

## Fabrication and Characterization of Dextrin-g-Polypyrrole/Graphene Oxide Nanocomposite for Effective Removal of Pb (II) and Methylene Blue Dye from Aqueous Solutions

Ehsan Nazarzadeh Zare<sup>1\*</sup>, Moslem Mansour Lakouraj<sup>2</sup>, and Neda Kasirian<sup>2</sup>

1. School of Chemistry, Damghan University, P.O. Box: 36716-41167, Damghan, Iran
2. Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Mazandaran, P.O. Box: 47416-95447, Babolsar, Iran

Received: 20 June 2017, accepted: 29 October 2017

### ABSTRACT

Dextrin-g-polypyrrole/graphene oxides (PDGP/GO) nanocomposite was synthesized using in-situ polymerization and direct blending of PDGP and graphene oxide nanoparticles. The products were named nanocomposite 1 and nanocomposite 2, respectively. The prepared nanocomposites were characterized by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. Surface morphology and structure of nanocomposites were investigated by X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). The performance of the synthesized nanocomposites in removing Pb (II) and methylene blue dye from aqueous solutions was evaluated. The effect of pH, adsorbent dosage, contact time and contaminant concentration on Pb (II) and methylene blue uptake capacity was studied. On the other hand, the percentage removal of Pb (II) metal ion by nanocomposite 2 (96%) was higher than that of nanocomposite 1 (88%). The optimum condition for effective removal of methylene blue dye by nanocomposite 1 (94%) and nanocomposite 2 (98%) could be obtained at pH 8, nanocomposite dosage of 100 mg, contact time of 60 min and methylene blue concentration of 80 mg/L. Langmuir and Freundlich isotherm models, pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetics equations and thermodynamic models were used to determine the mechanism of Pb (II) and methylene blue adsorption on the nanocomposite 2. The results showed that the Langmuir isotherm, pseudo-first-order kinetic and spontaneous adsorption were suitable models for Pb (II) sorption on nanocomposite 2, while the Freundlich isotherm, pseudo-second-order kinetic and spontaneous adsorption were suitable models for methylene blue dye removal. Therefore, the PDGP/GO nanocomposite prepared by direct blending could be considered as a promising adsorbent for Pb (II) and methylene blue removal from aqueous solutions.

#### Keywords:

nanocomposite,  
dextrin-g-polypyrrole,  
graphene oxide,  
Pb (II) removal,  
methylene blue dye  
removal

(\*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [e.nazarzadeh@du.ac.ir](mailto:e.nazarzadeh@du.ac.ir)

#### Please cite this article using:

Nazarzadeh Zare E., Mansour Lakouraj M., and Kasirian N., Fabrication and Characterization of Dextrin-g-Polypyrrole/Graphene Oxide Nanocomposite for Effective Removal of Pb (II) and Methylene Blue Dye from Aqueous Solutions, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 447-462, 2018.

# ساخت و شناسایی نانوکامپوزیت دکسترتین-پیوند- پلی پیرول- گرافن اکسید برای حذف مؤثر Pb(II) و رنگینه آبی متیلن از محلول‌های آبی

احسان نظرزاده زارع<sup>۱\*</sup>، مسلم منصورلکوریج<sup>۲</sup>، ندا کتیریان<sup>۲</sup>

۱- دامغان، دانشگاه دامغان، دانشکده شیمی، صندوق پستی ۴۱۱۶۷-۳۶۷۱۶

۲- بابلسر، دانشگاه مازندران، دانشکده شیمی، گروه شیمی آلی، صندوق پستی ۹۵۴۴۷-۴۷۴۱۶

دریافت: ۱۳۹۶/۳/۳۰، پذیرش: ۱۳۹۶/۸/۷

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی‌ام، شماره ۵،

صفحه ۴۶۲-۴۴۷، ۱۳۹۶

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2017.1529

## چکیده

در پژوهش حاضر، نانوکامپوزیت دکسترتین-پیوند-پلی پیرول-گرافن اکسید (PDGP@GO) با استفاده از (۱) پلیمر شدن درجا و (۲) مخلوط کردن مستقیم پلیمر دکسترتین-پیوند-پلی پیرول و نانوذرات گرافن اکسید در محلول سنتز شد. نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با روش طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) شناسایی شدند. شکل‌شناسی سطح و ساختار نانوکامپوزیت‌ها با روش‌های پراش پرتو X (XRD) و میکروسکوپی‌های الکترونی پویشی (SEM) و نیروی اتمی (AFM) بررسی شدند. قابلیت حذف یون فلزی Pb(II) و رنگینه آبی متیلن با استفاده از نانوکامپوزیت‌های سنتز شده بررسی شد. اثر pH، مقدار جاذب، زمان تماس و غلظت آلاینده بر مقدار جذب فلزی Pb(II) و رنگینه متیلن آبی مطالعه شد. از طرف دیگر، درصد حذف یون فلزی Pb(II) به وسیله نانوکامپوزیت (۲) (۹۶٪) بیشتر از نانوکامپوزیت (۱) (۸۸٪) بود. همچنین، شرایط بهینه برای حذف مؤثر رنگینه آبی متیلن با نانوکامپوزیت (۱) (۹۴٪) و نانوکامپوزیت (۲) (۹۸٪) در pH برابر ۸، مقدار ۱۰۰ mg جاذب نانوکامپوزیتی، زمان ۶۰ min تماس و غلظت ۸۰ mg/L رنگینه آبی متیلن انجام شد. مدل‌های همدمای Freundlich و Langmuir، سینتیک شبه‌مرتب اول و شبه‌مرتب دوم و ترمودینامیکی به منظور تعیین سازوکار جذب یون فلزی Pb(II) و رنگینه آبی متیلن روی نانوکامپوزیت (۲) ارزیابی شد. نتایج نشان داد، همدمای Langmuir، سینتیک شبه‌مرتب اول و جذب خودبه‌خودی مدل مناسبی برای جذب یون فلزی Pb(II) روی نانو کامپوزیت (۲) هستند، در حالی که مدل‌های همدمای Freundlich، سینتیک شبه‌مرتب دوم و جذب خودبه‌خود مدل مناسبی برای حذف رنگینه آبی متیلن هستند.

## واژه‌های کلیدی

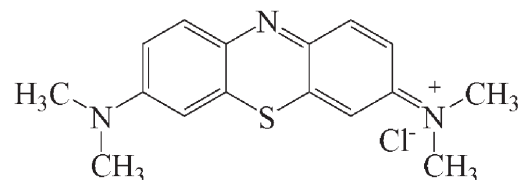
نانوکامپوزیت،  
دکسترتین- پیوند- پلی پیرول،  
گرافن اکسید،  
حذف Pb(II)،  
حذف رنگینه آبی متیلن

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

e.nazarzadeh@du.ac.ir

## مقدمه

امروزه آلودگی آب به وسیله یون‌های فلزات سنگین و رنگ مشکل جدی و جهانی است که محیط زیست و سلامت انسان را به خطر می‌اندازد. بنابراین، از نظر زیست‌محیطی حذف مؤثر یون‌های فلزات سنگین و رنگ فاضلاب اهمیت زیادی دارد. از میان یون‌های فلزات سنگین، سرب (II) به دلیل سمیت بیشتر به ایجاد بیماری‌های کبد، سرطان ریه، آسیب‌رسانی به کلیه، استفراغ و اسهال شدید منجر می‌شود [۱]. از طرف دیگر، در میان رنگین‌های آلی، آبی متیلن (MB) (شکل ۱) رنگینه کاتیونی است که در رنگ‌آمیزی کاغذ، رنگ‌زنی پنبه، پشم، ابریشم، رنگ مو و پوشش کاغذها استفاده می‌شود. این رنگینه سبب بروز مشکلاتی از قبیل سوزش چشم، حمله قلبی، استفراغ، یرقان، کوآدری‌پلری (Quadriplegia) و اختلال روانی در انسان‌ها می‌شود [۲]. از روش‌های متعددی شامل اسمز معکوس، رسوب‌دهی شیمیایی، نانوفیلتر کردن، تبادل یون، انعقاد، فوتوفتون، ازن‌دار کردن و جذب سطحی برای حذف آلاینده‌ها از آب استفاده می‌شود [۳]. از میان این روش‌ها، جذب سطحی به دلیل سادگی و بازده حذف زیاد به عنوان روشی بالقوه و مقرون به صرفه برای حذف آلاینده‌ها از فاضلاب است [۴]. امروزه، استفاده از پلیمرهای طبیعی در حذف آلاینده‌ها از آب بسیار مورد توجه قرار گرفته است. از مهم‌ترین دلایل این توجه می‌توان به دسترسی آسان و کم هزینه بودن و زیست‌تخریب‌پذیری زیاد پلیمرهای طبیعی به‌ویژه پلی‌ساکاریدها اشاره کرد که خطری برای سلامتی انسان و حیوان ندارند، ضمن آنکه سبب آلودگی محیط زیست نمی‌شوند [۵]. مزایای گفته شده از یک سو و نیز داشتن گروه‌های واکنش‌پذیر بسیار باعث شده که پلی‌ساکاریدهایی مثل کیتوسان، سیکلودکسترن، سلولوز و نشاسته گزینه مناسبی برای جذب یون‌های فلزی باشند. تاکنون کامپوزیت‌های زیادی برپایه پلیمرهای طبیعی برای حذف آلاینده‌ها از آب ساخته شده که در ادامه اشاره شده است. قاسم‌زاده و همکاران رنگینه بنفش متیل را با استفاده از هیدروژل‌های نانومغناطیسی برپایه کاپاکاراگینان و آکرلیک اسید تهیه کردند [۶]. صحرايي و همکاران از هیدروژل کامپوزیت صمغ کتیرا-گرافن اکسید برای حذف یون‌های فلزی استفاده کردند [۷]. Chen و همکاران حذف رنگینه آبی متیلن را با



شکل ۱- ساختار شیمیایی رنگینه آبی متیلن.

