

## سنتر و شناسایی نانوکامپوزیت هالوسایت نانولوله/گرافن اکسید به منظور حذف سرب از محیط زیست

رامین محمد علی تهرانی<sup>۱\*</sup>، اسماء اکبری<sup>۲</sup> و محمدرضا اله قلی قصری<sup>۳</sup>

- ۱- استادیار شیمی تجزیه، گروه شیمی، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران  
 ۲- کارشناس ارشد شیمی کاربردی، گروه شیمی، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران  
 ۳- استادیار شیمی کاربردی، گروه شیمی، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

دریافت: تیر ۱۳۹۳، بازنگری: مهر ۱۳۹۳، پذیرش: آذر ۱۳۹۳

**چکیده:** امروزه حذف فلزهای سنگین به یک چالش بزرگ برای تمام جوامع صنعتی تبدیل شده است. فلزهای سنگینی همچون سرب، نیکل و... برای محیط زیست بسیار مضر هستند. سرب پس از آهن دومین فلز پر مصرف صنعتی به حساب می آید. سرب و ترکیبات آن در دو شکل آلی و معدنی استفاده می شوند. بنابراین، حذف این فلزهای امری مهم و ضروری به نظر می رسد. در این پژوهش، ابتدا گرافن اکسید مطابق روش استادان مایر سنتز و شناسایی شد. سپس نانوکامپوزیت دو جزیی هالوسایت نانولوله/گرافن اکسید سنتز شد. برای بررسی و شناسایی این نانوکامپوزیت از روش های XRD، SEM، FT-IR استفاده شد. نانوجاذب تهیه شده برای بررسی حذف فلز سرب مورد استفاده قرار گرفت. جذب سرب بر روی نانوجاذب بر پایه نانولوله هالوسایت به عواملی همچون pH، زمان تماس، سرعت هم زدن، غلظت فلز سرب و مقدار جاذب بستگی داشت که ضمن مطالعه آن ها مقادیرهای بهینه تعیین شد. سپس کاربرد این نانوجاذب برای حذف فلز سرب از نمونه حقیقی مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه های پژوهش نشان داد نانوجاذب های سنتز شده می توانند با بازده  $92.8 \pm 0.35\%$  برای حذف سرب از پساب های صنعتی آلاینده مورد استفاده قرار گیرند.

**واژه های کلیدی:** نانوکامپوزیت، گرافن اکسید، نانوجاذب، نانولوله هالوسایت، سرب

### مقدمه

روش های حذف فلزهای سنگین از فاضلاب به صورت کلی شامل روش های فیزیکی، روش های شیمیایی، روش های زیستی است. روش های فیزیکی عبارتند از جذب سطحی، اسمز معکوس، تبخیر، ... که جذب سطحی یک فرایند فیزیکی - شیمیایی است و به طور کلی در فاز جامد - مایع اتفاق می افتد [۱]. در سال های اخیر استفاده از نانوذرات به عنوان جاذب هایی با بازده جذب بالا توجه زیادی را به خود جلب کرده است. گرافن اکسید با داشتن سطح ویژه بالا یکی از همین جاذب ها به شمار می آید [۲]. نانولوله های هالوسایت (HNTs) از گروه آلومینوسیلیکات های

فلزهای سنگین در بیشتر نقاط دنیا با ویژگی های فیزیکی و شیمیایی گوناگون و در غلظت های متفاوت به عنوان آلوده کننده محیط زیست مطرح بوده و از طریق پساب های صنعتی، مصرف سوخت، تخلیه فاضلاب های شهری مصرف لجن به دست آمده از تصفیه فاضلاب به عنوان بارور کننده زمین، به محیط وارد می شوند و برای انسان ها و دیگر موجودات زنده و محیط زیست اثرات زیان باری را به دنبال دارند. سرب جزء عناصر سنگین، سمی و چکش خوار است که دارای رنگ خاکستری کدری است.

1. Halloysite nanotubes

شد. همچنین از پتاسیم کلرات، سولفوریک اسید، نیتریک اسید و هیدروکلریک اسید، سدیم هیدرو اکسید و نیترات سرب، ساخت شرکت مرک آلمان و نانولوله‌های هالوسیت متعلق به شرکت NaturalNano آمریکا، برای سنتز گرافن اکسید و تهیه نانوکامپوزیت‌ها استفاده شد. برای شناسایی نمونه‌ها و اندازه‌گیری سرب از دستگاه‌های ساترینفوژ مدل Hettich آلمان، دستگاه pH متر مدل Hanna ژاپن، همزن مغناطیسی مجهز به گرمکن و همگن‌کننده مدل Heidolph آلمان، دستگاه FT-IR مدل Bruker آلمان، دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل Philips آلمان، دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Cambridge انگلستان، دستگاه اسپکتروسکوپی جذب اتمی مدل Agilent آمریکا و دستگاه اندازه‌گیری مساحت سطح ویژه و حجم حفرات براساس روش BET (Brunauer, Emmett and Teller) و با دستگاه Quantachrome آمریکا استفاده شد.

