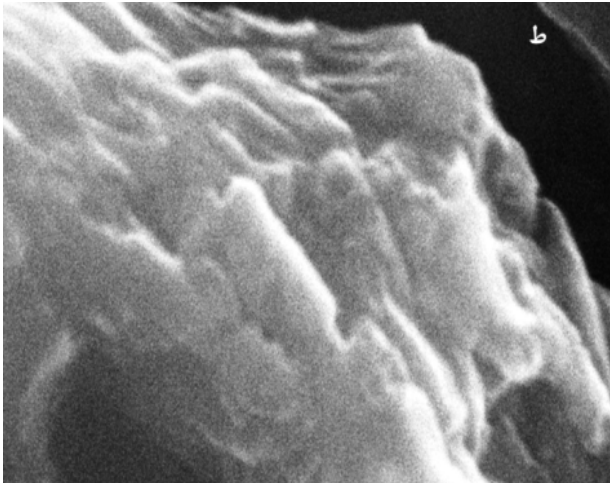
کسر حجمی ذرات است، واضح هست مغناطیس اشباع به کسر حجمی ذرات مغناطیسی آهن، اکسیدگرافن و لوریک اسید بستگی دارد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، جاذب GFL مغناطیس اشباع کمتری نسبت به GF دارد.

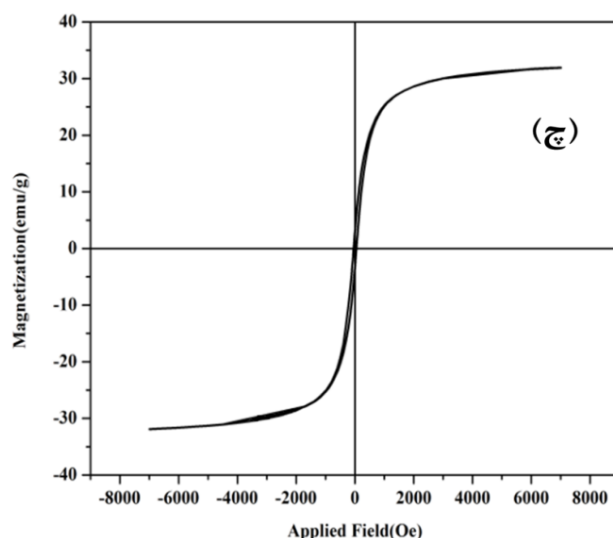
مقادیر سطح ویژه، حجم و قطر حفره‌ها به ترتیب برای اکسیدگرافن ۶۳/۶۴۷ مترمربع بر گرم، ۰/۲۶۸۵ سانتی مترمکعب بر گرم و ۱۶/۸۷۷ نانومتر، برای GF ۱/۸۴۷۴ مترمربع بر گرم، ۰/۰۹۷۳۱۴ سانتی مترمکعب بر گرم و ۲۱/۰۷۱ نانومتر و برای جاذب GFL ۱/۵۳۸ مترمربع بر گرم، ۰/۳۰۸۴۱ سانتی مترمکعب بر گرم و ۸۰/۲۱۳ نانومتر بدست آمدند. مقادیر سطح ویژه نمونه‌های GF و GFL نسبت به سطح ویژه



آماده‌سازی و کاربرد اکسید گرافن اصلاح شده با لوریک اسید برای حذف مس از محلول‌های آبی







**شکل ۱:** (و) مکانسیم سنتز جاذب GFL، (ت) آنالیز FTIR اکسیدگرافن، (م) آنالیز FTIR اکسیدگرافن مغناطیسی، (الف) آنالیز FTIR جاذب GFL، (ب) تصویر TEM جاذب GFL (ج) آنالیز EDX اکسیدگرافن، (د) آنالیز EDX جاذب GFL، (ط) تصویر SEM اکسیدگرافن، (ی) تصویر SEM جاذب GFL، (ر) طیف XRD اکسیدگرافن، (س) طیف XRD اکسیدگرافن مغناطیسی، (ص) طیف XRD جاذب GFL، (ل) آنالیز VSM اکسیدگرافن مغناطیسی، (چ) آنالیز VSM جاذب GFL

## آنالیز سطح پاسخ

مجموع مربعات خطای باقیمانده برآورد شده (PRESS)، مقادیر ضریب تعیین و ضریب تعیین تعدیل شده در جدول مذکور آورده شده است. ضریب تعیین به منظور بررسی، این که مدل به چه اندازه دقیق می‌تواند مقدار پاسخ‌ها را پیش‌بینی کند، به کار می‌رود. همچنین برای مدل‌های برازش شده باید این مقدار نزدیک به ۱ باشد. مدل‌های پیش‌بینی شده برای پاسخ با توجه به جدول ۱۰ دارای مقادیر ضریب تعیین مناسب می‌باشند. جدول نشان می‌دهد که مقادیر ضریب تعیین و ضریب تعیین تعدیل شده برای مدل ارائه شده تفاوت چندانی با یکدیگر ندارند و هر دو نزدیک به ۱ هستند. این بیانگر آن است که فاکتورهای اصلی و سطوح انتخاب شده برای انجام آزمایشات، در این مطالعه بسیار مهم می‌باشند. با توجه به مطالب فوق و بر اساس اطلاعات آماری بدست آمده، مدل ارائه شده توسط نرم‌افزار Design Expert 7.0.0 Trial بر اساس فاکتورهای مهم شامل فاکتورهای اصلی و اثرات متقابل دوتایی کدگذاری

طبق جدول ۹ این طراحی شامل تعداد ۳۰ آزمایش بوده، که دارای ۱۶ نقطه فاکتوریل (شماره آزمایش ۱ تا ۱۶)، ۶ نقطه مرکزی (شماره آزمایش ۲۵ تا ۳۰) و ۷ نقطه محوری (شماره آزمایش ۱۷ تا ۲۴) می‌باشد. فاکتور Q در جدول ۹ نشان دهنده ظرفیت جذب جاذب GFL (میلی‌گرم بر گرم) برای فلز مس می‌باشد. با توجه به جدول مذکور، ماکزیمم ظرفیت جذب ۷۲/۲۴ میلی‌گرم بر گرم بوده است، که مربوط به آزمایش شماره ۱۱ می‌باشد. اهمیت تک تک ضرایب مدل و هر فاکتور را می‌توان با استفاده از جدول آنالیز واریانس ۱۰ بدست آورد. در جدول ۱۰ مقادیر احتمال کوچک (p) کمتر از ۰/۰۵ اعتبار مدل را نشان می‌دهند. عدم برازش مدل معیاری است برای اینکه چگونه مدل مناسبی بر روی داده‌ها برازش شود. هر چه مقدار P-value کمتر باشد، درجه اهمیت مدل و آن فاکتور بیشتر خواهد بود<sup>۵</sup>. علاوه بر این، حداقل میزان