استفاده از نانوکامپوزیت آگار-گرافن اکسید بررسی کردند [۸]. Cai و همکاران از کامپوزیت سلولوز-خاک‌رس برای حذف یون‌های فلزی استفاده کردند [۹]. دکسترن (Dex) از پلیمرهای طبیعی ارزان‌قیمت و پلی‌ساکاریدی محلول در آب با وزن مولکولی کم است که از واحدهای دی‌گلوکوز متصل به  $\alpha(1\rightarrow4)$  یا  $\alpha(1\rightarrow6)$  تشکیل شده است و از تجزیه نشاسته یا گلیکوژن تولید می‌شود. دکسترن به‌طور گسترده در چسبندگی مواد غذایی و صنایع نساجی به‌کار گرفته می‌شود [۱۰]. از طرفی دیگر برخی معایب ناشی از پایداری شیمیایی کم و خواص مکانیکی ضعیف پلیمرهای طبیعی هم‌چنان کاربرد صنعتی این دسته از پلیمرها را به‌عنوان جاذب محدود کرده است. برای غلبه بر این معایب، روش‌های گوناگونی وجود دارد که می‌توان به روش اصلاح ساختار پلیمرهای طبیعی، پیوندزدن و تهیه نانوکامپوزیت از آن‌ها اشاره کرد. پیوندزدن پلیمر طبیعی با پلیمرهای رسانا برای تهیه کوپلیمر پیوندی زیست‌سازگار، از روش‌های بهبود خواص پلیمرهای طبیعی برای دستیابی به کوپلیمری با قابلیت حذف آلاینده‌ها از آب است. پلیمرهای رسانا (CP)، مانند پلی‌پیرول (PPy)، پلی‌آنیلین (PANI) و پلی‌تیوفن (PTH)، به دلیل آسانی سنتز، پایداری زیاد در شرایط محیطی و رسانایی خوب توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۱۱]. پلی‌پیرول از پلیمرهای رسانای جاذب برای پژوهشگران در سال‌های اخیر بوده است. این پلیمر به سبب رسانایی الکتریکی زیاد، پایداری محیطی خوب و خواص اکسایشی-کاهشی خوب کاربردهای فراوانی در صنایع باتری‌سازی، حسگرهای الکتروشیمیایی، پوشش‌های ضدالکتریسیته ساکن و خوردگی دارد. عیب عمده این پلیمر فرایندپذیری ضعیف و انحلال‌پذیری ضعیف در حلال‌های مرسوم آلی است. با وجود این، کاربرد عملی پلی‌پیرول در اثر خاصیت ضعیف مکانیکی و قابلیت پردازش به‌طور گسترده محدود شده است. برای بهبود خواص ساختاری و فیزیکی آن چند روش شامل کوپلیمرشدن و تهیه کامپوزیت از آن پیشنهاد شده است [۱۲]. پلیمرهای رسانای دارای ناچور اتم‌های نیتروژن (پلی‌آنیلین و پلی‌پیرول) و گوگرد (پلی‌تیوفن) نقش مهمی در حذف آلاینده‌های سمی از محلول آبی ایفا می‌کنند. از سوی دیگر، استفاده از نانوذرات معدنی و آلی نظیر  $\text{SiO}_2$ ،  $\text{ZnO}$ ،  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و CNT و گرافن اکسید (GO) به دلیل افزایش سطح تماس بین آلاینده‌ها و جاذب (به دلیل افزایش نسبت سطح به حجم) نیز بسیار مورد توجه است. از میان نانوذرات اشاره شده GO به دلیل سطح تماس زیاد، بیشتر استفاده شده است. گرافن در حالت ایده‌آل ساختار کاملاً دوبعدی دارد. نانوساختاری تک‌لایه از اتم‌های کربن که با پیوندهای کووالانسی به‌هم وصل شده‌اند و شبکه شش‌ضلعی کاملاً مسطح پدید آورده‌اند [۱۳]. ساخت

## روش‌ها

### سنتز دکسترین-پیوند-پلی پیرول

کوپلیمر دکسترین-پیوند-پلی پیرول (PDGP) براساس روش گزارش شده در مقاله پیشین سنتز شد [۱۴]. ابتدا، در بالن ۲۵۰ mL ته‌گرد مقدار ۱/۲۵ g دکسترین با ۵۰ mL آب مخلوط شد. سپس، این مخلوط روی همزن مغناطیسی در دمای ۵۰°C به مدت ۳۰ min همزده شد تا حل شود. پس از سرد شدن محلول، ۳/۷۵ mL هیدروکلریک اسید (۳۷٪) اضافه شد و مخلوط واکنش تحت گاز N<sub>2</sub> در دمای ۵۰°C قرار گرفت. سپس، محلول آبی ۳ g آمونیوم پرسولفات، APS، در ۲۰ mL آب طی مدت ۳۰ min به مخلوط واکنش اضافه شد. در ادامه، با افزایش ۲/۵ mL مونومر پیرول، واکنش به مدت ۱۲ h روی همزن مغناطیسی و در شرایط بیان شده ادامه یافت. ابتدا رسوب با آب و استون و پس از آن با محلول آمونیاک ۱ مولار شست‌وشو داده و سپس در دمای ۵۰°C خشک شد. برای جداسازی هوموپلیمر پلی پیرول رسوب به مدت ۲ h در ۳۰ mL حلال N-متیل پیرولیدون قرار گرفت پس از جداسازی رسوب باقی مانده با آب و سپس استون شست‌وشو داده و در دمای ۵۰°C خشک شد. برای به دست آوردن درصد پیوندزدن (%G) و بازده (%E) به ترتیب از معادلات (۱) و (۲) استفاده شد [۱۵]:

$$\%G = (W_1 - W_0/W_0) \times 100 \quad (1)$$

$$\%E = (W_1 - W_0/W_2) \times 100 \quad (2)$$

در این معادله‌ها،  $W_0$  (۱/۲۵ g)،  $W_1$  (۱/۸۷ g) و  $W_2$  (۱/۷۷ g) به ترتیب وزن دکسترین، وزن کوپلیمر پیوندی پس از جداسازی هوموپلیمر و مجموع وزن پلیمر پیوند شده و هوموپلیمر است.

$$\%E = ۳۵ \text{ و } \%G = ۴۹/۶$$

FTIR (در قرص KBr) [۱۴]:  $۳۴۲۷ \text{ cm}^{-1}$  ارتعاش‌های خمشی N-H پیرول و ارتعاش‌های کششی O-H دکسترین،  $۲۹۲۳ \text{ cm}^{-1}$  ارتعاش‌های کششی C-H حلقه پیران در دکسترین،  $۱۱۹۴ \text{ cm}^{-1}$  ارتعاش‌های نامتقارن پل‌های C-O-C گلیکوزیدی،  $۱۰۳۶ \text{ cm}^{-1}$  ارتعاش‌های کششی C-O در حلقه پیران،  $۱۵۷۰ \text{ cm}^{-1}$  ارتعاش‌های کششی پیوند دوگانه C-C حلقه پیرول و  $۱۴۰۲ \text{ cm}^{-1}$  ارتعاش‌های کششی C-N حلقه پیرول.

نانوکامپوزیت‌های متشکل از پلیمر و نانوذرات آلی و معدنی سبب افزایش مقدار کارایی در جذب آلاینده‌ها از آب می‌شود. براساس مطالب پیش گفته و براساس دانش ما تاکنون هیچ گزارشی مبنی بر سنتز، شناسایی و کاربرد نانوکامپوزیت‌های برپایه کوپلیمر پیوندی از دکسترین و پیرول همراه با نانوذرات گرافن اکسید برای حذف آلاینده‌ها از محلول‌های آبی ارائه نشده است. هدف از مقاله حاضر، تهیه نانوکامپوزیت دکسترین-پیوند-پلی پیرول-گرافن اکسید (PDGP@GO) به‌عنوان جاذب مؤثری برای حذف آلاینده‌هایی مانند یون فلزی سرب (II) و رنگینه آبی متیلن از آب است. شرایط مختلف، از جمله زمان‌های تماس مختلف، pH، مقدار جاذب و غلظت اولیه آلاینده روی جذب یون سرب (II) و رنگینه متیلن آبی مطالعه شده است. مدل‌های هم‌دما، سینتیک و ترمودینامیک جذب یون فلزی سرب (II) و رنگینه آبی متیلن روی نانوکامپوزیت با استفاده از معادلات معروف بررسی شده است.

## تجربی

### مواد

دکسترین (Dex)، پیرول (Py)، سدیم هیدروکسید، هیدروکلریک اسید، سولفوریک اسید، آمونیاک، آمونیوم پرسولفات (APS)، پتاسیم پرمنگنات، هیدروژن پراکسید، سدیم نیترات، سرب نیترات و گرافیت که همگی آن‌ها از شرکت Merck آلمان خریداری شدند. رنگینه آبی متیلن که از شرکت Aldrich خریداری شد.

### دستگاه‌ها

برای شناسایی ترکیبات سنتز شده از طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه 27Bruker Tensor (FTIR) ساخت آلمان استفاده شد. برای بررسی بلورینگی ترکیبات از الگوی پراش پرتو X Shibuya-ku (XRD) ساخت ژاپن استفاده شد. شکل‌شناسی، ساختار و تخمین اندازه ذرات با میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل KYKY-EM 3200 ساخت ژاپن بررسی شد. تعیین توپوگرافی سطوح و مطالعه نیروهای سطحی نانوکامپوزیت با میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مدل NanoWizard II ساخت شرکت JPK آلمان انجام شد. مقدار جذب رنگینه با طیف‌سنج فرابنفش-مرئی (UV-Vis) مدل ۵۰۰۰ ساخت شرکت Cecil انگلستان مطالعه شد. مقدار جذب یون Pb(II) با دستگاه جذب اتمی (AAS) مدل NOV AA400P ساخت ژاپن انجام گرفت.

## سنتز گرافن اکسید (GO)

گرافن اکسید براساس روش Hummer سنتز شد [۱۶]. بدین ترتیب که درون بالن ته‌گرد دارای محلول سولفوریک اسید (۲۳ mL) (۱۲ مولار)، گرافیت (۰/۵ g) و سدیم نیترات (۰/۵ g) اضافه شد. سپس، محلول به مدت ۱۵ min در حمام یخ روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. پس از آن پتاسیم پرمنگنات (۴ g) به‌آهستگی به ظرف واکنش اضافه شد تا مخلوط رنگی سبز-بنفش تشکیل شود. مخلوط درون حمام آب گرم با دمای ۴۰°C به مدت ۹۰ min قرار گرفت تا به رنگ قهوه‌ای تیره تغییر رنگ دهد. سپس، ۵۰ mL آب به مدت ۱۰ min به مخلوط اضافه و با افزایش آهسته ۶ mL هیدروژن پراکسید رسوب قهوه‌ای-طلایی تشکیل شد. به مخلوط ۵۰ mL آب مقطر اضافه شد تا pH برابر ۶ شود. در پایان رسوب پنج مرتبه با آب و استون شست‌وشو داده شد و در دمای ۸۰°C خشک شد.

FTIR (در قرص KBr) [۱۶]: ارتعاشی کششی C=O ۱۷۲۹ cm<sup>-1</sup>; ارتعاش‌های کششی C-O ۱۱۰۰-۱۲۰۰ cm<sup>-1</sup> و O-H ارتعاش‌های کششی ۳۴۱۴-۲۵۰۰ cm<sup>-1</sup> کربوکسیلیک اسید است که با گروه‌های هیدروکسی هم‌پوشانی دارد.

## سنتز نانوکامپوزیت دکسترین-پیوند-پلی پیرول-اکسید گرافن

نانوکامپوزیت دکسترین-پیوند-پلی پیرول-اکسید گرافن (PDGP@GO) با دو روش (۱) پلیمرشدن درجا و (۲) مخلوط کردن محلول با مقادیر بهینه شده تهیه شد.

(۱) پلیمرشدن درجا: ابتدا ۱/۲۵ g دکسترین به بالن ته‌گرد دارای ۵۰ mL آب مقطر اضافه شد. مخلوط در دمای ۵۰°C به مدت ۳۰ min روی همزن مغناطیسی قرار گرفت تا کاملاً حل شده و سپس تا دمای محیط سرد شد. مقدار ۱ g از GO به بالن دارای ۱۵ mL آب مقطر اضافه شد و محتویات بالن به مدت ۱۵ min در معرض امواج فراصوت با قدرت ۱۵۰ W قرار گرفت تا محلول یکنواختی حاصل شود. سپس، محلول دارای گرافن اکسید به بالن دارای دکسترین اضافه شد. مقدار ۲۰ mL محلول APS (۳ g) آمونیوم پرسولفات در ۲۰ mL آب مقطر) تحت گاز N<sub>2</sub> قطره‌قطره به مدت ۲۰ min به مخلوط واکنش روی همزن مغناطیسی اضافه شد. سپس، ۲/۵ mL مونومر پیرول به ۳۰ mL از HCl (۱ مولار) اضافه شد و مخلوط تهیه شده به محتویات ظرف واکنش اضافه شد. ظرف واکنش به مدت ۱۲ h در دمای محیط روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. رسوب به‌دست آمده به ظرف محتوی آمونیاک ۵٪ اضافه شد و به مدت ۲ h در دمای محیط روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. سپس، چند مرتبه با آب مقطر و استون شست‌وشو داده و در دمای ۵۰°C تحت خلأ

به مدت ۲۴ h خشک شد.