#### تهیه نانوکامپوزیت دو جزئی هالوسیت/گرافن/اکسید

ابتدا گرافن اکسید با استفاده از روش استادان مایر سنتز شد به این ترتیب که ۹ ml نیتریک اسید ۶۷ درصد به آهستگی داخل بشر ریخته شد (دما بین ۰ تا ۲ نگره داشته شد) بعد از آن ۱۸ ml سولفوریک اسید ۹۸ درصد مانند نیتریک اسید به آهستگی به محتویات درون بشر افزوده شد به گونه‌ای که دما زیر ۵ درجه سانتی‌گراد به کمک حمام یخ نگره داشته شد. در تمام این مراحل محلول به کمک همزن مغناطیسی با دور ۲۵۰ بر دقیقه هم‌زده شد. ۱ گرم گرافیت طی ۵،۲ ساعت و پتاسیم کلرات (۱۱ گرم) طی ۵ ساعت درون همان بشر ریخته شد. این مخلوط به مدت ۷ روز با دور ۲۵۰ rpm هم‌خورد. سپس ۱۳،۵ ml از ۳۷٪ HCl به حجم ۱۰۰ رسانده شد و مخلوط با آن شست‌وشو داده شد. در انتها فرآورده به دست آمده آنقدر با آب مقطر شست‌وشو داده شد تا pH آن به ۷ رسید. در نهایت در آن خلاء با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. برای تهیه نانوکامپوزیت، ۰،۰۰۰۷ گرم از گرافیت اکسید سنتز شده در ۲۰ ml آب یون‌زدایی پراکنده شد و برای مدت ۲۰ دقیقه به وسیله همگن‌کننده با دور ۱۳۰۰۰ بر دقیقه

دولایه متشکل از گروه‌های Al-OH در سطح داخلی و گروه‌های Si-O-Si در سطح خارجی و به‌طور کلی از خانواده رس‌ها بوده که به طور طبیعی در کره زمین در طول میلیون‌ها سال تشکیل شده‌اند [۳]. شاید یکی از مهم‌ترین کاربردهای هالوسیت نانولوله‌های هالوسیت طبیعی که امروزه مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است استفاده از آن به عنوان یک نانوجاذب طبیعی (با توجه به مساحت سطح ویژه بالای آن) به صورت مجزا یا مخلوط در کامپوزیت‌ها (به عنوان فاز زمینه یا پرکننده) برای حذف فلزهای سنگین با توجه به اهمیت مطالعات زیست محیطی و همچنین کاربردهای کاتالیستی است [۳ و ۴]. در سال‌های اخیر، دونگ و همکارانش [۴] از HNT به صورت تک جزئی در حذف فلز روی (Zn) استفاده کرده‌اند. استفاده از کامپوزیت سه جزئی  $\beta$ -cyclodextrin HNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> در حذف اورانیم (VI) به وسیله یانگ و همکارانش [۵] گزارش شده است. به کارگیری کامپوزیت HNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> برای حذف رنگ کاتیونی متیل و بولت [۶] و متیل اورانژ و آبی متیلن [۷] نیز در سال‌های اخیر گزارش شده است. در زمینه حذف سرب از محیط‌های آبی به وسیله جاذب‌های متفاوت همانند جاذب‌های گیاهی، صنعتی و سنتزی، استفاده از پوسته شلتوک با بازده ۶۸ تا ۹۳ درصد به وسیله شاه محمدی در سال ۲۰۱۱ گزارش شده است [۸]. همچنین به کارگیری نانوذرات کیتوسان در حذف سرب به وسیله اخلاصی و همکارانش در سال ۲۰۱۳ گزارش شده است [۹] که سرب با بازده ۸۶ درصد حذف شده است. در سال ۲۰۱۴، کومار و همکارانش [۱۰] استفاده از کامپوزیت گرافن اکسید-نانوذرات مغناطیسی MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> در حذف سرب از آب با بازده ۱۰۰ درصد را گزارش کردند. ولی از به کارگیری HNT به صورت تک جزئی یا چند جزئی به صورت کامپوزیت به ویژه کامپوزیت‌های بر پایه نانوساختارهای کربن مانند گرافن یا گرافن اکسید در حذف فلزهای سنگین مانند سرب که هدف این طرح پژوهشی است، گزارش قابل استنادی تاکنون منتشر نشده است.

#### بخش تجربی

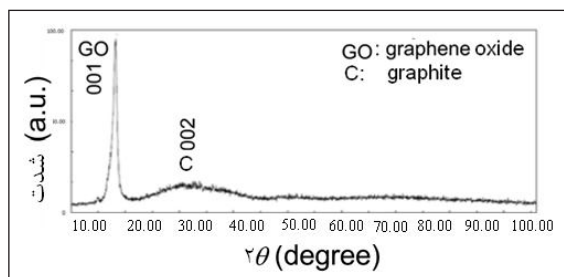
##### مواد و دستگاه‌ها

از گرافیت با خلوص ۹۹،۵۵٪ ساخت کارخانه سیگما استفاده

و پیوند C=O گروه کربوکسیل در ناحیه  $1731\text{ cm}^{-1}$  را مشاهده کرد. در نهایت یک ارتعاش قوی در ناحیه  $3442\text{ cm}^{-1}$  متعلق به ارتعاش کششی پیوند O-H نیز دیده می‌شود.

شناسایی گرافن اکسید با استفاده از الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)

در رابطه با الگوی پراش XRD گرافن اکسید سنتز شده (شکل ۲) وجود پیک با شدت بسیار بالا در ناحیه  $2\theta = 12.3^\circ$  مربوط به گرافن اکسید است که با منابع موجود کاملاً مطابقت دارد [۱۰ و ۱۱] وجود پیک کم شدت و به نسبت پهن در ناحیه  $2\theta = 25^\circ$  می‌تواند مربوط به مقدار ناچیزی ناخالصی ناشی از حضور گرافیت باشد.