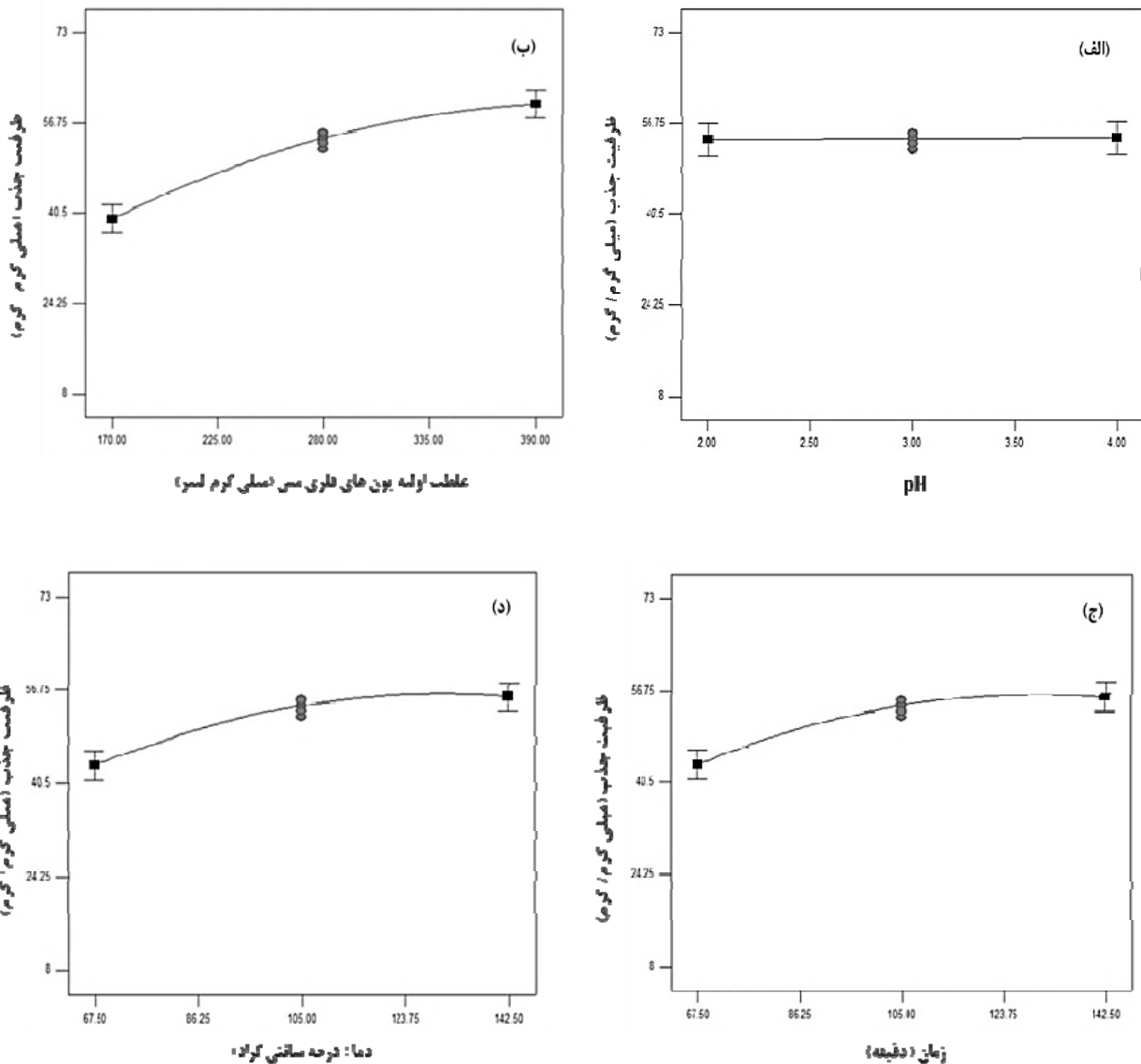
شده به صورت زیر می باشد:

$$Q = 53.99 + 0.16A + 10.39B + 6.00C - 2.59D - 9.90AB + 2.26AD - 3.87CD - 4.16B^2 - 4.39C^2 - 4.36D^2 \quad (13)$$

بررسی نمودار شماره ۲-الف و معادله شماره ۵، نشان می دهد که عامل pH، تاثیر ناچیزی بر میزان افزایش ظرفیت جذب یون های فلزی مس بر روی جاذب داشته است. این نتیجه با توجه به ضریب فاکتور A در معادله ۱۳ که ۰/۱۶+ است قابل تایید می باشد، همچنین با توجه به جدول ۸ و در نظر گرفتن مجموع عوامل تاثیرگذار ماکزیمم جذب یون های فلزی مس در pH=۲ مشاهده گردید. جذب یون های فلزی مس در سطح جاذب با تغییرات pH محلول توسط معادلات در جدول ۱۱ توضیح داده شده است. معادله شماره ۱۴ واکنش های پروتونه و دپروتونه شدن  $GO - Fe_3 - COOH$  را در محلول و معادله شماره ۱۵ تشکیل کمپلکس های یون های فلزی مس با گروه های کربوکسیک اسید موجود در سطح  $GO - Fe_3O_4 - COOH$  را نشان می دهد. معادله ۱۴ واکنش پروتونه شدن  $COOH$  به  $COOH_2^+$  در pH پایین را نشان می دهد، بنابراین وقتی بیشتر گروه های  $COOH$  به صورت  $COOH_2^+$  پروتونه می شوند، در نتیجه تعدادی معدودی از گروه های عاملی  $COOH$  در سطح  $GO - Fe_3O_4 - R - COOH$  برای جذب یون های فلزی مس موجود خواهد بود با توجه به معادله ۱۵. از طرفی دیگر دافعه الکترواستاتیکی بین یون های مس و  $COOH_2^+$  با افزایش گونه های  $COOH_2^+$  بر روی سطح  $GO - Fe_3O_4 - R - COOH$  بیشتر می شود و این موجب کمتر شدن جذب یون های مس بر روی جاذب با کاهش pH می شود<sup>۱۰</sup>. بررسی ها نشان می دهد فرآیند جذب به مقدار قابل ناچیزی متاثر از مقدار pH محلول می باشد، که دلیل این امر دافعه بین گروه های کربوکسیلیک اسید و یون های مس می باشد. شکل ۲-ب و معادله شماره ۱۳ بیانگر این می باشد، تغییرات غلظت های اولیه یون های فلزی محلول مس تاثیر