(۲) مخلوط کردن محلول: ابتدا مقدار ۱ g از PDGP به بالن ۵۰ mL دارای ۳۰ mL کلروفرم اضافه شد. سپس، در بالن ۵۰ mL دیگری ۰/۵ g از GO به ۲۰ mL کلروفرم اضافه شد. هر دو بالن به مدت ۳۰ min در معرض امواج فراصوت با توان ۱۵۰ W قرار گرفته و سپس به مدت ۱۲ h روی همزن مغناطیسی قرار گرفتند. پس از آن، محتویات دو بالن با یکدیگر مخلوط شدند و بالن به مدت ۳۰ min تحت امواج فراصوت قرار گرفت. مجدداً بالن نهایی به مدت ۱۲ h روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. سپس، با تبخیر حلال کلروفرم رسوب حاصل شد و پس از شست‌وشو با آب مقطر و استون در دمای محیط خشک شد. رسوب خشک شده به ظرف محتوی آمونیاک ۵٪ اضافه شد و به مدت ۲ h در دمای محیط روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. در نهایت، چند مرتبه با آب مقطر و استون شست‌وشو داده و در دمای ۵۰°C به مدت ۲۴ h خشک شد.

## مطالعه جذب Pb(II) به‌وسیله نانوکامپوزیت دکسترین-پیوند-پلی پیرول-اکسید گرافن

برای تعیین قابلیت جذب یون Pb(II) به‌وسیله نانوکامپوزیت PDGP@GO، اثر متغیرهای اثرگذار بر جذب یون Pb(II) از جمله pH (محدوده ۲ تا ۸)، زمان تماس واکنش (۳۰ min تا ۲۴۰ min)، مقدار جاذب (۲۰۰-۲۰ mg)، غلظت اولیه یون Pb(II) (۳۰۰-۲۵ mg/L) بررسی شد. pH محلول با HCl (۰/۱ M) و NaOH (۰/۱ M) تنظیم شد. سپس، با استفاده از دستگاه جذب اتمی، مقدار Pb(II) جذب شده به‌وسیله نانوجاذب اندازه‌گیری شد. تمام داده‌های به‌دست آمده پس از سه مرحله تکرار آزمون گزارش شده است. درصد جذب (%S) و ظرفیت جذب (Q<sub>t</sub>) آلاینده با استفاده از معادله‌های (۳) و (۴) محاسبه شد:

$$\%S = \left( \frac{C_i - C_e}{C_i} \right) \times 100 \quad (3)$$

$$Q_t = (C_i - C_e) \times (V/W) \quad (4)$$

در این معادله‌ها، C<sub>i</sub> و C<sub>e</sub> به ترتیب غلظت اولیه و ثانویه محلول دارای آلاینده و V و W به ترتیب حجم محلول آزمون شده (L) و وزن (g) نمونه جاذب است.

مطالعه مقدار جذب رنگینه آبی متیلن به‌وسیله نانوکامپوزیت PDGP@GO برای اندازه‌گیری مقدار جذب رنگینه آبی متیلن ابتدا منحنی



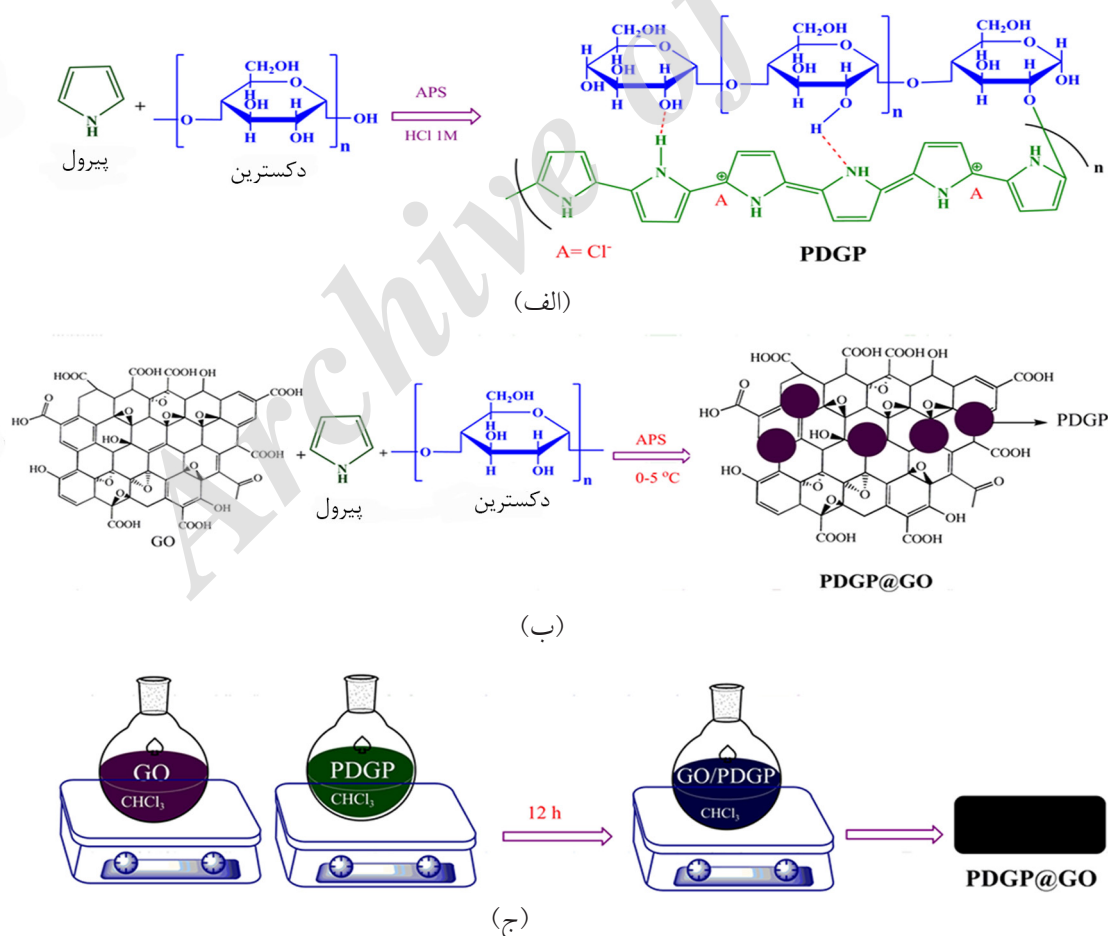
با دو روش پلیمرشدن درجا و مخلوط کردن محلول را نشان می‌دهد. طیف‌های FTIR مربوط به PDGP@GO و GO.PDGP (۲) در شکل ۳ نشان داده شده است. به دلیل شباهت طیف FTIR مربوط به نانوکامپوزیت‌های (۱) و (۲) فقط طیف FTIR مربوط به نانوکامپوزیت (۲) است. طیف FTIR نانوکامپوزیت PDGP@GO (۲) دارای نوارهای جذبی مربوط به هر دو ماده Dex و PPy است. ناحیه طیفی از  $2500\text{ cm}^{-1}$  تا  $3420\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی OH کربوکسیلیک اسید در گرافن اکسید است که با ارتعاش‌های کششی O-H دکستروز و N-H پلی پیرول به علت پیوند هیدروژنی گسترده شده است. پیک محدودده  $2924\text{ cm}^{-1}$  مربوط به شیوه‌های ارتعاشی C-H حلقه پیران است. نوارهای  $1401\text{ cm}^{-1}$  و  $1560\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی C-N و C-C حلقه پیرول است. نوارهای جذبی  $1191\text{ cm}^{-1}$  و  $1038\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب به پل‌های C-O-C نامتقارن و ارتعاش‌های کششی C-C دکستروز مربوط است. ظهور نوارهای C=C و C-N ( $1401\text{ cm}^{-1}$  و  $1560\text{ cm}^{-1}$ ) در نانوکامپوزیت

کالیبره کردن با طیف‌سنج UV-Vis در محدوده غلظت  $5\text{ mg/L}$  تا  $50\text{ mg/L}$  از رنگینه رسم شد تا غلظت رنگینه آلی از شدت جذب آن تشخیص پذیر باشد. در مرحله بعد، برای تعیین قابلیت جذب رنگینه به وسیله جاذب تهیه شده، اثر متغیرهای اثرگذار بر جذب از جمله pH (محدوده ۲ تا ۸)، زمان تماس واکنش (۱۰ min تا ۱۲۰ min)، مقدار جاذب ( $100\text{ mg}$  تا  $20\text{ mg}$ ) و غلظت اولیه رنگینه ( $100\text{ mg/L}$  تا  $20\text{ mg/L}$ ) در طول موج بیشینه  $665\text{ nm}$  با استفاده از طیف‌سنج UV-Vis بررسی شد. تمام داده‌های به دست آمده پس از سه مرحله تکرار آزمون گزارش شده است.

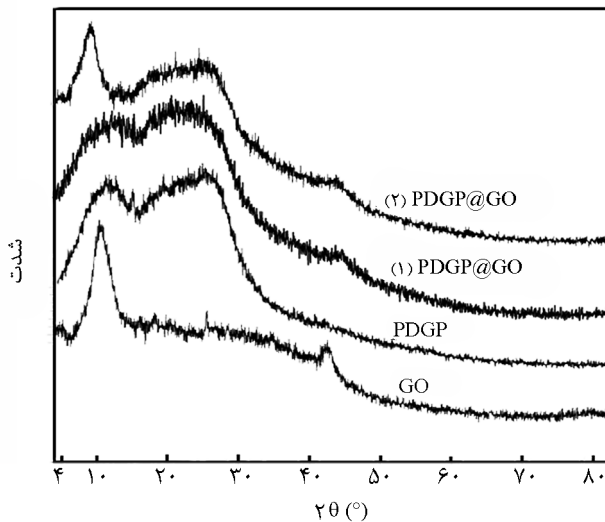
## نتایج و بحث

### شناسایی نانوکامپوزیت PDGP@GO

شکل ۲ طرح کلی روش سنتز PDGP، نانوکامپوزیت PDGP@GO



شکل ۲- طرح کلی روش سنتز: (الف) PDGP و نانوکامپوزیت PDGP@GO با دو روش (ب) پلیمرشدن درجا و (ج) مخلوط کردن محلول.