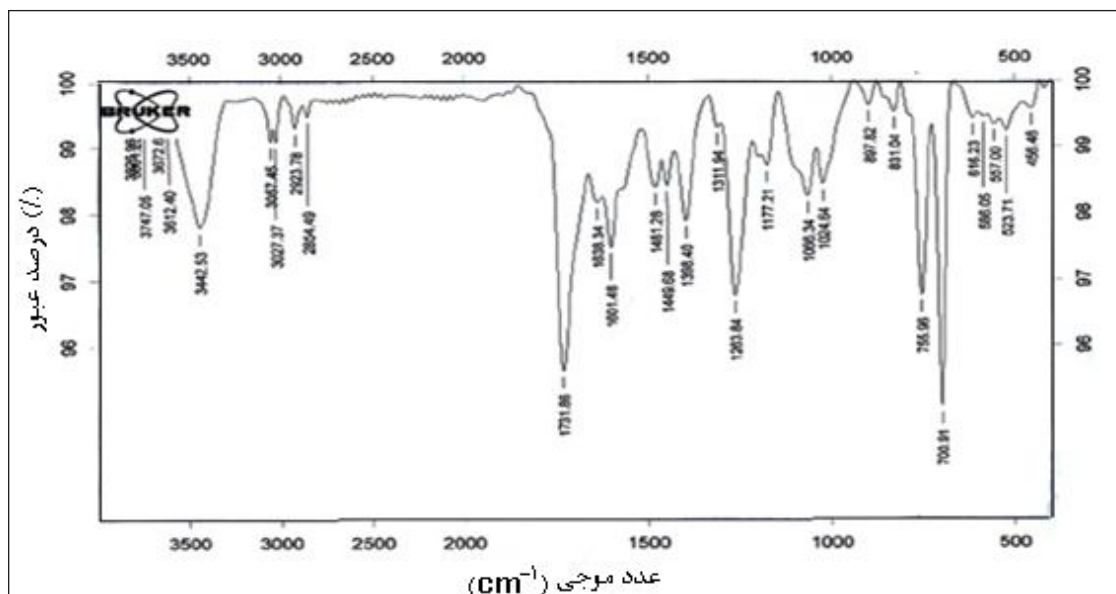
شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) گرافن اکسید

همگن شد. در این مرحله گرافیت اکسید به گرافن اکسید تبدیل شد. ۷۰ گرم نانولوله هالوسایت که در ۲۰ میلی لیتر آب پخش شده بود به محلول فوق افزوده شد پس از سانتیفریژ کردن جاذب با دستگاه سانتیفریژ، محلول رویی دور ریخته شد و جاذب ته لوله در آن خلاء خشک شد. کامپوزیت سنتز شده با دستگاه‌های طیف سنجی فروسرخ (FT-IR)، دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد شناسایی قرار گرفت.

### نتیجه‌ها و بحث

شناسایی گرافن اکسید با استفاده از طیف سنجی FT-IR

در طیف FT-IR (شکل ۱) این ترکیب دو نوار ارتعاش کششی مربوط به پیوند C-O که به ترتیب متعلق به کربن متصل به گروه هیدروکسیل و کربوکسیل است، در ناحیه‌های  $1066\text{ cm}^{-1}$  و  $1398\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود. همچنین نوار ارتعاش کششی مربوط به پیوند C-O-C از گروه اپوکسی در ناحیه  $1263\text{ cm}^{-1}$  قابل مشاهده است. از طرف دیگر می‌توان دو نوار ارتعاش کششی مربوط به پیوند C=C متعلق به کربن‌های اکسید نشده در ناحیه  $1601\text{ cm}^{-1}$



شکل ۱ طیف FT-IR گرافن اکسید سنتز شده

شناسایی نانوکامپوزیت هالویسایت نانولوله/گرافن اکسید با استفاده

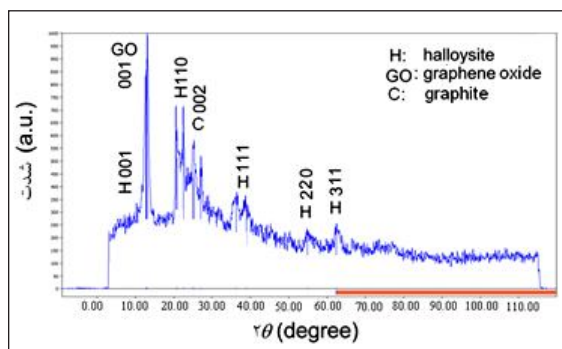
از طیف سنجی FT-IR

در شکل ۴ طیف FT-IR این کامپوزیت دو نوار ارتعاشی در ناحیه  $1037$  و  $1087$   $\text{cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به پیوند C-O با C-C کششی و با O-H خمشی قابل مشاهده است. از طرف دیگر می توان یک نوار ارتعاش مربوط به پیوند C-H با O-H خمشی در ناحیه  $1436$   $\text{cm}^{-1}$  را ملاحظه کرد. در نهایت یک ارتعاش قوی در ناحیه  $3456$   $\text{cm}^{-1}$  متعلق به ارتعاش کششی پیوند O-H نیز دیده می شود. این ارتعاشات ثابت می کند که گرافن اکسید روی سطح نانولوله های هالویسایت قرار گرفته است [۸، ۱۱ و ۱۲].

شناسایی نانوکامپوزیت هالویسایت نانولوله/گرافن اکسید با استفاده

از الگوی پراش ایکس (XRD)