قابل توجهی در افزایش ظرفیت جذب مس بر روی جاذب داشته است. این نتیجه با توجه به ضریب فاکتور B در معادله ۱۳ که ۱۰/۳۹+ است، قابل تایید می باشد. با افزایش غلظت اولیه یون های فلزی مس در محدوده مورد بررسی ظرفیت جذب جاذب بترتیب افزایش و سپس کاهش می یابد. این امر احتمالاً بدان علت است که با افزایش غلظت اولیه مس پدیده انباشتگی که ناشی از اشباع شدن سایت های جذب جاذب است روی می دهد، که موجب کاهش سطح موثر جاذب و در نتیجه کاهش میزان راندمان جذب می شود، که این امر سبب کاهش ظرفیت جذب جاذب می گردد. همان طور که در شکل ۲-ج مشاهده می شود جذب مس با گذشت زمان افزایش می یابد و زمان نهایی ۱۸۰ دقیقه همان گونه که در جدول ۹ مشخص شده میزان جذب یون های فلزی مس بر روی جاذب کاهش می یابد. در مدت زمان های اولیه جذب با سرعت زیاد صورت گرفته و شیب زیادی در شکل ۲-ج مشاهده شده، که به دلیل تعداد زیاد مکان های فعال بر روی سطح جاذب GFL بوده است. زمانی که تعداد زیادی از مکان های فعال جاذب توسط یون های فلزی مس اشغال شده اند، روند جذب آهسته تر شده و در نهایت به تعادل می رسد<sup>۱۱</sup>. افزایش زمان تماس بین جاذب و محلول امکان تماس بیشتر یون های مس را با گروه های عاملی موجود در ساختار جاذب (مکان های جذب) افزایش داده و موجب افزایش مقدار جذب می شود، این نتیجه با توجه به ضریب فاکتور C در معادله ۱۳ که ۶/۰۰+ است قابل تایید می باشد. بررسی نمودار شماره ۲-د و معادله شماره ۱۳، نشان می دهد که با افزایش دما روند حذف فلز مس کاهش یافته و دما تاثیر منفی بر روند حذف دارد. این نتیجه با توجه به ضریب فاکتور D در معادله ۱۳ که ۲/۵۹- است، قابل تایید می باشد. کاهش میزان جذب با افزایش دما، به دلیل تخریب یا تغییر ماهیت طبیعی جایگاه های فعال جاذب و یا افزایش تمایل باز پس دادن یون های جذب شده به محلول است<sup>۱۴</sup>.

آماده‌سازی و کاربرد اکسید گرافن اصلاح شده با لوریک اسید برای حذف مس از محلول‌های آبی



**شکل ۲:** نمودارهای ظرفیت جذب اکسیدگرافن اصلاح شده با لوریک اسید برای فلز مس بر اساس فاکتورهای pH (الف)، غلظت اولیه یون‌های فلزی مس (ب)، زمان (ج) و دما (د)

داشت، که بیانگر این می‌باشد مرحله تعیین کننده سرعت شامل جذب شیمیایی یا نیروهای والانس است، که از طریق اشتراک‌گذاری و تبادل الکترون بین جاذب و جذب شونده حاصل می‌گردد.<sup>۱۲</sup>

### تعیین سینتیک، ایزوترم و ترمودینامیک جذب

نتایج حاصل از برآزش داده‌های تجربی توسط مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم در شکل ۳ و جدول ۴ نشان داده شده است. مدل سینتیکی شبه درجه دوم بیشترین  $R^2$  و بهترین برآزش با داده‌های اندازه‌گیری شده