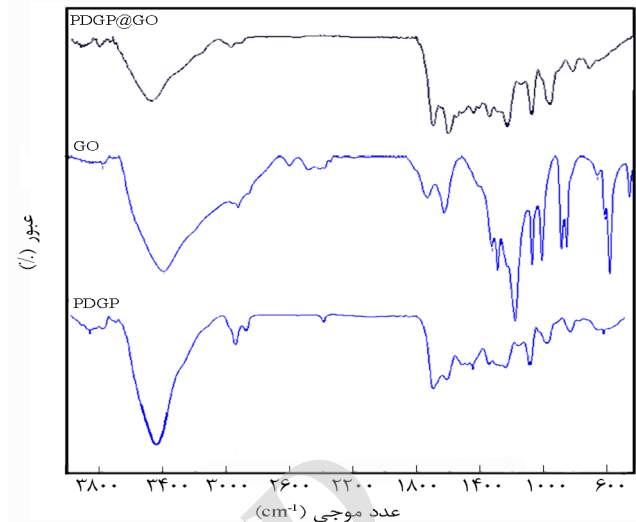


شکل ۴- الگوهای XRD مربوط به GO, PDGP, PDGP@GO (۱) و PDGP@GO (۲).

است. تصاویر SEM مربوط به نانوکامپوزیت (۱) و (۲) ساختاری تجمع یافته را نشان می‌دهد، ساختار نانوکامپوزیت (۲) نسبت به (۱) همگن‌تر و تجمع کمتری از ذرات را نشان می‌دهد که شاید به دلیل پراکندگی بهتر بین ذرات به وسیله امواج فراصوت و قدرت همزدن زیاد است. اندازه تقریبی نانوذرات در این تصاویر حدود ۶۰ nm بود. برای بررسی بیشتر شکل‌شناسی سطح، اندازه خلل و فرج‌های موجود و نیز مطالعه یکنواختی سطوح مواد سنتز شده، از AFM استفاده شد. تصاویر توپوگرافی دارای اطلاعاتی از پستی و بلندی روی سطح نمونه است، به طوری که رنگ‌های روشن نشان‌دهنده برجستگی و رنگ‌های تیره، فرورفتگی‌های سطح نمونه را نشان می‌دهند. تغییر رنگ موجود در تصاویر فاز نشان‌دهنده تغییر خواص مکانیکی سطح است. شکل ۶ تصاویر AFM مربوط به GO, PDGP و PDGP@GO را نشان می‌دهد. از مقایسه تصاویر AFM مواد سنتز شده با یکدیگر به روشنی می‌توان فهمید که نانوکامپوزیت PDGP@GO نسبت به GO و PDGP دارای فرورفتگی و برجستگی بیشتری در سطح است که نشان‌دهنده مکان‌های مناسب برای قرارگرفتن یون‌های فلزی و رنگینه آلی است.

#### مطالعه مقدار جذب Pb(II) به وسیله نانوکامپوزیت PDGP@GO

مقدار جذب جذب به ماهیت جاذب مانند ساختار فیزیکی (درجه تخلخل و اندازه ذرات)، ساختار شیمیایی، بار یونی، گروه‌های عاملی روی سطح جاذب، شیمی ماده جذب‌شونده (pKa)، قطبیت و وزن مولکولی) و در نهایت شرایط محلول مانند pH، قدرت یونی، دما و

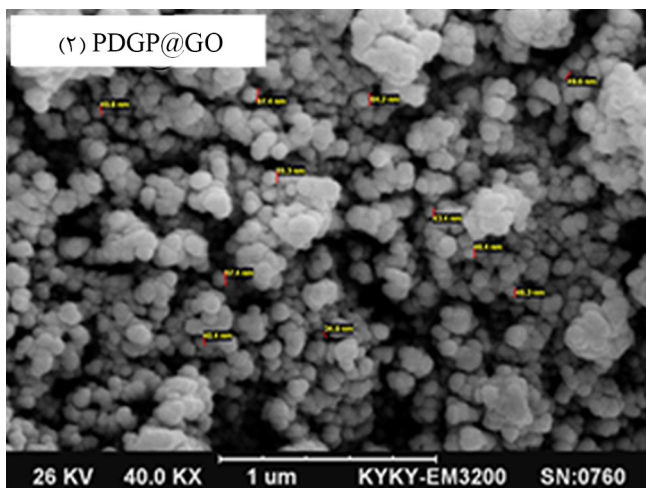


شکل ۳- طیف‌های FTIR مربوط به PDGP, GO و PDGP@GO (۲).

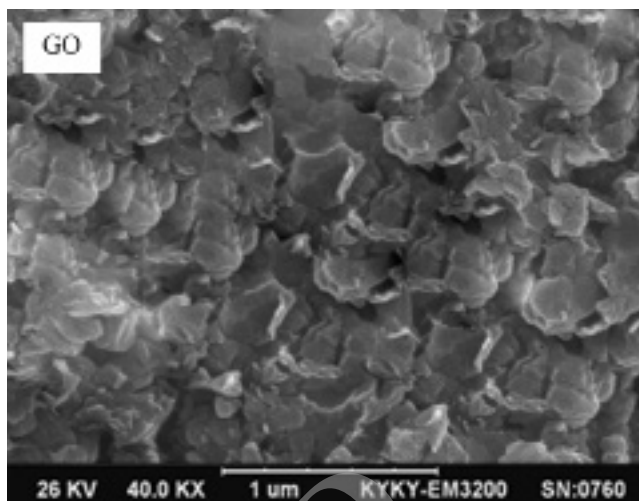
وجود واحدهای پیرولی را در نانوکامپوزیت تأیید می‌کند. افزایش شدت پیک در ناحیه  $1150-1300 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به C-O اتری است. مقایسه قله‌های شاخص مربوط به کوپلیمر پیوندی PDGP و GO با طیف FTIR مربوط به PDGP@GO تشکیل موفق نانوکامپوزیت را تأیید می‌کند.

از ابزارهای مهم برای تعیین مقدار بلورینگی پلیمر یا کامپوزیت، استفاده از الگوی پراش پرتو X است. شکل ۴ الگوهای XRD مربوط به GO, PDGP, PDGP@GO (۱) و PDGP@GO (۲) را نشان می‌دهد. الگوی XRD گرافن اکسید ساختار بلوری را با سه پیک تیز در ناحیه  $2\theta$  برابر  $10^\circ$ ،  $25^\circ$  و  $42^\circ$  نشان می‌دهد [۱۷]. در الگوی پراش پرتو X مربوط به PDGP دو پیک پهن در ناحیه  $2\theta$  برابر  $10/5^\circ$  و  $25^\circ$  مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده ماهیت بی‌شکل این کوپلیمر است [۱۴]. مقایسه الگوی XRD نانوکامپوزیت تهیه شده به روش (۱) درجا و (۲) مخلوط کردن محلول نشان می‌دهد، هر دو نانوکامپوزیت دارای ماهیت بی‌شکل بیشتر با گویچه‌های بلوری نسبتاً کم است. همچنین، مقایسه الگوی XRD نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با GO و PDGP بیان‌کننده ساخت موفق نانوکامپوزیت است.

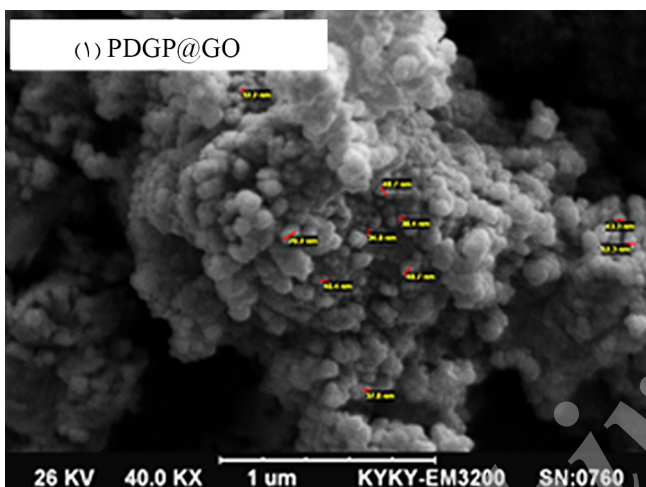
شکل ۵ تصاویر SEM مربوط به GO, PDGP, PDGP@GO (۱) و PDGP@GO (۲) را نشان می‌دهد. تصویر SEM گرافن اکسید سطح چروکیده از ورق گرافن را نشان می‌دهد که به طور تصادفی جمع شده است. این تصویر تأیید می‌کند، ورق گرافن اکسید به طور موفق از گرافیت حاصل شده است [۱۳]. تصویر SEM مربوط به PDGP مجموعی از نانوذرات کروی پلی پیرول را نشان می‌دهد که روی سطح دکسترین پیوند زده شده است. قطر ذرات مشاهده شده  $50-70 \text{ nm}$



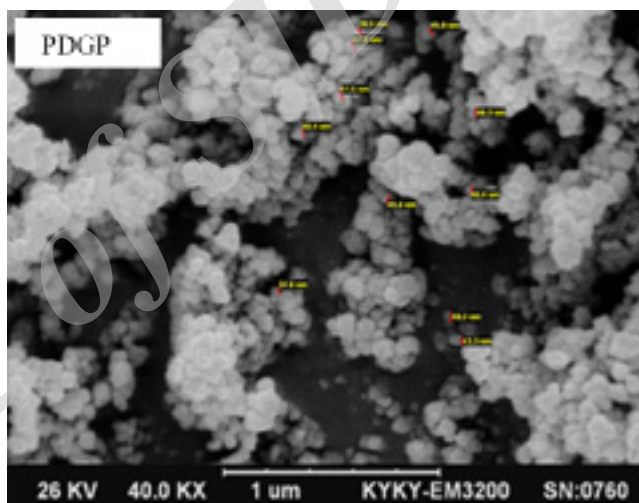
(ب)



(الف)

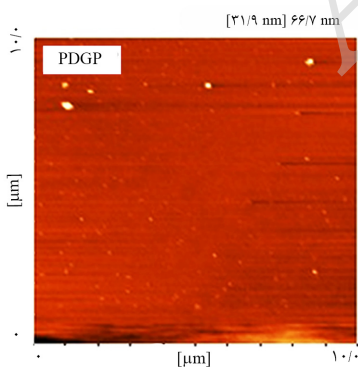


(د)

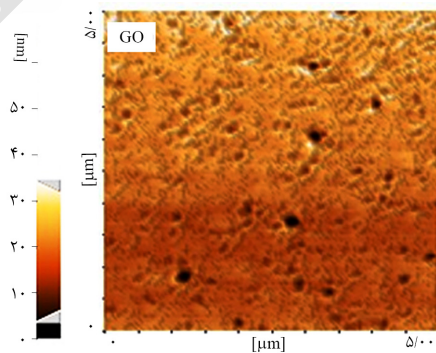


(ج)

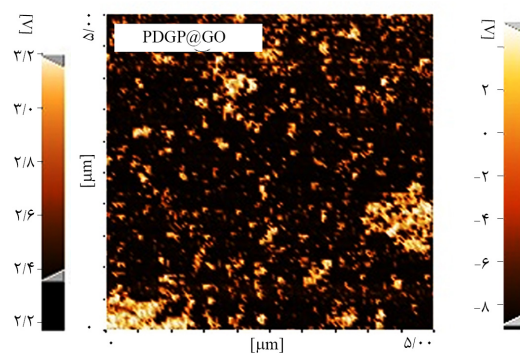
شکل ۵- تصاویر SEM : (الف) GO، (ب) PDGP@GO (۲)، (ج) PDGP، و (د) PDGP@GO (۱).



(ج)



(ب)



(الف)

شکل ۶- تصاویر AFM : (الف) PDGP@GO (۲)، (ب) GO و (ج) PDGP.