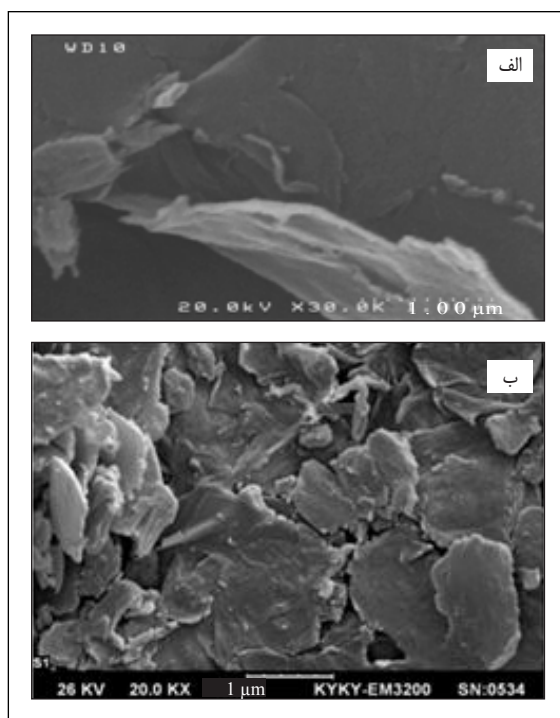
در الگوی XRD نانوکامپوزیت سنتز شده هالویسایت نانولوله/گرافن اکسید (شکل ۵)، وجود پیک های برجسته مربوط به نانولوله



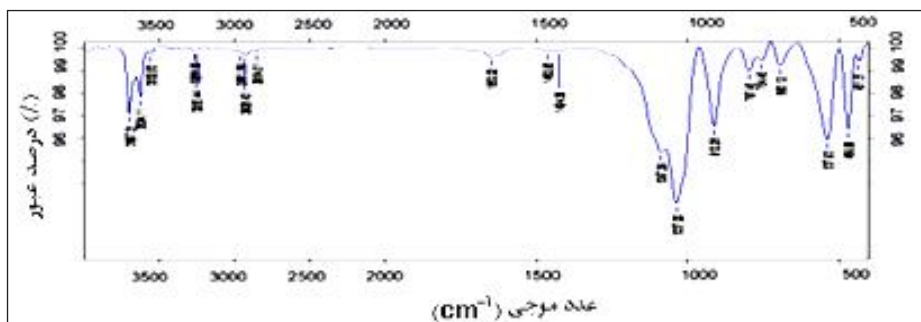
شکل ۵ الگوی XRD نانو کامپوزیت هالویسایت نانولوله/گرافن اکسید

شناسایی گرافن اکسید با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (SEM)

در شکل ۳-الف SEM گرافن اکسید سنتز شده به روش استادن مایر را نشان می دهد. در این تصویر گرافن اکسید تک لایه با سطوح وسیع به خوبی قابل مشاهده است. شکل ۳-ب نمایی دیگر از لایه های گرافن اکسید سنتز شده را نشان می دهد. با توجه به مقیاس شکل، ضخامت لایه های گرافن اکسید کمتر از  $70$  نانومتر است.



شکل ۳ تصویرهای گرافن اکسید سنتز شده



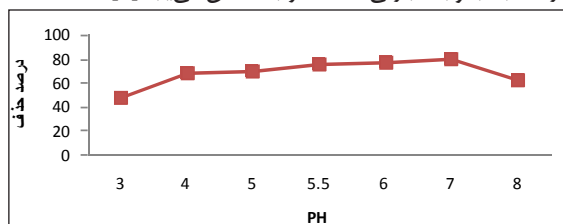
شکل ۴ طیف FT-IR نانو کامپوزیت هالویسایت نانولوله/گرافن اکسید

مساحت سطح و حجم حفرات

یکی از ویژگی‌های مواد نانوجاذب، داشتن مساحت سطح ویژه زیاد است که اندازه‌گیری مساحت سطح با جذب گاز نیتروژن و محاسبه انجام می‌شود (روش BET). نتیجه‌های آزمایش اندازه‌گیری مساحت سطح نانوجاذب سنتز شده در این پژوهش نشان داد، نانوکامپوزیت هالوسایت/گرافن اکسید دارای مساحت سطح ویژه  $1787 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  است که به‌طور قابل توجهی بزرگ‌تر از هالوسایت اولیه با مساحت سطح  $643 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  بوده که دلیل آن حضور نانو صفحات گرافن اکسید در کامپوزیت است که نتیجه آن، ایجاد مکان‌های فعالی برای جذب یون‌های فلزهای واسطه همچون سرب است. حجم کل حفرات نانوکامپوزیت سنتز شده در این پژوهش  $0.183$  تعیین شد. به‌رحال بالا بودن مساحت سطح ویژه و حجم حفره در نانوجاذب هالوسایت نانولوله/گرافن اکسید می‌تواند تضمین‌کننده جذب سطحی قابل قبول یون‌های سرب از محلول‌های آبی باشد.

بررسی اثر pH در حذف سرب به‌وسیله‌ی نانوکامپوزیت هالوسایت نانولوله/گرافن اکسید

برای این بررسی محلول‌های ppm ۵ سرب در pH های ۳ تا ۸ طی ۳۰ دقیقه با دور ۱۵۰ rpm با ۰.۰۱ گرم جاذب دو جزیی تماس داده شدند. مشاهده شد که pH بهینه برای جاذب در حذف سرب ۷ است (شکل ۷). علت افت درصد جذب سرب در pH های بالاتر از ۷ به این دلیل است که سرب به‌صورت هیدروکسید رسوب می‌کند [۱۳]. هم‌چنین در pH های کمتر از ۷، پایین بودن درصد جذب سرب به‌وسیله‌ی جاذب به این دلیل می‌تواند باشد که در محیط اسیدی، یون‌های هیدروژن به عنوان رقیب یون‌های سرب در جذب سطحی ظاهر شده و برنده این رقابت هستند و در نتیجه در این ناحیه از pH درصد جذب و به عبارتی حذف سرب کاهش می‌یابد [۸].



