

سنتز نانوکامپوزیت گرافنی آرایش یافته با نانوذرات مس و کاربرد آن در فروپاشی ماده

رنگزای آزو

طاهره پورصابری*، هادی قنبرنژاد، محمدرضا شجاع و محسن بهاری یامچلو

گروه پژوهش تجزیه و ارزیابی مواد، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۲/۰۱/۲۱

تاریخ تصحیح: ۹۲/۰۲/۱۶

تاریخ پذیرش: ۹۲/۰۳/۱۸

چکیده:

گرافن به عنوان پدیده سال‌های اخیر با داشتن خواص فیزیکی و شیمیایی بی نظیر، جای خود را در علم مواد باز کرده است. اگر بتوان ویژگی‌های گرافن را با سایر نانو مواد تلفیق نمود، می‌توان نانو کامپوزیت‌های بی نظیری ساخت که یکی از این راه‌ها آرایش صفحات گرافنی با نانوبلورها می‌باشد. از سوی دیگر استفاده از فلزات صفر ظرفیتی برای پاکسازی پساب‌های آلوده فناوری با مقبولیت گسترده است. در این تحقیق کامپوزیت گرافنی آرایش یافته با نانوذرات مس سنتز و ساختار آن با روش‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. سپس امکان کاربرد نانوکامپوزیت در حذف ماده رنگزای ۴- (۲- پیریدیل آزو) رسورسینول بررسی شد. نتایج نشان می‌دهند که تحت شرایط بهینه، حذف ۵۰ mL محلول 100 mg L^{-1} ماده رنگزا با استفاده از 2 g L^{-1} نانوکامپوزیت امکان پذیر است. واژگان کلیدی: نانو کامپوزیت، گرافن، نانوذرات مس، رنگزای ۴- (۲- پیریدیل آزو) رسورسینول، فروپاشی

۱- مقدمه:

اگر حجم و ترکیبات موجود در پساب را ملاک قرار دهیم، صنعت نساجی یکی از آلوده کننده‌ترین بخش‌های صنعتی محسوب می‌شود. در این میان رنگزاهای آزو - که دارای گروه آزوی متصل به حلقه آروماتیکی هستند- دسته مهمی از رنگزاهای سنتزی محسوب می‌شوند که به علت مقاومت در برابر فروپاشی زیستی، سمیت و ماهیت سرطانزایشان تهدیدی برای محیط زیست به شمار می‌آیند [۱]. به همین دلیل فروپاشی این دسته از مواد در سال‌های اخیر توجهات خاصی را به خود جلب کرده است. از جمله روش‌های استفاده شده در فروپاشی رنگزاهای آزو می‌توان به فرآیند فنتون [۲ و ۳]، فروپاشی زیستی [۴-۶]، استفاده از فوتوکاتالیست‌ها [۷-۹]، نانوذرات فلزی [۱۰-۱۳] و نانوکامپوزیت‌ها [۱۴-۱۶] اشاره کرد.

امروزه استفاده از ذرات فلزی صفر ظرفیتی در پاکسازی آبها و خاکهای آلوده، موضوع بسیاری از تحقیقات بوده و مقالات منتشر شده در این زمینه نشان می‌دهند که این ذرات - مخصوصاً در اندازه نانو- توانایی‌های فوق العاده‌ای دارند. در سال‌های اخیر پیشرفت‌های مهمی در تبدیل آلاینده‌های آلی به محصولات بی‌ضرر با استفاده از فلزات صفر ظرفیتی مانند مس، قلع، روی، پالادیوم و آهن صورت گرفته است [۱۷، ۱۸]. اساس کار در این است که آلاینده‌های زیست محیطی می‌توانند فلزات صفر ظرفیتی را اکسید نموده و خود احیا شوند. مشکل استفاده از این نانوذرات در این است که به علت واکنش پذیری بسیار بالا به سرعت اکسید شده و یا کلوخه‌ای می‌شوند که این امر منجر به کاهش مکان‌های فعال می‌شود. راه حل این مشکل تهیه کامپوزیت‌هایی است که قادر به نگهداری و تثبیت این نانوذرات می‌باشند.

در نتیجه امروزه مطالعاتی در زمینه نگهداری و تثبیت این نانوذرات بر روی مواد مختلفی مانند دی اکسید سیلیکون [۱۹]، زئولیت‌ها [۲۰]، خاک رس [۲۱]، کربن فعال [۲۲]، رزین‌ها [۲۳]، کربن متخلخل [۲۴] و پلیمرها [۲۵] کامپوزیت‌های نانو بلوری گرافنی یکی از این راه حل‌هاست [۲۶-۳۰].