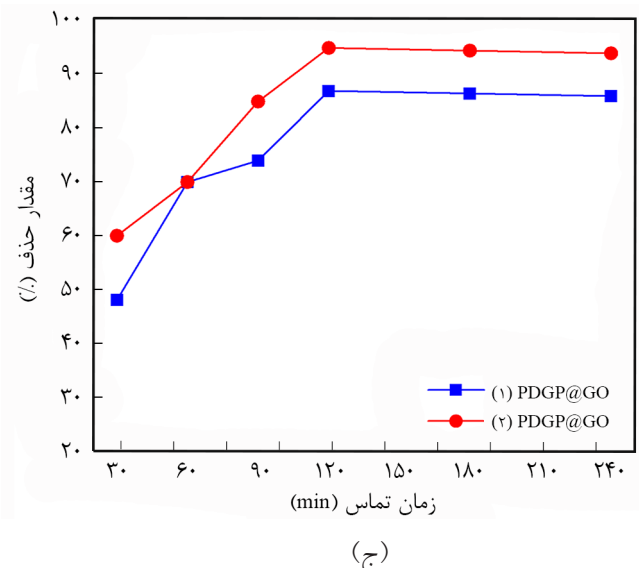
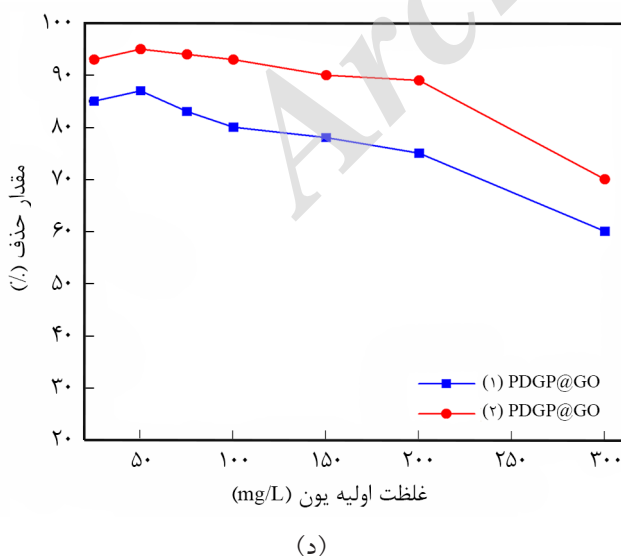
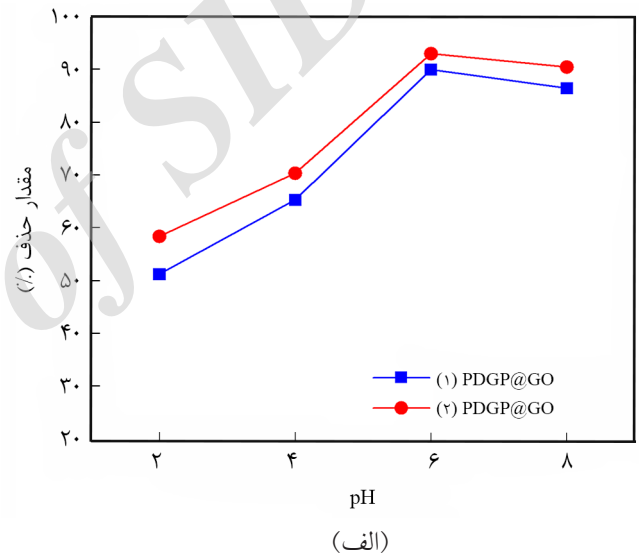
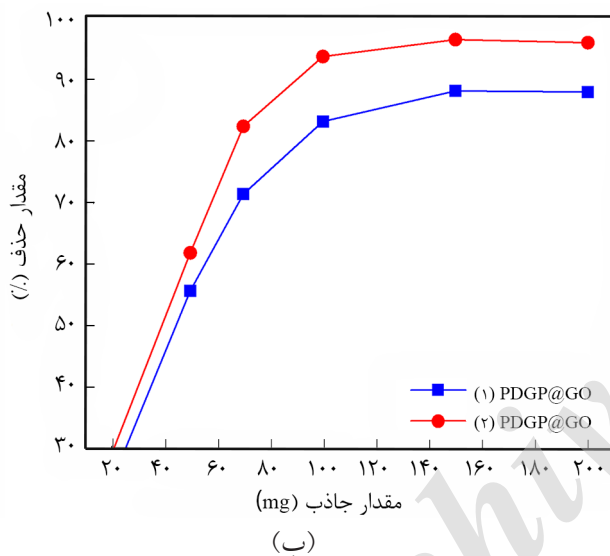
NaOH (۰/۱ نرمال) و HCl (۰/۱ نرمال) تنظیم شد.

**شکل ۷-الف** اثر pH بر درصد حذف یون فلزی Pb(II) را نشان می‌دهد. براساس نتایج مشاهده شده در این شکل درصد حذف یون فلزی سرب به وسیله نانوکامپوزیت‌های سنتز شده در pHهای اسیدی کم است. دلیل آن است که در pH کم، به علت پروتون‌دار شدن اتم‌های نیتروژن و گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیلیک اسید بار سطح جاذب مثبت است و در نتیجه به علت دفعه الکتروستاتیکی، یون‌های کاتیون جاذب نمی‌شوند. به عبارتی، رقابت مؤثر بین یون‌های H<sup>+</sup> با کاتیون‌های فلز سنگین باعث کاهش مقدار جذب یون‌های فلزی می‌شود. افزون بر این نتایج نشان می‌دهد، مقدار حذف یون فلزی سرب به وسیله نانوکامپوزیت (۲) نسبت به نانوکامپوزیت (۱)

غلظت ماده حل‌شونده بستگی دارد. بنابراین، اثر متغیرهایی مانند مقدار جاذب، pH محلول، زمان تماس و غلظت اولیه یون فلزی بررسی شد.

### اثر pH

pH محلول نقش مهمی در فرایند جذب و به‌طور ویژه بر ظرفیت جذب دارد. این اثر مربوط به بار سطح جاذب، درجه یونش ماده موجود در محلول و تفکیک گروه‌های عاملی روی محل‌های فعال جاذب و شیمی محلول یون‌های فلزی است. اثر pH محلول بر ظرفیت جذب Pb(II) با تغییر pH در محدوده ۲ تا ۸ در محلول با غلظت ۱۰۰ mg/L با مقدار جاذب ۶۰ mg به مدت ۱۲۰ min بررسی شد. pH با استفاده از محلول



شکل ۷-الف: اثر: (الف) pH، (ب) مقدار جاذب، (ج) زمان تماس و (د) غلظت یون سرب بر مقدار حذف یون سرب با جاذب‌های نانوکامپوزیتی.

اکسید، جذب یون فلزی سرب (II) از محلول‌های آبی با استفاده از گرافن اکسید و کوپلیمر پیوندی PDGP در شرایط بهینه شامل غلظت ۵۰ mg/L یون فلزی سرب (II)، مقدار ۱۰۰ mg جاذب، زمان تماس ۱۲۰ min و pH برابر ۶ بررسی شد. نتایج نشان داد، درصد حذف یون فلزی سرب (II) به وسیله PDGP و گرافن اکسید به ترتیب ۶۰٪ و ۸۶٪ است، در حالی که نتایج حاکی از هم‌افزایی قابل قبول در حذف آلاینده یون فلزی سرب (II) به وسیله نانوکامپوزیت‌هاست.

#### مطالعه مقدار جذب رنگینه آبی متیلن به وسیله نانوکامپوزیت PDGP@GO

برای مطالعه مقدار جذب رنگینه آبی متیلن به وسیله جاذب‌های نانوکامپوزیتی، عواملی مانند اثر pH (در محدوده ۲ تا ۸)، مقدار جاذب (۱۰۰-۲۰۰ mg)، زمان تماس (۱۰-۱۲۰ min) و غلظت رنگینه آبی متیلن (۱۰۰-۲۰۰ mg/L) در مقدار جذب رنگینه به وسیله جاذب‌های نانوکامپوزیتی (۱) و (۲) ارزیابی شد. شکل ۸ اثر این عوامل را بر مقدار حذف رنگینه آبی متیلن نشان می‌دهد. از طرف دیگر، همان‌طور که در بخش مقدمه گفته شد، رنگینه آبی متیلن رنگینه کاتیونی است، بنابراین برای حذف مؤثر باید جاذب‌های مدنظر دارای مکان‌های با بار منفی (آنیونی) باشند. شکل ۸ نشان می‌دهد، شرایط بهینه برای حذف مؤثر رنگینه آبی متیلن به وسیله نانوکامپوزیت (۱) (۹۴٪) و نانوکامپوزیت (۲) (۹۸٪) در شرایط بهینه، pH برابر ۸، مقدار ۱۰۰ mg جاذب نانوکامپوزیتی، زمان تماس ۶۰ min و غلظت ۸۰ mg/L رنگینه آبی متیلن حاصل شد. همچنین همان‌طور که در بخش قبل اشاره شد، برای بررسی اثر هم‌افزایی گرافن اکسید بر مقدار حذف رنگینه آبی متیلن، مواد اولیه تشکیل شده کامپوزیت نظیر گرافن اکسید و PDGP در شرایط بهینه اشاره شده در بخش قبل مطالعه شد. نتایج نشان داد، مقدار حذف رنگینه آبی متیلن به وسیله PDGP و گرافن اکسید به ترتیب ۵۸٪ و ۸۸٪ است.

#### مطالعه هم‌دمای جذب یون فلزی Pb(II) و رنگینه آبی متیلن به وسیله

##### نانوکامپوزیت PDGP@GO

نتایج نشان داد، نانوکامپوزیت (۲) درصد بیشتری از آلاینده‌ها (یون سرب (II) و رنگینه آبی متیلن) را نسبت به نانوکامپوزیت (۱) جذب می‌کند. بنابراین، بررسی مطالعات هم‌دما، سینتیک و ترمودینامیک جذب آلاینده‌ها فقط برای نانوکامپوزیت (۲) انجام شد. برای بررسی هم‌دمای جذب یون سرب (II) و رنگینه آبی متیلن از هم‌دماهای Langmuir و Freundlich استفاده شد. هم‌دمای Freundlich و Langmuir به ترتیب برای توصیف فرایندهای جذب تک‌لایه و جذب برگشت‌پذیر در سطوح ناهمگن استفاده می‌شوند. معادله‌های (۵) و (۶) به ترتیب

بیشتر است. به نظر می‌رسد، در نانوکامپوزیت تهیه شده با روش مخلوط کردن محلول، مکان‌های فعال برای جذب کاتیون فلزی سرب نسبت به روش درجا بیشتر در دسترس هستند. با توجه به نتایج به دست آمده مناسب‌ترین pH برای حذف مؤثر یون فلزی سرب برای هر دو نوع نانوکامپوزیت، pH برابر ۶ است.