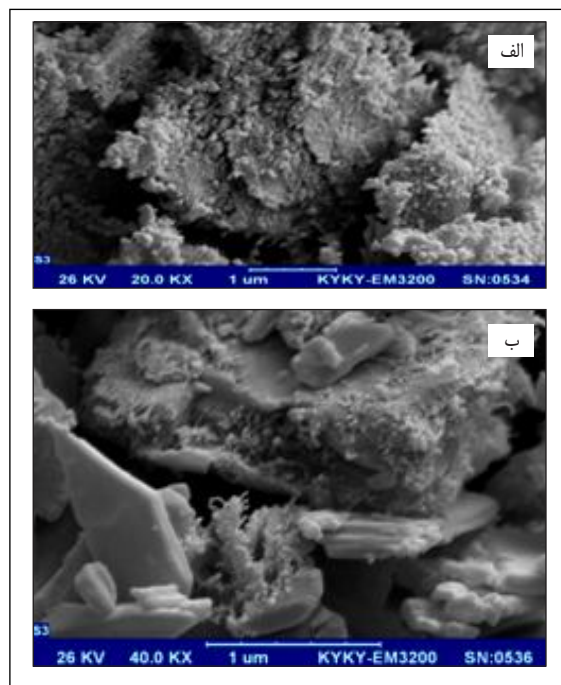
شکل ۷- درصد حذف سرب به‌وسیله‌ی جاذب هالوسایت نانولوله/گرافن اکسید با تغییرات pH

سال هشتم، شماره ۴، زمستان ۹۳

هالوسایت و گرافن اکسید در کامپوزیت به خوبی مشاهده می‌شود که با منابع موجود به‌طور کامل مطابقت داشته و لذا حضور آن‌ها در ترکیب به‌طور کامل تایید می‌شود [۱۰ و ۱۱].

شناسایی نانوکامپوزیت هالوسایت نانولوله/گرافن اکسید با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (SEM)

در شکل ۶-الف تصویر SEM کامپوزیت هالوسایت نانولوله/گرافن اکسید را نشان می‌دهد که در آن هر دو جزء کامپوزیت متشکل از رشته‌های لوله‌ای شکل HNT و صفحات گرافن اکسید قابل شناسایی از یکدیگر هستند، لذا کامپوزیت تشکیل شده است. حضور این ساختار رشته‌ای و لوله‌ای شکل HNT و صفحات گرافن اکسید در نمایی دیگر از تصویر SEM کامپوزیت (شکل ۶-ب) به خوبی قابل مشاهده و تشخیص است. این تصاویر گویای این مطلب هستند که افزودن گرافن اکسید به عنوان جزء دوم و تقویت‌کننده به هالوسایت نانولوله به عنوان فاز زمینه یا بستر، سبب می‌شود تا مساحت سطح ویژه در مقایسه با تک جزء، افزایش پیدا کرده و لذا ظرفیت و کارایی نانوجاذب نسبت به جذب سرب افزایش خواهد یافت.

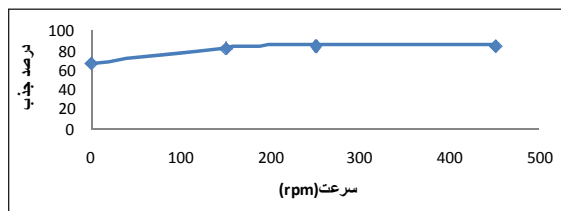


شکل ۶ تصویر SEM نانو کامپوزیت هالوسایت نانولوله/گرافن اکسید از نماهای متفاوت

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

بررسی اثر سرعت هم زدن در حذف سرب به وسیله‌ی نانوکامپوزیت هالوسایت نانولوله/گرافن اکسید

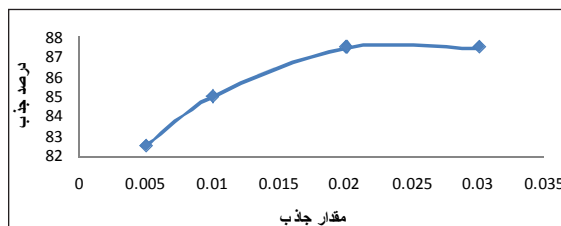
برای این بررسی محلول‌های ۵ ppm سرب با pH برابر با ۷ در زمان ۶۰ دقیقه با سرعت‌های متفاوت از ۰ تا ۴۵۰ rpm با مقدار ۰/۰۱ گرم جاذب (با نسبت ۱:۱۰) تماس داده شدند. در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود که سرعت بهینه برای جاذب در حذف سرب ۲۵۰ rpm است.



شکل ۱۰ درصد جذب سرب به وسیله‌ی جاذب دو جزئی با تغییرات سرعت هم زدن

بررسی اثر مقدار جاذب در حذف سرب

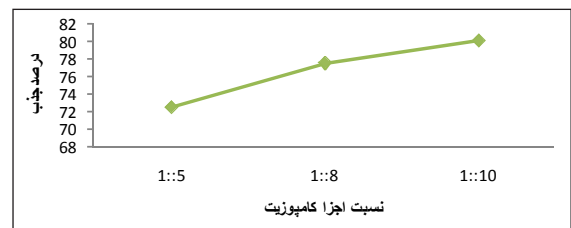
محلول‌های ۵ ppm سرب با pH برابر با ۷ در مدت ۶۰ دقیقه با دور ۲۵۰ در دمای محیط با مقادیرهای متفاوت جاذب از ۰/۰۰۵ تا ۰/۰۳ گرم (با نسبت ۱:۱۰) تماس داده شدند. همان‌گونه که در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود، مقدار جاذب بهینه برای جاذب دو جزئی در حذف سرب ۰/۰۲ گرم است. نتیجه‌های به دست آمده مؤید این موضوع می‌تواند باشد که با افزایش مقدار جاذب و در نتیجه افزایش مساحت سطح ویژه جاذب، تعداد مکان‌های قابل دسترس و تبادلی بر روی نانوجاذب افزایش می‌یابد و لذا موجب افزایش کارایی فرایند جذب می‌شود [۱۴]. به هر حال افزایش بیش از حد جاذب، تأثیر چندانی بر روی افزایش کارایی جاذب برای حذف سرب نخواهد داشت و لذا مقدار بهینه جاذب ۰/۰۲ گرم است.