**جدول ۹:** سطوح انتخاب شده فاکتورها بر حسب مقادیر واقعی و کد براساس طرح مرکب مرکزی

شماره	مقادیر کدهی شده				پاسخ	
	A	B	C	D	Q واقعی (mg/g)	پیش بینی شده Q (mg/g)
۱	۲	۱۷۰	۶۷/۵۰	۳۰	۱۵/۸۸	۶۱/۱۵
۲	۴	۱۷۰	۶۷/۵۰	۳۰	۲۹	۳۱/۲۱
۳	۲	۳۹۰	۶۷/۵۰	۳۰	۵۰/۲۸	۵۶/۱۸
۴	۴	۳۹۰	۶۷/۵۰	۳۰	۵۳/۲۰	۳۲/۱۷
۵	۲	۱۷۰	۶۷/۵۰	۵۰	۸	۱۳/۶۴
۶	۴	۱۷۰	۶۷/۵۰	۵۰	۴۰	۳۸/۲۹
۷	۲	۳۹۰	۶۷/۵۰	۵۰	۵۵	۵۴/۲۱
۸	۴	۳۹۰	۶۷/۵۰	۵۰	۳۷	۳۹/۲۵
۹	۲	۱۷۰	۱۴۲/۵	۳۰	۳۰	۳۵/۳۴
۱۰	۴	۱۷۰	۱۴۲/۵	۳۰	۴۹	۵۰/۹۴
۱۱	۲	۳۹۰	۱۴۲/۵	۳۰	۷۲/۲۴	۷۰/۹۲
۱۲	۴	۳۹۰	۱۴۲/۵	۳۰	۵۴	۵۱/۹۱
۱۳	۲	۱۷۰	۱۴۲/۵	۵۰	۱۱	۱۷/۹۰
۱۴	۴	۱۷۰	۱۴۲/۵	۵۰	۴۳	۴۲/۵۵
۱۵	۲	۳۹۰	۱۴۲/۵	۵۰	۵۵	۵۸/۴۷
۱۶	۴	۳۹۰	۱۴۲/۵	۵۰	۴۴	۴۳/۵۱
۱۷	۱	۲۸۰	۱۰۵	۴۰	۶۵	۵۳/۶۷
۱۸	۵	۲۸۰	۱۰۵	۴۰	۵۰/۰۲	۵۴/۳۱
۱۹	۳	۶۰	۱۰۵	۴۰	۲۲/۸۰	۱۶/۵۷
۲۰	۳	۵۰۰	۱۰۵	۴۰	۵۹	۵۸/۱۱
۲۱	۳	۲۸۰	۱۰۵	۲۰	۴۵	۴۱/۷۲
۲۲	۳	۲۸۰	۱۰۵	۶۰	۳۵/۲۰	۳۱/۳۵
۲۳	۳	۲۸۰	۳۰	۴۰	۲۵/۹۵	۲۴/۴۱
۲۴	۳	۲۸۰	۱۸۰	۴۰	۵۴	۴۸/۴۱
۲۵	۳	۲۸۰	۱۰۵	۴۰	۵۲	۵۳/۹۹
۲۶	۳	۲۸۰	۱۰۵	۴۰	۵۵	۵۳/۹۹
۲۷	۳	۲۸۰	۱۰۵	۴۰	۵۴	۵۳/۹۹
۲۸	۳	۲۸۰	۱۰۵	۴۰	۵۵	۵۳/۹۹
۲۹	۳	۲۸۰	۱۰۵	۴۰	۵۳	۵۳/۹۹
۳۰	۳	۲۸۰	۱۰۵	۴۰	۵۵	۵۳/۹۹

**جدول ۱۰:** آنالیز واریانس مدل Quadratic با حذف پارامترهای بی اهمیت در روش سطح پاسخ

منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	میزان F	میزان P	
مدل	۶۷۵۱/۱۶	۱۰	۶۷۵/۱۲	۲۸/۳۰	< 0/0001	significant
A	۰/۶۱	1	۰/۶۱	۰/۰۲۶	۰/۸۷۴۲	
B	۲۵۸۸/۳۶	1	۲۵۸۸/۳۶	۱۰۸/۵۰	<0/0001	
C	۱۶۱/۲۰	1	۱۶۱/۲۰	۳۶/۲۱	۰/۰۱۷۶	
D	۸۶۳/۷۶	1	۸۶۳/۷۶	۶/۷۶	<0/0001	
AB	۱۵۶۸/۹۵	۱	۱۵۶۸/۹۵	۶۵/۷۷	< 0/0001	
AD	۸۱/۹۰	۱	۸۱/۹۰	۳/۴۳	۰/۰۷۹۵	
CD	۲۳۹/۳۲	۱	۲۳۹/۳۲	۱۰/۰۳	۰/۰۰۵۱	
B <sup>2</sup>	۴۵۸/۱۰	1	۴۵۸/۱۰	۲۰/۳۳	۰/۰۰۰۲	
C <sup>2</sup>	۵۴۰/۵۰	1	۵۴۰/۵۰	۲۲/۶۶	0/0001	
D <sup>2</sup>	۵۳۲/۸۴	۱	۵۳۲/۸۴	۲۲/۳۴	0/0001	
باقیمانده	۴۵۳/۲۵	۱۹	۲۳/۸۶			
عدم برازش	۴۴۵/۲۵	۱۴	۳۱/۸۰	۱۹/۸۸	۰/۰۰۱۹	significant
خطای خالص	۸/۰۰	5	۱/۶۰			
Cor Total	۷۲۰۴/۴۱	9۲				
انحراف استاندارد	میانگین	R <sup>2</sup>	Adjusted R <sup>2</sup>	Predicted R <sup>2</sup>	Adequate Precision	PRESS
۴/۸۸	۴۳/۶۵	۰/۹۳	۰/۹۰	۰/۸۰	۲۱/۰۵۹	۱۳۷۷/۴۸

**جدول ۱۱:** جذب یون‌های فلزی مس در سطح جاذب با تغییرات pH محلول

$GO - Fe_3O_4 - R - COOH + H^+ = GO - Fe_3O_4 - R - COOH_2^+$	(۱۴)
$GO - Fe_3O_4 - R - COOH + Cu^{2+} = GO - Fe_3O_4 - R - COHCu^{2+}$	(۱۵)

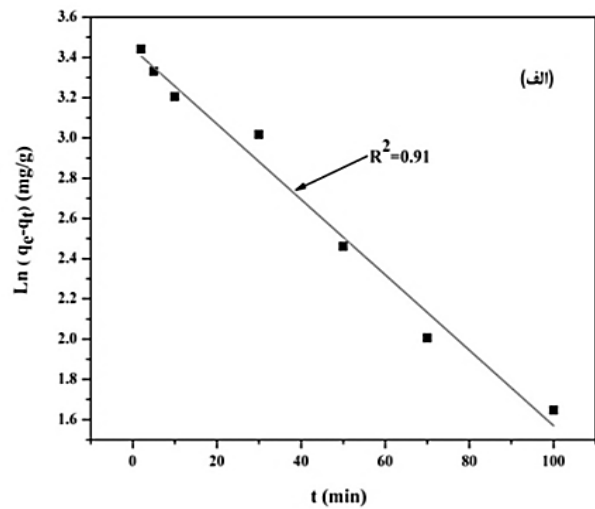
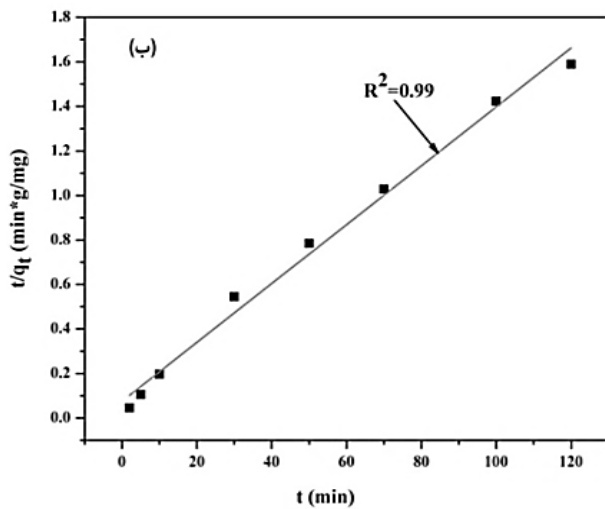
مناسب بودن یا نبودن جذب کاربرد دارد، ضریب بدون بعد فاکتور جداسازی ( $R_L$ ) می‌باشد، که نشان دهنده شرایط جذب آلاینده در سطح جاذب است.  $R_L$  بزرگتر از ۱ باشد نشان دهنده نامناسب بودن جذب در سطح جاذب است.  $R_L$  برابر با یک باشد جذب خطی است،  $R_L$  برابر با صفر باشد جذب غیر قابل برگشت و اگر  $R_L$  در بین صفر و یک باشد نشان دهنده جذب مناسب می‌باشد<sup>۱۶</sup>. در تحقیق حاضر با توجه به اینکه مقدار فاکتور جداسازی بین ۰ تا ۱ به دست آمد، نشان