#### اثر مقدار جاذب

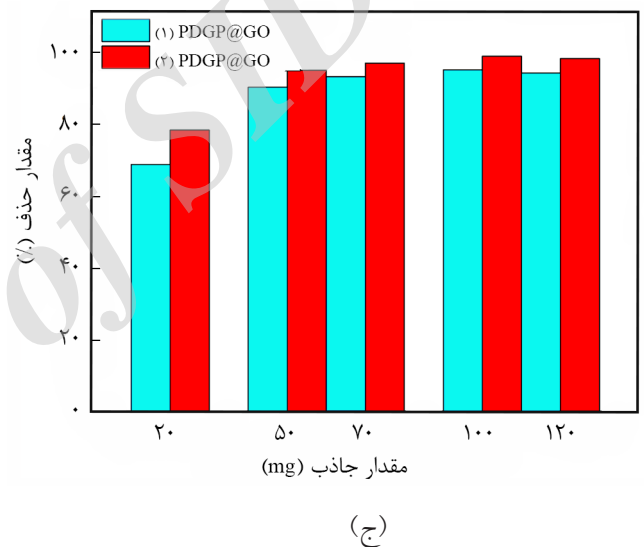
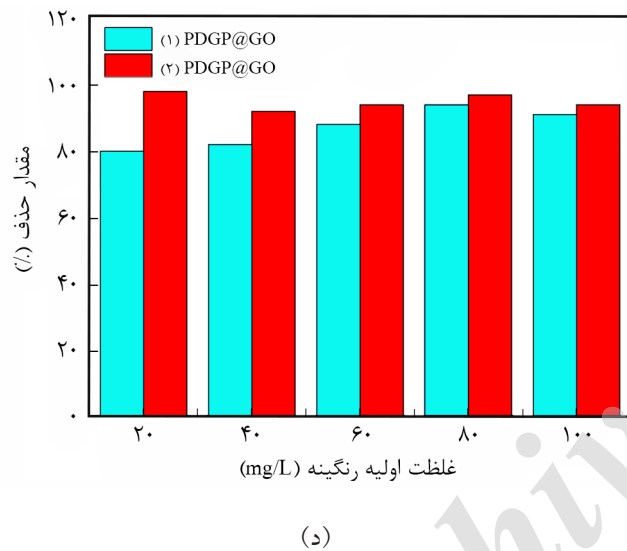
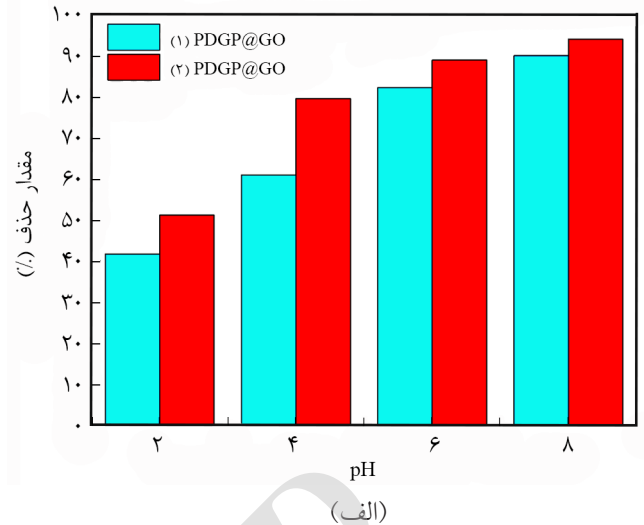
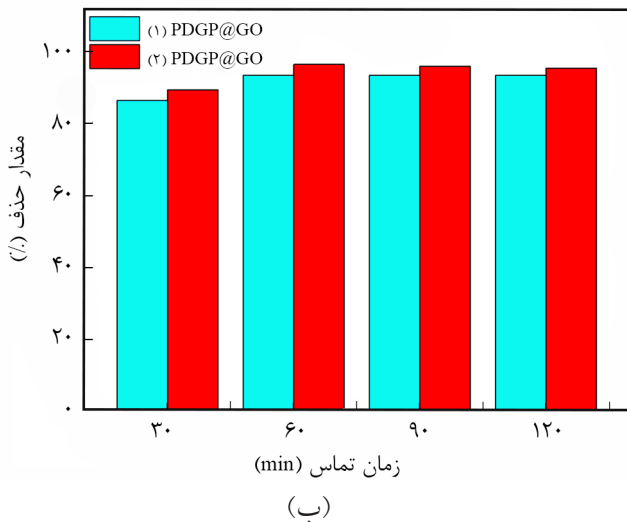
شکل ۷-ب تغییرات درصد جذب محلول یون فلزی سرب در مقادیر مختلف جاذب‌ها (۲۰-۲۰۰ mg)، غلظت محلول (۱۰۰ mg/L)، pH برابر ۶ (بهینه) به مدت ۱۲۰ min را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل می‌توان نتیجه گرفت، با افزایش مقدار جاذب به دلیل افزایش مکان‌های جذب، مقدار جذب نیز افزایش می‌یابد و سپس ثابت می‌شود. افزایش درصد جذب پس از افزایش مقادیر بیشتری از جاذب (۱۵۰ و ۲۰۰ mg) به دلیل کاهش غلظت Pb(II) تغییر محسوسی ندارد، بنابراین، مقدار ۱۰۰ mg به‌عنوان مقدار بهینه جاذب انتخاب شد.

#### اثر زمان تماس

برای بررسی اثر زمان تماس جاذب‌ها با محلول، تمام آزمون‌ها برای محلول یون فلزی سرب در شرایط بهینه مقدار جاذب (۱۰۰ mg)، غلظت محلول (۱۰۰ mg/L)، pH برابر ۶ در دمای ۲۵°C به مدت ۲۴۰-۳۰ min انجام شد. شکل ۷-ج نشان می‌دهد، مقدار جذب یون فلزی سرب با زمان افزایش می‌یابد، سپس به مقدار ثابتی می‌رسد و یون فلزی بیشتری از محلول حذف نمی‌شود. در واقع، در این نقطه مقدار یون فلزی جذب شده روی جاذب با مقدار یون فلزی واجذب شده از جاذب در حالت تعادل دینامیکی قرار دارد. براساس نتایج مقدار زمان بهینه برای حذف یون سرب برابر با ۱۲۰ min است.

#### اثر مقدار غلظت اولیه یون سرب (II)

اثر مقدار غلظت اولیه یون سرب بر مقدار حذف به وسیله نانوجاذب‌های کامپوزیتی در ۵۰ mL از محلول فلزی با غلظت ۲۵-۳۰۰ mg/L با استفاده از ۱۰۰ mg نانوجاذب (مقدار بهینه) در زمان ۱۲۰ min (زمان بهینه) و pH بهینه ۶، بررسی شد. شکل ۷-ه نشان می‌دهد، بیشترین درصد حذف یون فلزی سرب به وسیله نانوکامپوزیت‌های (۱) و (۲) به ترتیب ۸۸٪ و ۹۶٪ در غلظت ۵۰ ppm است. تمام نتایج حاکی از این بوده که نانوکامپوزیت (۲) جاذب مؤثرتری نسبت به نانوکامپوزیت (۱) برای حذف یون فلزی سرب (II) از محلول‌های آبی است. برای بررسی بهتر و مشخص کردن اثر هم‌افزایی گرافن



شکل ۸- اثر (الف) pH، (ب) زمان تماس، (ج) مقدار جاذب و (د) غلظت رنگینه آبی متیلن بر مقدار حذف رنگینه آبی متیلن با جاذب‌های نانوکامپوزیتی.

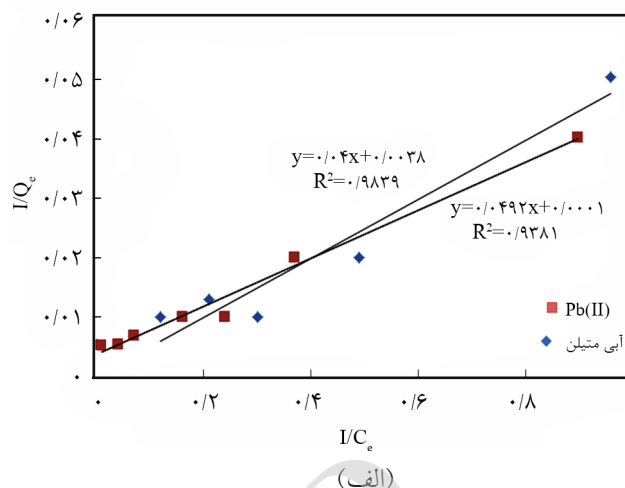
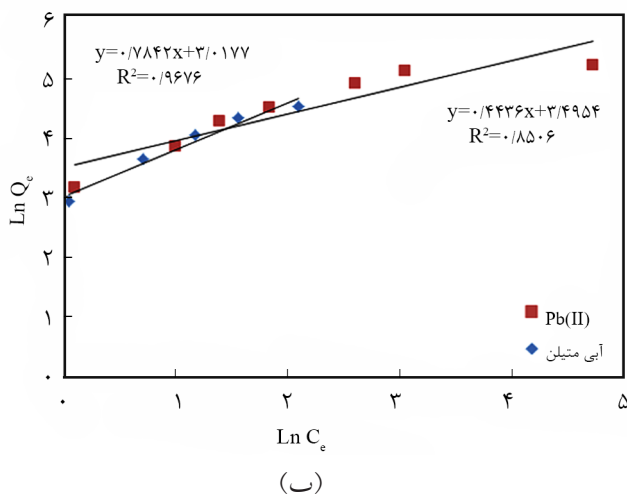
**جدول ۱** نشان داده شده است. با مقایسه مقادیر ضریب همبستگی  $R^2$  همدمای جذب سطحی Langmuir و Freundlich می‌توان مدل همدمای مناسب را انتخاب کرد. براساس نتایج خلاصه شده در جدول ۱، همدمای Langmuir و Freundlich به ترتیب مدل مناسبی برای بیان همدمای جذب یون  $Pb(II)$  و رنگینه آبی متیلن به وسیله جاذب نانوکامپوزیتی هستند. تطابق خوب همدمای Langmuir برای جذب یون  $Pb(II)$  نشان می‌دهد که فرایند جذب شامل چند لایه مولکولی است، در حالی که همدمای Freundlich برای رنگینه آبی متیلن نشان‌دهنده جذب تک‌لایه است و برهم‌کنش بین مولکول‌های رنگینه جذب شده بسیار کوچک است.

همدمای Langmuir و Freundlich را نشان می‌دهند [۱۸]:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (5)$$

$$\text{Log} Q_e = \text{Log} K_F + \frac{1}{n} \text{Log} C_e \quad (6)$$

در این معادله‌ها  $Q_e$ ،  $Q_{max}$  و  $C_e$  به ترتیب ظرفیت جذب تعادلی (mg/L)، حداکثر ظرفیت جذب (mg/L) و غلظت رنگینه (mg/L) در حالت تعادل را بیان می‌کنند.  $K_L$ ،  $K_F$  و  $1/n$  به ترتیب ثابت Freundlich، Langmuir و شدت جذب را بیان می‌کنند. شکل ۹ منحنی مربوط به همدمای Langmuir و Freundlich را نشان می‌دهد و نتایج به دست آمده از معادلات همدمای به صورت خلاصه در



شکل ۹- مدل هم‌دمای: (الف) Langmuir و (ب) Freundlich.

منطقی سینتیکی، لازم است مقادیر  $Q_{e,cal}$  و  $Q_{e,exp}$  با یکدیگر مقایسه شوند، به طوری که هرچه قدر اختلاف این دو مقدار کمتر باشد، مدل سینتیکی مربوط بیشتر مورد توافق است. نتایج خلاصه شده در جدول ۲ نشان می‌دهد، مدل سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم به ترتیب مدل‌های مناسبی برای سینتیک جذب یون فلزی Pb(II) و رنگینه آبی متیلن است، زیرا اختلاف مقادیر  $Q_{e,exp}$  با  $Q_{e,cal}$  بسیار کم است. این نتایج نشان می‌دهد، سینتیک جذب یون Pb(II) احتمالاً جذب فیزیکی، شامل واکنش کمپلکس‌شدگی بین Pb(II) و جاذب است، در حالی که برای سینتیک جذب رنگینه آبی متیلن مرحله محدودکننده سرعت ممکن است، فرایند جذب شیمیایی از طریق تبادل الکترون‌ها بین جاذب و جذب‌شونده باشد.