شکل ۱۱ درصد جذب سرب به وسیله‌ی جاذب دو جزئی با تغییرات وزن جاذب

بررسی اثر نسبت اجزا نانوکامپوزیت هالوسایت نانولوله/گرافن اکسید در حذف سرب

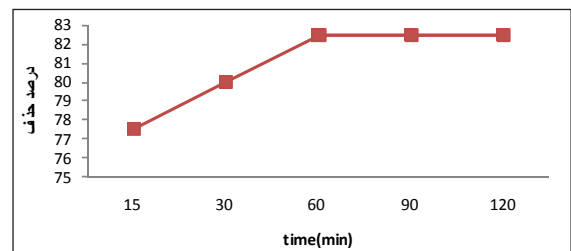
برای این بررسی محلول‌های سرب ۵ ppm در مدت ۳۰ دقیقه و با pH برابر با ۷ و دور rpm ۱۵۰ با ۰/۰۱ گرم جاذب با نسبت‌های متفاوت در دمای محیط تماس داده شدند. در شکل ۸ مشاهده شد که نسبت بهینه برای جاذب دو جزئی هالوسایت/گرافن اکسید در حذف سرب نسبت ۱ (گرافن اکسید) به ۱۰ (نانولوله هالوسایت) است. به این دلیل است که هر چه مقدار بستره (نانولوله هالوسایت) که یک جاذب بسیار قوی است زیاد می‌شود درصد جذب هم بیشتر می‌شود.



شکل ۸ درصد جذب سرب به وسیله‌ی جاذب هالوسایت نانولوله/گرافن اکسید با تغییرات نسبت جاذب

بررسی اثر زمان در حذف سرب به وسیله‌ی نانوکامپوزیت هالوسایت نانولوله/گرافن اکسید

در زمان‌های متفاوت از ۱۵ تا ۱۲۰ دقیقه محلول‌های ۵ ppm سرب با pH برابر با ۷ و دور rpm ۱۵۰ با مقدار ۰/۰۱ گرم جاذب (با نسبت ۱:۱۰) در دمای محیط تماس داده شدند. در شکل ۹ مشاهده می‌شود که هرچه زمان بیشتر شود جذب هم بیشتر می‌شود. زمان بهینه برای جاذب هالوسایت نانولوله/گرافن اکسید در حذف سرب ۶۰ دقیقه است. این زمان را نقطه تعادل واکنش می‌نامند. افت درصد جذب پس از نقطه تعادل می‌تواند به دلیل اشباع شدن جاذب و برهم خوردن تعادل باشد [۱۴].

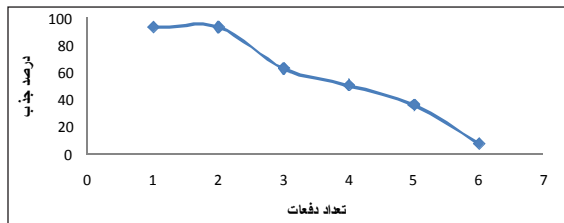


شکل ۹ درصد جذب سرب به وسیله‌ی جاذب هالوسایت نانولوله/گرافن اکسید با تغییرات زمان



بررسی مقدار/اشباع شدگی جاذب

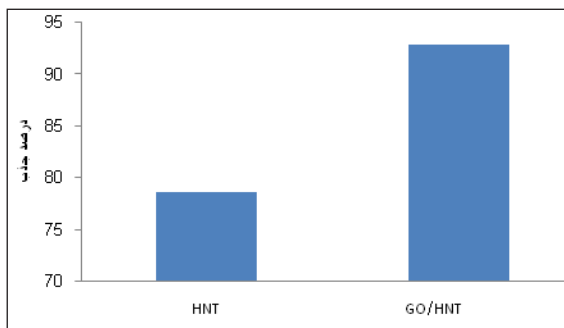
جاذب هالویسایت نانولوله/گرافن اکسید ۶ مرتبه برای حذف سرب ۷ ppm مورد استفاده قرار گرفت. همان گونه که در شکل ۱۴ مشاهده می شود کمترین مقدار جذب، پس از ۶ مرتبه بازیابی و استفاده جاذب صورت می پذیرد.



شکل ۱۴ درصد جذب سرب با اشباع شدن جاذب دوجزیی

مقایسه درصد حذف سرب به وسیله کامپوزیت HNT/گرافن اکسید و HNT تن‌ها

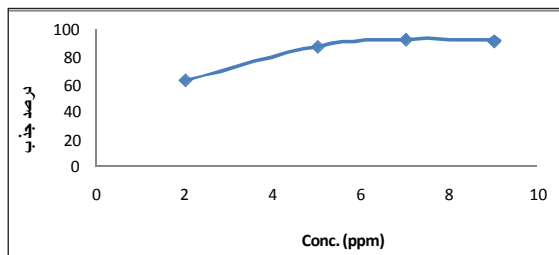
پس از تعیین عامل‌های موثر در فرایند جذب سرب از محیط‌های آبی به وسیله نانو کامپوزیت هالویسایت نانولوله/گرافن اکسید، فرایند جذب سرب در شرایط بهینه به کمک نانولوله هالویسایت تک جزیی که به عنوان فاز زمینه یا بستر در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفته است با کامپوزیت دوجزیی هالویسایت نانولوله/گرافن اکسید مقایسه شده است (شکل ۱۵) تا تأثیر حضور گرافن اکسید در کامپوزیت به عنوان فاز تقویت کننده مشخص شده و توجهی باشد برای توسعه مواد پیشرفته یا کامپوزیت‌ها که در این مطالعه از جاذب هالویسایت نانولوله/گرافن اکسید به عنوان نانو کامپوزیتی جدید برای حذف سرب از محیط‌های آبی و پساب‌های صنعتی معرفی و پیشنهاد می شوند.