همان طور که در شکل ۴ و جدول ۶ مشاهده می‌شود، ایزوترم‌های فرندلیچ و لانگمیر هر دو تطابق خوبی، را برای جذب مس توسط جاذب سنتزی از خود نشان می‌دهند. مقدار  $n$  معادله فروندلیچ (۲/۲۳) بزرگتر از یک است که نشان دهنده جذب شیمیایی می‌باشد. ایزوترم‌هایی با  $n < 1$  جز ایزوترم‌های نوع L طبقه‌بندی می‌شوند، که بیانگر کشش بالا بین جاذب و جذب شونده بوده و نشان دهنده جذب شیمیایی می‌باشد<sup>۱۵</sup>. یکی از پارامترهای مهمی که در معادلات جذب برای پیش‌بینی

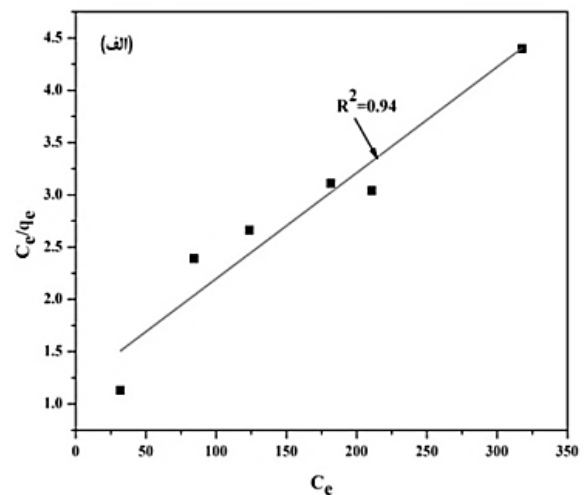
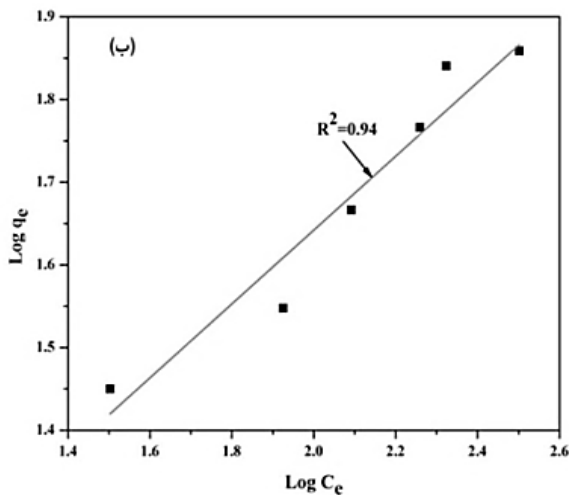


می‌یابد. این پدیده می‌تواند ناشی از کاهش میزان آزادی مواد جذب شده بر روی سطح جاذب باشد. مقادیر انرژی آزاد گیبس در محدوده ۲۰- تا صفر باشد فرآیند جذب فیزیکی بوده‌است، در صورتی که در بازه ۲۰- تا ۸۰- باشد فرآیند شامل هر دو نوع جذب فیزیکی و شیمیایی می‌باشد و اگر در محدوده ۸۰- تا ۴۰۰- باشد نوع جذب شیمیایی بوده‌است.<sup>۱۳</sup> مقادیر انرژی آزاد گیبس برای جذب مس در محدوده ۲۰- تا صفر بوده‌است، می‌توان نتیجه‌گیری کرد این جذب‌ها از نوع فیزیکی هستند و پیوند محکمی میان فلز مس و جاذب به وجود نیامده‌است.

دهنده این است که جذب بر روی جاذب GFL مطلوب می‌باشد. مقادیر منفی پارامتر  $\Delta G^0$  در جدول ۸ نشان می‌دهد، که فرآیند حذف مس توسط جاذب GFL، از لحاظ استوکیومتری امکان‌پذیر بوده و خودبخودی انجام می‌شود. همچنین مقادیر مثبت پارامتر  $\Delta H^0$  در جدول ۸ نشان می‌دهد، که فرآیند مورد نظر گرماگیر بوده و با افزایش دمای محیط میزان حذف بالا خواهد رفت. مقادیر منفی  $\Delta S^0$  در جدول ۸ نشان دهنده آن است، که راندمان حذف با افزایش دما در فاز مشترک جامد و مایع در طول فرآیند جذب کاهش می‌یابد (یا به عبارتی دیگر درجه بی‌نظمی) در طول فرآیند جذب، کاهش



شکل ۳: نتایج حاصل از برازش معادله سینتیکی شبه درجه اول (الف) و شبه درجه دوم (ب)



شکل ۴: نمودار خطوط همدمای جذب (الف) لانگمیر (ب) فرنلیدج

**جدول ۱۲:** مقایسه ظرفیت جذب بین جاذب‌های مختلف در حذف مس در این تحقیق

نوع جاذب	$Q_{max} (mg g^{-1})$
اکسیدگرافن	۶۵
اکسیدگرافن مغناطیسی	۵۸
اکسیدگرافن اصلاح شده با لوریک اسید	۷۲/۲۴