#### بررسی ترمودینامیک جذب Pb(II) و رنگینه آبی متیلن به وسیله

##### نانوکامپوزیت PDGP@GO

پارامترهای ترمودینامیکی شامل تغییرات آنتالپی ( $\Delta H^\circ$ )، تغییرات آنتروپی ( $\Delta S^\circ$ ) و تغییرات انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G^\circ$ ) جذب یون فلزی Pb(II) و رنگینه آبی متیلن وابسته به ضریب توزیع ماده جذب شده بین فازهای جامد و مایع است. پارامترهای ترمودینامیکی با استفاده

#### بررسی سینتیک جذب Pb(II) و رنگینه آبی متیلن به وسیله نانوکامپوزیت

##### PDGP@GO

برای ارزیابی سینتیک جذب یون فلزی Pb(II) و رنگینه آبی متیلن از دو مدل سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم استفاده شد. مدل سینتیک شبه مرتبه اول بیان می‌کند، فرایند انتشار کنترل‌کننده سرعت واکنش است، در حالی که سینتیک شبه مرتبه دوم بیان می‌کند که جذب شیمیایی مرحله کندکننده سرعت واکنش است. معادله‌های (۷) و (۸) به ترتیب سینتیک شبه مرتبه اول و دوم را بیان می‌کنند [۱۹]:

$$\text{Log}(Q_e + Q_t) = \text{Log}Q_e + \frac{k_1}{2.303} t \quad (7)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (8)$$

در معادله‌های بالا،  $Q_e$ ،  $Q_t$ ،  $k_1$  و  $k_2$  به ترتیب ظرفیت جذب تعادل (mg/g)، ظرفیت جذب (mg/g) در زمان  $t$ ، ثابت سرعت شبه مرتبه اول و ثابت سرعت شبه مرتبه دوم را بیان می‌کنند. شکل ۱۰ منحنی مربوط به سینتیک شبه مرتبه اول و دوم را برای یون فلزی Pb(II) و رنگینه آبی متیلن نشان می‌دهد. نتایج به دست آمده از معادلات سینتیکی نیز به طور خلاصه در جدول ۲ آمده است. برای انتخاب مدل

جدول ۱- پارامترهای مدل‌های هم‌دمای جذب Pb(II) و رنگینه آبی متیلن با نانوکامپوزیت (۲).

| مدل Freundlich |       |              | مدل Langmuir |                  |              |           |
|----------------|-------|--------------|--------------|------------------|--------------|-----------|
| $R^2$          | $1/n$ | $K_F$ (L/mg) | $R^2$        | $Q_{max}$ (mg/g) | $K_L$ (L/mg) | آلاینده   |
| ۰/۸۵           | ۰/۴۴  | ۳۲/۹۶        | ۰/۹۸         | ۲۵۶/۴۱           | ۰/۰۹۷        | Pb(II)    |
| ۰/۹۶           | ۰/۷۸  | ۲۰/۴۴        | ۰/۹۳         | ۱۰۰۰۰            | ۰/۰۰۲        | متیلن آبی |



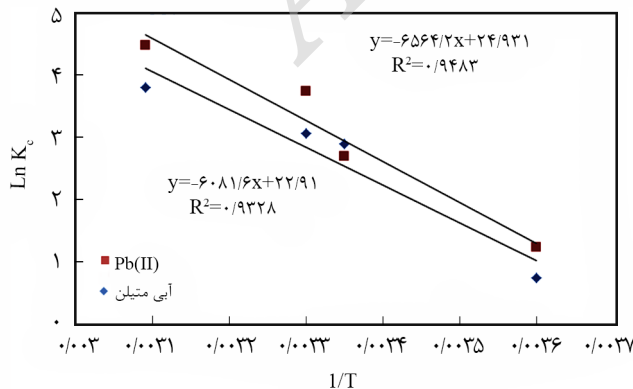
جدول ۲- پارامترهای سینتیکی جذب Pb(II) و رنگینه آبی متیلن با نانوکامپوزیت (۲).

| شبه مرتبه دوم  |                           |                                     | شبه مرتبه اول  |                           |                                     |                           |           |
|----------------|---------------------------|-------------------------------------|----------------|---------------------------|-------------------------------------|---------------------------|-----------|
| R <sup>2</sup> | Q <sub>e,cal</sub> (mg/g) | k <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | Q <sub>e,cal</sub> (mg/g) | k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> ) | Q <sub>e,exp</sub> (mg/g) | آلاینده   |
| ۰/۹۹           | ۱۱۳/۶۳                    | ۰/۰۰۰۲۸                             | ۰/۹۴           | ۱۰۵/۶۳                    | ۰/۰۲۸۳                              | ۹۳/۷۵                     | Pb (II)   |
| ۰/۹۹           | ۷۸/۱۲                     | ۳/۳۳                                | ۰/۹۴           | ۲۶/۴۷                     | ۰/۰۴۲۱                              | ۷۵/۲۸                     | آبی متیلن |

در این معادله‌ها، K<sub>d</sub>، R و T به ترتیب ضریب توزیع، ثابت جهانی گازها (۸/۳۱۴ J/molK) و دمای مطلق (K) است. مقادیر ΔH° و ΔS° از شیب و عرض از مبدأ منحنی LnK<sub>d</sub> برحسب ۱/T به دست می‌آیند. براساس نتایج به دست آمده از شکل ۱۱ و جدول ۳ مقادیر منفی ΔG° نشان دهنده خودبه‌خود بودن فرایند جذب، مقادیر مثبت آنتالپی نشان‌دهنده گرماگیر بودن و جذب فیزیکی و مقادیر مثبت آنتروپی افزایش بی‌نظمی را در سطح جاذب نانوکامپوزیتی برای یون Pb(II) و رنگینه آبی متیلن نشان می‌دهد.

#### مطالعه واجذب یون Pb(II) و رنگینه آبی متیلن

پس از فرایند جذب یون فلزی Pb(II) و رنگینه آبی متیلن به وسیله نانوکامپوزیت، به منظور بازیابی و استفاده مجدد از نانوجاذب از اسید HCl (۰/۲ M) استفاده شد. این اسید با تبادل پروتون و کاتیون جذب‌شونده روی سطح جاذب عمل واجذب را انجام می‌دهد. جاذب نانوکامپوزیتی پس از فرایند جذب در محلول اسیدی به مدت ۳ h همزده شد. پس از این مدت با صاف کردن، غلظت آلاینده (یون فلزی Pb(II) و رنگینه آبی متیلن) در محلول زیر صافی به ترتیب با استفاده از دستگاه جذب اتمی و UV-Vis اندازه‌گیری شد و درصد جذب و واجذب محاسبه شد. شکل ۱۲ نشان می‌دهد، مقدار جذب یون فلزی Pb(II) و رنگینه آبی متیلن پس از سه مرحله جذب به ترتیب ۹۱٪ و ۹۳٪ است.



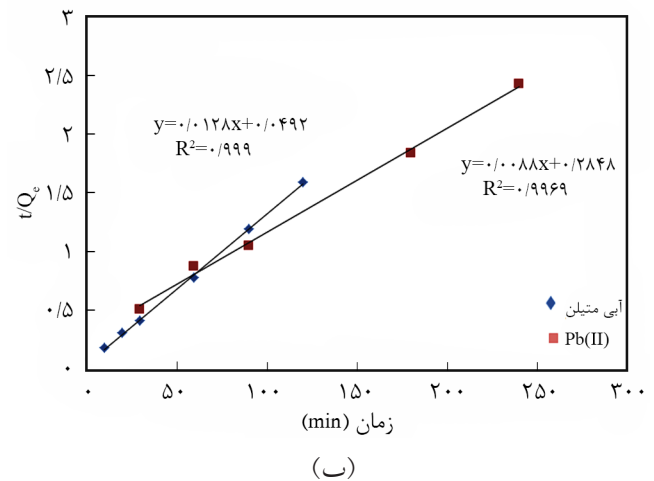
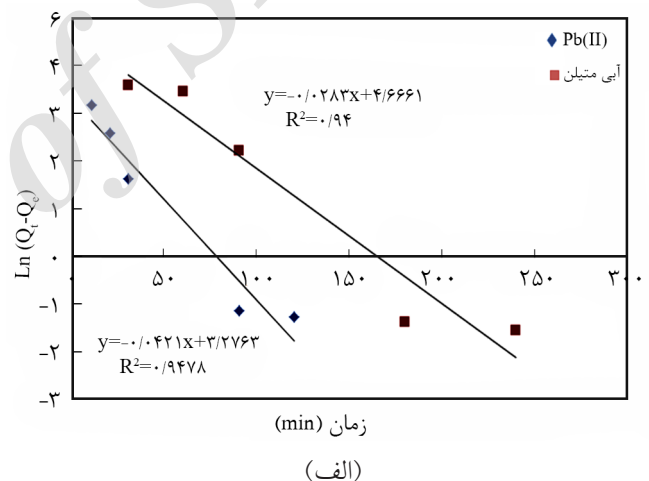
شکل ۱۱- مدل ترمودینامیکی جذب یون فلزی Pb(II) و رنگینه آبی متیلن.

از معادلات (۹)، (۱۰) و (۱۱) بیان می‌شوند [۲۰]:

$$K_d = q_e / C_e \quad (9)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (10)$$

$$\ln K_d = (\Delta S^\circ / R) - (\Delta H^\circ / RT) \quad (11)$$



شکل ۱۰- مدل سینتیک شبه مرتبه: (الف) اول و (ب) دوم.

جدول ۴- مقایسه ظرفیت جذب یون فلزی Pb(II) و رنگینه آبی متیلن روی نانوکامپوزیت سنتز شده با سایر جاذب‌ها.

| مرجع       | Q (mg/g)         |        | انواع جاذب       |
|------------|------------------|--------|------------------|
|            | رنگینه آبی متیلن | Pb(II) |                  |
| ۲۱         | -                | ۵۰/۰۰  | الیاف کف         |
| ۲۲         | -                | ۵/۵۷   | روغن نخل         |
| ۲۳         | ۵۱/۵۵            | -      | پوست گردو        |
| ۲۴         | ۲۷/۵۰            | ۲۷/۵۰  | کربن فعال        |
| ۲۵         | ۲۴/۰۵            | -      | خاکستر پوست گردو |
| پژوهش حاضر | ۷۵/۲۸            | ۹۳/۷۵  | PDGP@GO (۲)      |

### نتیجه گیری

نانوکامپوزیت PDGP@GO با استفاده از دو روش پلیمر شدن درجا و مخلوط کردن محلول از پلیمر طبیعی دکسترن، مونومر پیرو و نانوذرات گرافن اکسید به عنوان تقویت کننده سنتز شد. ساختار نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با روش‌های XRD، FTIR، SEM و AFM بررسی شد. نتایج نشان داد، نوع روش ساخت نانوکامپوزیت روی شکل شناسی نانوکامپوزیت مؤثر است، به طوری که نانوکامپوزیت ساخته شده از روش مخلوط کردن محلول همگن تر و دارای قطر ذرات کمتری بود. نانوکامپوزیت‌های تهیه شده به عنوان جاذب مؤثر برای حذف یون فلزی Pb(II) و رنگینه آبی متیلن از محلول‌های آبی استفاده شدند. اثر عواملی مانند pH، غلظت محلول آلاینده، مقدار جاذب و زمان تماس جاذب و جذب شونده بررسی شد. نتایج نشان داد نانوکامپوزیت تهیه شده به روش مخلوط کردن محلول (۲) جاذب مؤثرتری برای حذف یون فلزی Pb(II) و رنگینه آبی متیلن از محلول‌های آبی نسبت به نانوکامپوزیت تهیه شده به روش پلیمر شدن درجا (۱) است. همچنین بررسی هم‌دمای، سینتیک و ترمودینامیک جذب نشان داده به ترتیب هم‌دمای Langmuir، سینتیک شبه مرتبه اول و جذب خودبه خود مدل مناسبی برای جذب یون فلزی Pb(II) نانوکامپوزیت است، در حالی که برای رنگینه آبی متیلن مدل‌های هم‌دمای Freundlich، سینتیک شبه مرتبه دوم و جذب خودبه خود مدل مناسبی هستند.