شکل ۱۵ مقایسه درصد حذف سرب به وسیله نانو کامپوزیت دوجزیی هالوسایت/گرافن اکسید و HNT تن‌ها در شرایط بهینه

بررسی اثر غلظت

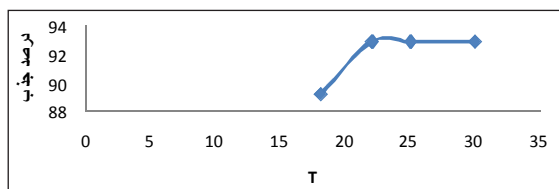
غلظت‌های متفاوت سرب از ۲ تا ۱۲ ppm با pH برابر با ۷ در مدت ۶۰ دقیقه و با دور ۲۵۰ rpm و ۰٫۰۲ گرم جاذب در دمای محیط تماس داده شدند. بر اساس شکل ۱۲ مشاهده می شود که غلظت بهینه برای جاذب دو جزیی در حذف سرب ۷ ppm است. ثابت شدن درصد جذب به این دلیل است که با افزایش غلظت سرب در محلول، نسبت غلظت نانوجاذب به آلاینده کاهش یافته و مکان‌های واکنش موجود در سطح جاذب به طور کامل با یون‌های سرب اشغال شده و در نتیجه جاذب اشباع شده که منجر به ثابت ماندن درصد جذب می شود. رمضان پور و همکاران در سال ۱۳۹۳ [۱۴] در مطالعه بررسی حذف سرب به وسیله نانو ذرات آهن و هم چنین اخلاصی و همکاران در مطالعه حذف سرب به وسیله کیتوسان در سال ۱۳۹۲ [۹] و شاه محمدی در سال ۱۳۸۹ [۸] در مطالعه کارایی جاذب‌های ارزان قیمت در حذف آلاینده سرب به نتیجه‌های مشابهی رسیده‌اند.



شکل ۱۲ درصد جذب سرب به وسیله جاذب دو جزیی با تغییرات غلظت سرب

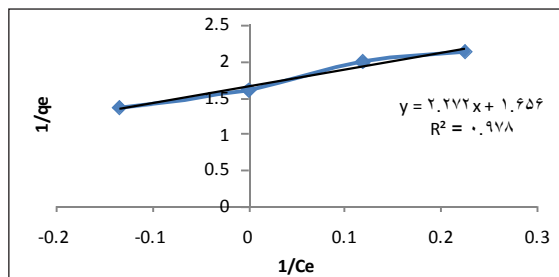
بررسی اثر دما

مقدار ۰٫۰۲ گرم جاذب با محلول‌های سرب ۷ ppm با pH برابر با ۷ به مدت ۶۰ دقیقه و با دور ۲۵۰ rpm و در دماهای متفاوت ۱۸ تا ۳۰ درجه سانتی گراد تماس داده شدند. همان گونه که در شکل ۱۳ مشاهده می شود دمای بهینه برای حذف سرب با جاذب دوجزیی دمای محیط است.



شکل ۱۳ درصد جذب سرب به وسیله جاذب دوجزیی با تغییرات دما

از انجام سه مرتبه آزمایش متوالی نشان دادند که پارامترهای بهینه برای حذف سرب با نانوجاذب هالوسایت نانولوله/ گرافن اکسید به این ترتیب pH برابر با ۷، زمان ۶۰ دقیقه، غلظت سرب ۷ ppm، نسبت هالوسایت به گرافن اکسید ۱۰ به ۱، سرعت هم‌زدن ۲۵۰ rpm، مقدار جاذب ۰.۲ گرم و دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد هستند. جذب نهایی سرب پس از محاسبه تکرار پذیری نتیجه‌ها به  $92.8 \pm 0.35\%$  رسید. هم‌چنین نانوکامپوزیت هالوسایت نانولوله/ گرافن اکسید به عنوان جاذب پس از ۶ بار بازیابی و استفاده مجدد به کمترین مقدار جذب سرب رسید. در نانوکامپوزیت دو جزیی هالوسایت/ گرافن اکسید، فرایند جذب در اثر یک فرایند هم‌افزایی و با مشارکت و همیاری هر دو جزء تشکیل دهنده جاذب انجام می‌شود به طوری که درگیری سطحی بین گرافن اکسید و هالوسایت برای جذب سرب با هم اتفاق می‌افتد و سبب افزایش بازده حذف فلز سنگین سرب می‌شود. بررسی‌ها بر روی دو مدل نمودار هم‌دما جذب لانگمویر و فرندلیچ نشان دادند که جاذب هالوسایت نانولوله/ گرافن اکسید در حذف سرب از مدل فرندلیچ پیروی می‌کند.