## مکانیسم جذب

نتایج ظرفیت جذب جاذب‌های مورد مطالعه در این تحقیق برای حذف مس در جدول ۱۲ آورده شده است. با توجه به نتایج ظرفیت جذب GFL در مقایسه با دو جاذب دیگر بالاتر می‌باشد. بیشترین مکانیسم جذب از طریق تشکیل کمپلکس یون پایدار بین یون‌های مس با گروه‌های عاملی موجود در سطح جاذب GFL می‌باشد. هرکدام از اجزای سازنده شامل اکسیدگرافن، اکسید آهن مغناطیسی و لوریک اسید در حذف مس تاثیرگذار بوده‌اند. همان‌طور که در جدول ۱۲ مشاهده می‌شود، بعد از اصلاح سطح اکسیدگرافن با اکسید آهن مغناطیسی ( $Fe_3O_4$ ) و لوریک اسید ظرفیت جذب مس به ترتیب کاهش و افزایش یافته‌است. اکسیدگرافن به دلیل حضور گروه‌های اکسیژن‌دار از قبیل هیدروکسیل، اپوکسی، کربونیل و .....، احتمال شکل‌گیری مکانیسم‌های جذب الکترواستاتیکی و تبادل یون بین یون‌های مس با اکسیدگرافن و جاذب GFL، همچنین تشکیل مکانیسم کمپلکس یون پایدار

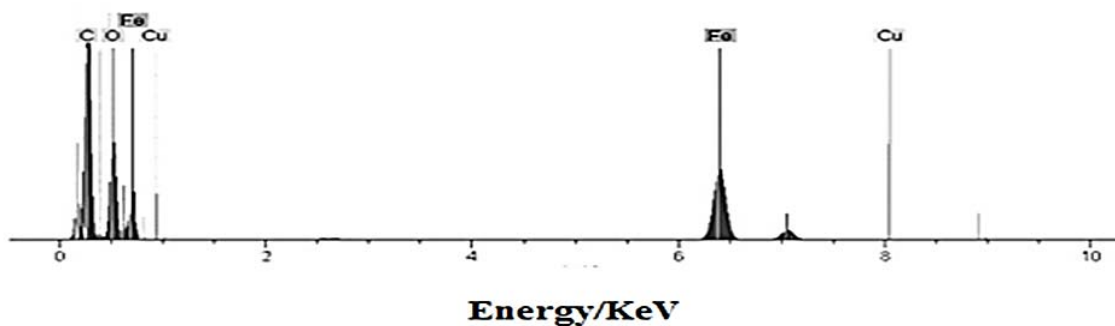
با گروه‌های عاملی اکسیدگرافن وجود دارد. مکانیسم‌های جذب در جدول ۱۳ نشان داده شده‌است. در شکل ۵ تصویر مربوط به طیف‌سنجی EDX جاذب GFL بعد از جذب مس را نشان می‌دهد.

## جذب و واجذب

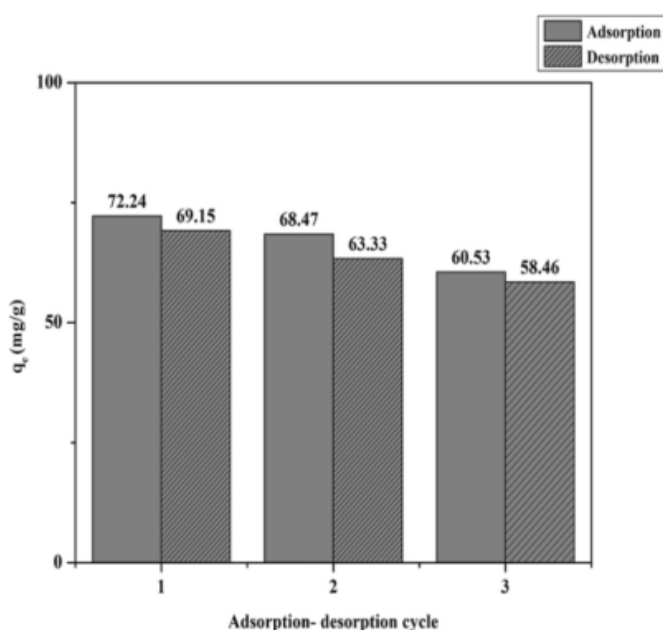
نتایج جذب و واجذب فلز مس توسط جاذب سنتز شده در شرایط بهینه پس از انجام سه مرحله واجذب، در شکل‌های ۵ و ۶ نشان شده‌است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، کاهش محسوسی در ظرفیت جذب جاذب مشاهده گردید که مربوط به تخریب لایه‌ای از گروه‌های عاملی جاذب GFL و از دست وزن اولیه جاذب می‌باشد. علاوه بر این بعضی از یون‌های مس اتصال‌های غیر قابل برگشتی را با جاذب GFL ایجاد می‌کنند که باعث کاهش تعداد مکان‌های فعال در دسترس برای ایجاد پیوند می‌شود.<sup>۱۷</sup>

**جدول ۱۳:** مکانیسم‌های جذب یون‌های فلزی مس

$(GO / Fe_3O_4 / LA - COO^-)_2 + Cu^{2+} \rightarrow (GO / Fe_3O_4 / LA - COO^-)_2 Cu$	۱- جذب الکترواستاتیک
$(GO / Fe_3O_4 / LA - COOH_2) + Cu^{2+} \rightarrow (GO / Fe_3O_4 / LA - COO)_2 Cu + 2H^+$	۲- تبادل یون
	۳- یون کمپلکس
	واکنش یون‌های فلزی مس با گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل، اکسیدگرافن موجود در سطح اکسیدگرافن اصلاح شده با لوریک اسید.
$GO - COOH + Cu^{2+} \rightarrow GO - COO^- - Cu^{2+} + H^+$	
$(GO - COOH)_2 + Cu^{2+} \rightarrow (GO - COO^-)_2 - Cu^{2+} + 2H^+$	
$GO - OH + Cu^{2+} \rightarrow GO - O^- - Cu^{2+} + 2H^+$	
$(GO - OH)_2 + Cu^{2+} \rightarrow (GO - O^-)_2 - Cu^{2+} + 2H^+$	