از آغاز انقلاب گرافن در سال ۲۰۰۴، این ماده توجه زیادی را به خود جلب کرده است و ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی منحصر به فرد آن، امیدهای بسیاری برای استفاده از آن در زمینه‌های مختلف بوجود آورده است [۳۱ و ۳۲]. اگر ویژگی‌های گرافن را با سایر نانو مواد تلفیق نمائیم، می‌توان نانو کامپوزیت‌های بی نظیری ساخت [۳۳-۳۵] که یکی از این راه‌ها آرایش صفحات گرافنی با نانوبلورها می‌باشد. در این روش معمولاً از گرافن اکسید (GO) استفاده می‌شود [۳۶-۳۸]. به علت وجود گروه‌های کربوکسیل، هیدروکسیل و اپوکسید، GO به شدت آبدوست است. به علاوه این ماده را در مقیاس بالا براحتی می‌توان از گرافیت ارزان قیمت بدست آورد. همچنین مساحت سطحی زیاد GO بستر مناسبی برای بارگذاری نانوذرات فلزی فراهم می‌آورد [۳۹].

در این مقاله کامپوزیت گرافنی آرایش یافته با نانوذرات مس سنتز و ساختار آن با روش‌های مختلف پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به تفرق انرژی اشعه ایکس (EDX)، طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) و تجزیه وزن سنجی گرمائی (TGA) مورد بررسی قرار گرفت. سپس امکان کاربرد نانوکامپوزیت در حذف رنگزای ۴- (۲- پیریدیل آزو) رسورسینول (PAR) (شکل ۱) بررسی شد.



شکل ۱. ساختار رنگزای ۴- (۲- پیریدیل آزو) رسورسینول

۲- بخش تجربی:

۲-۱- مواد مورد استفاده:

مس (II) کلرید بدون آب (CuCl_2)، سدیم بوروهیدرید (NaBH_4)، گرافیت، سولفوریک اسید، پتاسیم پرمنگنات، آب اکسیژنه، سدیم نترات و متانول از شرکت سیگما-آلدریج خریداری شدند. ماده رنگزای ۴- (۲- پیریدیل آزو) رسورسینول از شرکت مرک خریداری شد. نانوذرات مس صفر ظرفیتی از واحد تولیدات ویژه پژوهشگاه صنعت نفت خریداری شد.

جدول ۱. برخی مشخصات ماده رنگزای مورد استفاده

| | |
|-------------------------------|-----------------|
| $C_{11}H_9N_3O_2$ | فرمول مولکولی |
| ۴- (۲- پیریدیل آزو) رسورسینول | نام شاخص رنگی ۱ |
| ۲۱/۲۱۵ گرم بر مول | وزن مولکولی |
| ۳۹۰ نانومتر | λ max |
| دی آزو (دارای پیوند -N=N-) | دسته |

۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده:

طیف XRD نانوکامپوزیت در محدوده 2θ از $5-90^\circ$ با استفاده از پراش سنج PW-1840 ساخت شرکت فیلیپس^۱ با تابش Cu- $K\alpha$ ($\lambda=1/54178 \text{ \AA}$) گرفته شد. ساختار نانوکامپوزیت با دستگاه TEM مدل EM900 از شرکت زایس^۲ و دستگاه SEM مدل میرا تی اسکن مجهز به EDX بررسی شد. TGA نمونه‌ها با دستگاه متلر تولدو^۳ مدل ۸۵۱ بین ۲۵ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و با سرعت ۱۰ درجه بر دقیقه انجام شد. طیف FTIR با طیف سنج مدل ورتکس^۴ ۷۰ ساخت شرکت بروکر^۵ گرفته شد. غلظت PAR توسط طیف نورسنج دو پرتوی مدل کری ۵۰۳۰ از شرکت واریان اندازه‌گیری شد. دستگاه HPLC مدل اجیلنت^۶ مجهز به آشکارساز UV/VIS (مدل ۱۲۰۰) برای طیف‌گیری استفاده شد. دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل واریان^۸ ۳۸۰۰ CP- مجهز به آشکارساز طیف سنج جرمی مدل ۱۲۰۰ با منبع یونش بمباران الکترونی^۹ و شناساگر جرمی چهار قطبی با ستون مؤین factor- four, VF-5ms به طول ۳۰ متر، قطر داخلی ۰/۲۵ میلی‌متر و ضخامت لایه ۲۵۰ میکرومتر به منظور شناسایی محصولات حاصل از فروپاشی استفاده شد.