شکل ۱۷ نمودار هم‌دمای هالوسایت نانولوله/گرافن اکسید در حذف سرب با استفاده از لانگمویر

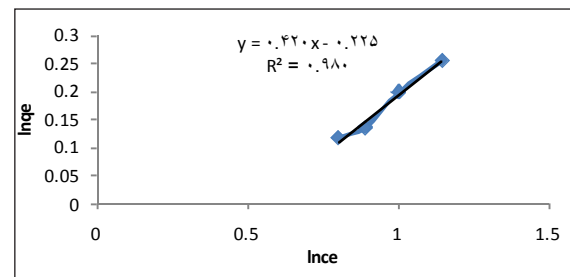
بررسی نمودارهای هم‌دمای جاذب هالوسایت نانولوله/ گرافن اکسید در حذف سرب

به محلول‌های سرب با غلظت‌های متفاوت مقدار ۰.۲ گرم جاذب افزوده شد و تمام شرایط بهینه اعمال شد پس از بررسی دو مدل ایزوترم فرندلیچ (شکل ۱۶) و لانگمویر (شکل ۱۷) مشخص شد که جاذب دو جزیی از مدل فرندلیچ پیروی می‌کند. ظرفیت جذب جاذب از رابطه (۱) بدست می‌آید [۱۵].

$$Q_e = \frac{\text{حجم محلول (لیتر)} \times (\text{غلظت ثانویه} - \text{غلظت اولیه})}{\text{وزن جاذب (گرم)}} \quad (1)$$

### نتیجه‌گیری

نتیجه‌های این پژوهش نشان می‌دهد، تهیه نانوکامپوزیت‌های دوجزیی بر پایه نانولوله هالوسایت و گرافن اکسید و به‌کارگیری آن‌ها به عنوان نانوجاذب باعث می‌شود تا با بیشتر شدن مکان‌های قابل دسترس برای جذب، درصد حذف فلزهای سنگین مانند سرب از نمونه‌های محیط زیست افزایش پیدا کند. نتیجه‌ها بررسی‌ها پس



شکل ۱۶ نمودار هم‌دمای هالوسایت نانولوله/گرافن اکسید در حذف سرب با استفاده از فرندلیچ

### مراجع

- [۱] کتال، ر؛ کاربرد پلی پیروول برای حذف فلزهای سنگین (کروم، روی) و حذف نیترات در آب، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تربیت مدرس، ۱۳۹۰.
- [2] Del-Valle, E.M.M.; Process Biochem., 3, 1, 2003.
- [3] Xing, W.; Ni, L.; Huo, P.; Lu, Z.; Liu, X.; Luo, Y.; Yan, Y.; Appl. Surface Sci., 259, 698, 2012.
- [4] Dong, Y.; Liu, Zh.; Chen, L.; J. Radioanal-Nucl, Chem., 4, 29, 2012.
- [5] Yang, S.; Zong, P.; Hu, J.; Sheng, G.; Wang, Q.; Wang, X.; J. Chem. Eng., 5, 214, 2013.
- [6] Duan, J.; Liu, R.; Chen, T.; Zhang, B.; J. Liu, Desalin., 3, 293, 2012.
- [7] Xie, Y.; Qian, D.; Wu, D.; Ma, X.; J. Chem. Eng., 9, 168, 2011.



- [8] Shah-Mohammadi, R.; J. Water & Wastewater 3, 45, 2011, (In Persian).
- [9] Ekhlasi, L.; Younesi, H.; Mehraban, Z.; Bahramifar, N.; J. Water & Wastewater, 1, 10, 2013, (In Persian).
- [10] Kumar, S.; Nair, R.; Pillai, P.; Gupta, S.; Iyengar, M.; Sood, A.; ACS Appl. Mater. Interfaces, 6, 17426, 2014.
- [11] Liu, Y.; Jiang, X.; Li, B.; Zhang, X.; Liu, T.; Yan, X.; Ding, J.; Caib, Q.; Zhang, J.; J. Mater. Chem. A., 2, 4264, 2014.
- [12] Guo, Y.; Guo, Sh.; Ren, J.; Zhai, Y.; Dong, Sh.; Wang, E.; Acs Nano, 4, 2429, 2010.
- [13] Fan, L.; Luo, Ch.; Sun, M.; Qiu, H.; J. Mater. Chem. 22, 1033, 2012.
- [14] Ramezanpour, A.H.; Farrokhiyan, A.; Sayyad, G.A.; Kiyasat, A.; J. Water & Wastewater 90, 68, 2014, (In Persian).
- [15] Gupta, V.K.; Agarwal, Sh.; Saleh, T.A.; J. Hazard. Matre. 185, 401, 2011.

## Synthesis and characterization of halloysite nanotube/graphene oxide nanocomposite and its application for lead removal from environmental media

R. Mohammad-Ali-Tehrani<sup>1,\*</sup>, A. Akbari<sup>2</sup> and M.R. Allah-Quli-Ghasri<sup>3</sup>

1. Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, relic of Imam Khomeini Shahr-e Rey, Islamic Azad University, Tehran, Iran

2. MSc in Applied Chemistry, Department of Chemistry, legacy of Imam Khomeini Shahr-e Rey, Islamic Azad University, Tehran, Iran

3 Assistant Prof. of Applied Chemistry, Department of Chemistry, souvenir of Imam Khomeini Shahr-e Rey, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Recieved: June 2014, Revised: October 2014, Accepted: December 2014

**Abstract:** In this study, the graphene oxide was synthesized according to Staudenmeier method and then characterized using FT-IR, XRD, and SEM analyses. The halloysite nanotubes/grapheneoxide (HNTs/GO) nanocomposites were synthesized and characterized. The prepared composites as nano-adsorbents were applied for the Pb<sup>2+</sup> removal from aqueous solution. The results indicated that the adsorption quantity of Pb<sup>2+</sup> onto HNTs/GO composite was dependent on pH, contact time, temperature pH, mixing speed, concentration of Pb<sup>2+</sup> and amount of adsorbent. The nano-adsorbent demonstrates extremely fast lead removal from aqueous solution with high removal efficiency for HNTs/GO (92.8% ±0.35) within 60 min. The HNTs/GO nanocomposite was stable and easily recovered. The developed nanocomposite could be good candidates for efficient Pb<sup>2+</sup> removal from waste-water.

**Keywords:** Nanocomposite, Graphene Oxide, Nonabsorbent, Halloysite nanotubes, Lead