شکل ۵: طیف‌سنجی EDX اکسیدگرافن اصلاح شده با لوریک اسید بعد از جذب مس



شکل ۶: نمودار جذب و واجذب فلز مس توسط جاذب GFL پس از سه سیکل

جدول ۱۴: بررسی جذب رقابتی یون‌های فلزی مس در حضور کاتیون‌ها و آنیون‌های مختلف

مقدار مس جذب شده (برحسب میلی گرم بر گرم)	کاتیون‌ها و آنیون‌ها
۶۰/۷۲	K <sup>+</sup>
۵۹/۴۶	Na <sup>+</sup>
۵۵/۹۲	Ca <sup>2+</sup>
۵۳/۲۴	Mg <sup>2+</sup>
۶۰/۲۹	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
۵۷/۶۴	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
۵۱/۳۲	Cl <sup>-</sup>

## جذب رقابتی

نتایج بدست آمده در جدول ۱۴ بیانگر آن است، که حضور کاتیون‌های  $Na^+$ ،  $K^+$ ،  $Mg^{2+}$  و  $Ca^{2+}$ ، آنیون‌های  $NO_3^-$ ،  $Cl^-$  و  $SO_4^{2-}$  روی کارآمدی جاذب GFL برای جذب مس تاثیرگذار بوده و میزان جذب یون‌های فلزی مس را کاهش می‌دهد. روند تاثیر آنیون‌های مذکور بر جذب مس بر روی جاذب GFL بدین گونه  $Cl^- > NO_3^- > SO_4^{2-}$  بوده است. ظرفیت جذب جاذب یون‌های مس در حضور یون‌های  $Cl^-$  کاهش بیشتری داشته است، که علت آن را می‌توان به شعاع یونی آنیون‌ها نسبت داد،  $Cl^-$  شعاع یونی کوچکتری دارد ( $Cl^- > NO_3^- > SO_4^{2-}$ ) و می‌تواند با گروه‌های عاملی اکسیژن‌داری که در سطح جاذب GFL موجود است کمپلکس تشکیل داده و موجب کاهش جذب مس گردد. از طرفی دیگر حضور آنیون‌های خارجی  $NO_3^-$ ،  $Cl^-$  و  $SO_4^{2-}$  در محلول سبب تشکیل کمپلکس با یون‌های مس گردیده و میزان جذب مس بر روی جاذب GFL کاهش می‌یابد. همان‌طور که در جدول ۱۴ مشاهده می‌شود، بیشترین جذب یون‌های مس در حضور کاتیون‌های پتاسیم و کمترین مربوط به کاتیون‌های منیزیم می‌باشد ( $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Na^+ > K^+$ ). کاتیون منیزیم شعاع یونی کوچکتری نسبت به سه کاتیون دیگر دارد ( $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Na^+ > K^+$ ) و تاثیر کاتیون‌های منیزیم در فرآیند جذب یون‌های مس بر روی جاذب GFL نسبت به سایر کاتیون‌های دیگر مشهودتر است.<sup>۱۸</sup>

## نتیجه‌گیری

بهترین ظرفیت جذب در غلظت ۳۹۰ میلی‌گرم بر لیتر، دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۱۴۲/۵ دقیقه و  $pH=2$  حاصل شد. حذف مس توسط جاذب GFL با افزایش دما روند کاهشی بر فرآیند حذف مس داشته و همچنین افزایش  $pH$  تغییرات چشمگیری در روند حذف مس نداشته است. با

افزایش زمان تماس شانس برخورد یون‌های مس با جاذب بالا می‌رود و مقدار جذب یون‌های مس بیشتر می‌شود. در دقایق ابتدایی فرایند، ظرفیت جذب به دلیل بالا بودن فضاهای خالی جذب، بالا بوده اما با افزایش زمان تماس، مکان‌های جذب در دسترس برای مس، کاهش یافته و به تدریج پر می‌شود و بنابراین سرعت جذب به مرور زمان کاهش می‌یابد. با بررسی تاثیر غلظت اولیه در این مطالعه مشخص شد، که میزان جذب یون‌های مس با افزایش غلظت مس کم می‌شود، این کاهش می‌تواند به خاطر فقدان سطح کافی جاذب GFL برای غلظت‌های زیاد مس باشد. به عبارت دیگر در غلظت‌های خیلی زیاد به دلیل اینکه نسبت سطح فعال جاذب GFL به یون مس موجود در محلول کم است و افزایش دافعه یون‌های مس جذب شده بر روی جاذب، میزان جذب پایین است. هر دو ایزوترم لانگمیر و فرندلیچ به خوبی با داده‌های تجربی تطابق داشته‌اند. مقدار  $n$  بزرگتر از یک ( $n=2/23$ ) بیانگر آن است که فرآیند جذب شیمیایی بوده است. مقادیر  $R_L$  نشان‌دهنده این است که فرایند جذب مطلوب بوده است. سینتیک جذب نیز از معادله شبه درجه دوم پیروی کرده، که بیانگر آن است فرایند جذب از طریق اشتراک‌گذاری و تبادل الکترون بین جاذب و جذب شونده حاصل می‌گردد. قابلیت جداسازی ساده جاذب GFL با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی که نسبت به جاذب‌های معمولی مزیت منحصر به فردی به حساب می‌آید. بازیابی مناسب آن پس از سه بار تکرار توانایی مناسب این جاذب را برای استفاده مجدد را نشان می‌دهد. در فرایند جذب رقابتی تمایل جاذب GFL به جذب مس در حضور کاتیون‌ها و آنیون‌های مختلف کاهش یافته است. نتایج این مطالعه مشخص ساخت که می‌توان از جاذب سنتزی به عنوان یک جاذب با کارایی بالا جهت حذف مس از محلول‌های آبی استفاده کرد.