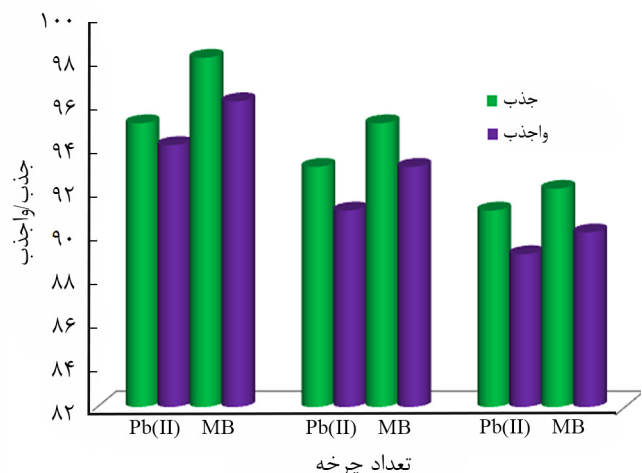
جدول ۳- پارامترهای ترمودینامیکی جذب Pb(II) و رنگینه آبی متیلن به وسیله نانوکامپوزیت (۲).

| دما (K) | $\Delta G^\circ$ (kJ/mol) | $\Delta H^\circ$ (kJ/mol) | $\Delta S^\circ$ (kJ/mol K) |
|---------|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| ۲۷۳     | -۲/۷ (-۱/۶۷)*             | -                         | -                           |
| ۲۹۸     | -۶/۶ (-۶/۶۷)              | -                         | -                           |
| ۳۰۳     | -۹/۴۲ (-۷/۶۹)             | -                         | -                           |
| ۳۲۳     | -۱۲/۰۵ (-۹/۶۷)            | (۴۷/۵۷)                   | (۰/۱۷۹)                     |
|         |                           | ۵۴/۴۸                     | ۰/۲۰۶                       |

\* اعداد داخل پرانتز داده‌های ترمودینامیکی مربوط به رنگینه آبی متیلن است.

### مقایسه جاذب PDGP@GO (۲) با سایر جاذب‌ها

برای نشان دادن کارایی شایان توجه جاذب نانوکامپوزیتی PDGP@GO (۲) نسبت به سایر جاذب‌ها بیشینه ظرفیت جذب ( $Q_{max}$ ) مقایسه شد. ظرفیت جذب زیاد جاذب نشان دهنده قابلیت بالقوه جاذب برای حذف آلاینده‌ها از آب است. جدول ۴ مقادیر بیشینه ظرفیت جذب جاذب‌های مختلف را برای حذف یون فلزی Pb(II) و رنگینه آبی متیلن با جاذب نانوکامپوزیتی (۲) نشان می‌دهد. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد، ظرفیت جذب جاذب نانوکامپوزیتی (۲) نسبت به سایر جاذب‌های استفاده شده برای حذف یون فلزی Pb(II) و رنگینه متیلن آبی بیشتر است و این نشان دهنده کارایی بهتر و مؤثر جاذب نانوکامپوزیتی (۲) نسبت به سایر جاذب‌هاست. به نظر می‌رسد، وجود گروه‌های هیدروکسیل و اتم‌های نیتروژن در زنجیر کوپلیمر PDGP، به همراه گروه‌های کربوکسیلیک اسید و هیدروکسیل در نانوذرات گرافن اکسید ظرفیت جذب نانوکامپوزیت را نسبت به سایر جاذب‌ها افزایش داده است.



شکل ۱۲- نمودار جذب-واجذب یون فلزی Pb(II) و رنگینه آبی متیلن روی نانوکامپوزیت (۲) در سه چرخه.

## مراجع

1. Jaishankar M., Tseten T., Anbalagan N., Mathew B.B., and Beeregowda K.N., Toxicity, Mechanism and Health Effects of Some Heavy Metals, *Interdiscip. Toxicol.*, **7**, 60-72, 2014.
2. Gürses A., Doğar Ç., Yalçın M., Açıkyıldız M., Bayraka R., and Karacab S., The Adsorption Kinetics of the Cationic Dye, Methylene Blue, onto Clay. *J. Hazard. Mater.*, **131**, 217-228, 2006.
3. Kadirvelu K., Kavipriya M., Karthika C., Radhika M., Vennilamani N., and Pattabhi S., Utilization of Various Agricultural Wastes for Activated Carbon Preparation and Application for the Removal of Dyes and Metal Ions from Aqueous Solutions, *Bioresour. Technol.*, **87**, 129-132, 2003.
4. Zare E.N., Lakouraj M.M., and Ramezani A., Efficient Sorption of Pb(II) from an Aqueous Solution Using a Poly(aniline-co-3-aminobenzoic acid)-Based Magnetic Core-Shell Nanocomposite, *New J. Chem.*, **40**, 2521-2529, 2016.
5. Crini G., Non-Conventional Low-Cost Adsorbents for Dye Removal: A Review, *Bioresour. Technol.*, **97**, 1061-1085, 2006.
6. Ghasemzadeh H. and Shidrang S., Methyl Violet Dye Absorption from Aqueous Solutions by Nanomagnetic Hydrogels Based on  $\kappa$ -Carrageenan and Acrylic Acid, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **29**, 365-376, 2016.
7. Sahraei R. and Ghaemy M., Synthesis of Modified Gum Tragacanth/Graphene Oxide Composite Hydrogel for Heavy Metal Ions Removal and Preparation of Silver Nanocomposite for Antibacterial Activity, *Carbohydr. Polym.*, **157**, 823-833, 2017.
8. Chen L., Li Y., Du Q., Wang Z., Xia Y., Yedinak E., Lou J., and Ci L., High Performance Agar/Graphene Oxide Composite Aerogel for Methylene Blue Removal, *Carbohydr. Polym.*, **155**, 345-353, 2017.
9. Cai J., Lei M., Zhang Q., He J.R., Chen T., Liu S., Fu S.H., Li T.T., Liu G., and Fei P., Electrospun Composite Nanofiber Mats of Cellulose@Organically Modified Montmorillonite for Heavy Metal Ion Removal: Design, Characterization, Evaluation of Absorption Performance. *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **92**, 10-16, 2017.
10. Zare E.N. and Lakouraj M.M., Biodegradable Polyaniline/Dextrin Conductive Nanocomposites: Synthesis, Characterization, and Study of Antioxidant Activity and Sorption of Heavy Metal Ions, *Iran. Polym. J.*, **23**, 257-266, 2014.
11. Kumar D. and Sharma R.C., Advances in Conductive Polymers, *Eur. Polym. J.*, **34**, 1053-1060, 1998.
12. Kopecká J., Mrlík M., Olejník R., Kopecký D., Vršata M., Prokeš J., Bober P., Morávková Z., Trchová M., and Stejskal J., Polypyrrole Nanotubes and Their Carbonized Analogs: Synthesis, Characterization, Gas Sensing Properties, *Sensors*, **16**, 1917, 2016.
13. Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J.W., Potts J.R., and Ruoff R.S., Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications, *Adv. Mater.*, **22**, 3906-3924, 2010.
14. Zare E.N., Lakouraj M.M., and Mohseni M., Biodegradable Polypyrrole/Dextrin Conductive Nanocomposite: Synthesis, Characterization, Antioxidant and Antibacterial Activity, *Synth. Met.*, **187**, 9-16, 2014.
15. Hosseini S., Simiari J., and Farhadpour B., Chemical and Electrochemical Grafting of Polyaniline onto Chitosan, *Iran. Polym. J.*, **18**, 3-13, 2009.
16. Marcano D.C., Kosynki D.V., Berlin J.M., Sinitiskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L.B., Lu W., and Tour J.M., Improved Synthesis of Graphene Oxide, *ACS Nano*, **4**, 4806-4814, 2010.
17. Park S., An J., Jung I., Piner R.D., An S.J., Li X., Velamakanni A., and Ruoff R.S., Colloidal Suspensions of Highly Reduced Graphene Oxide in a Wide Variety of Organic Solvents, *Nano. Lett.*, **9**, 1593-1597, 2009.
18. Lakouraj M.M., Hasanzadeh F., and Zare E.N., Nanogel and Super-Paramagnetic Nanocomposite of Thiocalix[4]Arene Functionalized Chitosan: Synthesis, Characterization and Heavy Metal Sorption, *Iran. Polym. J.*, **23**, 933-945, 2014.
19. Zare E.N., Lakouraj M.M., and Ramezani A., Effective Adsorption of Heavy Metal Cations by Superparamagnetic Poly(aniline-co-m-phenylenediamine)@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocomposite, *Adv. Polym. Tech.* **34**, 21501 (1 of 11), 2015.
20. Bulut Y. and Haluk A.A., Kinetics and Thermodynamics Study of Methylene Blue Adsorption on Wheat Shells, *Desalination*, **194**, 259-267, 2006.
21. Shamsudin R., Abdullah H., and Kamari A., Application of Kenaf Bast Fiber to Adsorb Cu(II), Pb(II) and Zn(II) in Aqueous Solution: Single-and Multi-metal Systems, *Int. J. Environ. Sci. Develop.*, **7**, 715, 2016.

22. Abia A.A. and Asuquo E.D., Sorption of Pb(II) and Cd(II) Ions onto Chemically Unmodified and Modified Oil Palm Fruit Fiber Adsorbent: Analysis Pseudo Second Order Kinetic Models, *Indian J. Chem. Technol.*, **15**, 341-348, 2008.
23. Tang R., Dai C., Li C., Liu W., Gao S., and Wang C., Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution Using Agricultural Residue Walnut Shell: Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Studies, *J. Chem*, **2017**, 1-10, 2017.
24. Heydari F., Ghaedi M., Ansari A., and Ghaedi A. M., Random Forest Model for Removal of Methylene Blue and Lead (II) Ion Using Activated Carbon Obtained from Tamarisk. *Desalination, Water. Treat.*, **57**, 19273-19291, 2016.
25. Jafari Mansoorian H., Mahvi A.H., Kord Mostafapoor F., and Alizadeh M., Equilibrium and Synthetic Studies of Methylene Blue Dye Removal Using Ash of Walnut Shell, *J. Health in the Field (Persian)*, **1**, 48-55, 2013.

Archive of SID