## References

- Movahedi F, Tayyebi H. Graphene oxide functionalized with organic groups as effective nanocatalysts to remove mercury from polluted water sources and renewable energy sources, Second Technical Conference nanotechnology in the electricity industry and energy, Tehran, Institute for Energy. 2010 Available from: URL: [http://www.civilica.com/PaperNANOENERTECH02\\_06\\_2.html](http://www.civilica.com/PaperNANOENERTECH02_06_2.html). Accessed 2010 June 16 [In Persian].
- Lu A. H, Salabas E. L, Schuth F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization and application. *Chem Int* 2007; 46 (8): 1222–44.
- Shen J, Hu Y, Shi M, et al. One step synthesis of graphene oxidemagnetic nanoparticle composite. *J Phys Chem C* 2010; 114 (3): 1498–1503.
- Milani E, Porazng H, VatnKhvah S, et al. Inulin extracted from artichoke to help optimize gland response surface methodology. *Iranian Food Science and Technology Research Journal* 2011; 6(3): 176-183 [In Persian].
- Ghorbani M, Bagherian A. Optimization and design of experiments, response surface adsorption of styrene copolymer resin color blue Styrene divinyl benzene sulfonated. *J Chem Eng* 2016; 35(1): 25-35[In Persian].
- Shams al-Din M, Fazli M. Remove strontium from aqueous solution by Agzrugel obtained of tetraethyl ortho silicate reviews kinetic and thermodynamic. *J Chem Eng* 2014; 34(4): 31-44 [In Persian].
- Hu X. J, Liu Y.G, Wang H, et al. Removal of Cu(II) ions from aqueous solution using sulfonated magnetic graphene oxide composite. *Sep Purif Technol* 2013; 108: 189–195.
- Rattanaa T, Chaiyakun S, Witit-anun N, et al. Preparation and characterization of graphene oxide nanosheets. *Procedia Eng* 2012; 32: 759–64.
- Motamedi E, Talebi Atouei M, Kassae M.Z. Comparison of nitrate removal from water via graphene oxide coated Fe, Ni and Co nanoparticles. *Mater Res Bull* 2014; 54: 34–40.
- Yong-Meia H, Mana C, Zhong-Bo H. Effective removal of Cu (II) ions from aqueous solution by amino-functionalized magnetic nanoparticles. *J Hazard Mater* 2010; 184: 392–9.
- Repo E, K. Warchoł J, Bhatnagar A, et al. Heavy metals adsorption by novel EDTA-modified chitosan-silica hybrid materials. *J Col Interf Sci* 2011; 358: 261–7.
- Ciopec M, Davidescu A, Negrea I, et al. Adsorption studies of Cr (III) ions from aqueous solutions by DEHPA impregnated onto Amberlite XAD7-Factorial design analysis. *J Chem. Eng Res Des* 2012; 90 (10): 1660–70.
- Konicki W, Sibera D, Mijowska E, et al. Equilibrium and kinetic studies on acid dye Acid Red 88 adsorption by magnetic ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel ferrite nanoparticles. *J Col Interf Sci* 2013; 398 (15):152–160.
- Yousefi J, Younes H, Haji Ahmadi Z. Determination of Optimal temperature for biosorption of heavy metal mixture from aqueous solution by pretreated biomass of aspergillus niger. *Water Wastewater* 2012; 22(4): 37-42 [In Persian].
- Bahrami M, Brumand-Nasab S, Kashkooli HA, et al. Cadmium Removal from Aqueous Solutions Using Modified Magnetite Nanoparticles. *Iran. J Health Environ* 2013; 6(2): 221-232 [In Persian].
- Ghasemi SM, Asgharnia HA, mohammadi MA, et al. Kinetic and Isotherm Study for Removal of Zn (II) From Aqueous Solutions by Natural and tartaric acid Modified Maize Hull. *Environ Health Eng J* 2016; 4(1): 58-69[In Persian].
- B. Nessim R, R. Bassiouny A, R. Zaki H, et al. Biosorption of lead and cadmium using marine algae. *Chem Ecol* 2011; 27(6): 579-594.
- C. Nebaghha K, Ziata K, Rghioui L, et al. Adsorptive removal of copper (II) from aqueous solutions using low cost Moroccan adsorbent. Part I: Parameters influencing Cu(II) adsorption. *J Mater Environ Sci* 2015; 6 (11): 3022-3033.

# Preparation and Application of Graphene Oxide Modified with Lauric Acid to Copper Removal from Aqueous Solution: Modeling, Kinetics, Isotherm and Thermodynamics Adsorption

Nasim Danesh<sup>1</sup>, Azam Marjani<sup>1\*</sup>, Mohsen Ghorbani<sup>2</sup>, Morteza Hosseini<sup>2</sup>

1. Department of Chemistry, Arak Branch, Islamic Azad University, Arak, Iran

2. Faculty of Chemical Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran

\* E-mail: Marjani.nano@gmail.com

Received: 13 May 2017; Accepted: 18 Aug. 2017

## ABSTRACT

**Background and objective:** Increasing environmental pollution caused by the discharge of wastewater caused serious problems because of the effect on health, especially the brain and liver and biological accumulation of it. The aim of this study was to assess the efficacy of magnetic graphene oxide as a sorbent for the removal of copper from aqueous solutions in the laboratory.

**Methods:** Physical characteristics and morphology of synthesized adsorbent were analyzed using FT-IR, SEM, XRD, EDX, VSM, BET and TEM techniques. In this study, the effects of impact, including the effect of time (30-180), temperature (20-60), concentration (60-500) and pH (1-5) for the removal of copper with design of experiments have been optimized. For this purpose, 30 experiment and response surface method using a central composite design software Design Expert 7.0.0 Trial was developed on five levels.

**Results:** The Langmuir and Freundlich isotherm were absorbed. The results showed that Langmuir and Freundlich isotherm data was fitted with both models. By utilizing the model Langmuir maximum adsorption capacity was 99 mg g<sup>-1</sup>. Pseudo-first-order and pseudo-second order kinetic data were used to describe the pseudo-second order model was the result of fitted. Thermodynamic parameters indicated that the adsorption process of Cu<sup>2+</sup> ions was spontaneous, feasible, endothermic and physical in nature.

**Conclusion:** The present study concludes that the magnetic graphene oxide could be employed as low-cost adsorbent for the removal of Cu<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions due to fast kinetics, high adsorption capacity.

**Keywords:** Adsorption; Isotherm; Kinetics; Copper; Response surface methodology.