۲-۳- سنتز نانوکامپوزیت گرافنی:

سنتز نانوکامپوزیت گرافنی آرایش یافته با نانوذرات مس طی دو مرحله انجام شد:

- سنتز گرافن اکسید: طبق روش هامر [۴۰] گرافیت به همراه سولفوریک اسید داخل بشری که درون حمام یخ قرار گرفته ریخته شده و پتاسیم پرمنگنات و سدیم نیترات کم کم و با هم‌زدن به آن اضافه می‌شوند. سپس آب مقطر اضافه شده و دما تا ۹۸ درجه سانتی‌گراد افزایش می‌یابد. در ادامه آب اکسیژنه اضافه و مخلوط تا دمای اتاق سرد و در نهایت صاف می‌شود. ماده صاف شده یک شب در آون با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده می‌شود و در روز بعد در آب ریخته می‌شود تا سوسپانسیون قهوه‌ای رنگی بدست آید. پس از دیالیز به منظور جداکردن یون‌های فلزی و اسید، محلول به مدت یک ساعت و نیم در حمام ماوراء صوت ۳۰۰ وات قرار گرفته تا گرافن اکسید ورقه‌ای بدست آید. گرافن اکسید غیر ورقه‌ای از طریق سانتریفوژ با دور ۴۰۰۰ در دقیقه به مدت ۵ دقیقه جدا می‌شود.
- سنتز نانوکامپوزیت گرافنی آرایش یافته با نانوذرات مس: در این مرحله طبق روش ژانگ [۴۱] ۳۰ میلی‌گرم GO، ۱۸ میلی‌گرم کلرید مس و ۲۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر در یک بالن سه دهانه ۵۰۰ میلی‌لیتری ریخته شده و با انرژی کم به مدت

¹Colour Index²Philips³Zeiss⁴Mettler Toledo⁵Vertex⁶Bruker⁷Agilent⁸Varian⁹Electron impact:EI

یک ساعت در حمام ماورای صوت قرار داده می‌شوند. سپس ۱۰ میلی لیتر سدیم بوروهیدرید ۱٪ به آرامی اضافه شده و مخلوط واکنش در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت هم زده می‌شود. پس از سرد شدن تا دمای ۵۰ درجه سانتی گراد، کامپوزیت حاصله با سانتریفوژ کردن جمع شده و در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد در خلا خشک می‌شود.

۴-۲- حذف رنگزای ۴- (۲- پیریدیل آزو) رسورسینول توسط نانوکامپوزیت سنتز شده:

آزمایشات در یک بالن ۱۰۰ سی سی انجام شد. مقادیر $1 - 3 \text{ g L}^{-1}$ نانوکامپوزیت به 50 mg L^{-1} میلی لیتر محلول ۱۰۰ رنگزا اضافه و به مدت یک ساعت هر ۱۰ دقیقه یک بار مقادیری از نمونه توسط سرنگ خارج و پس از صاف شدن بر روی صافی، غلظت باقیمانده PAR اندازه گیری شد. در انتهای واکنش، نانوکامپوزیت باقی مانده با آب مقطر شسته شده، به مدت یک ساعت با ۱۰ میلی لیتر متانول تکان داده و پس از صاف شدن غلظت PAR در محلول حاصله اندازه گیری شد.

۵-۲- ایزوترم‌های جذب

به منظور طراحی یک فرآیند جذب، داشتن اطلاعاتی در مورد ایزوترم‌های جذب سطحی ضروری است. بدین منظور مدل‌های مختلفی ارائه شده اند که از آن میان مدل لانگمور [۴۲] و فروندلیش [۴۳] از همه معروف تر هستند. فرضیه اساسی تئوری لانگمور این است که جذب در مکان‌های همگن خاصی درون جاذب صورت می‌گیرد. بنابراین زمانیکه یک مولکول مکانی را اشغال می‌کند، دیگر در این مکان جذب انجام نمی‌شود. به عبارت دیگر جذب سطحی تک لایه بر سطح همگن جاذب داریم که براساس رابطه زیر بیان می‌شود:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (1)$$

که q_{\max} حدکثر مقدار ظرفیت جاذب بر حسب میلی گرم بر گرم و b ضریب مربوط به انرژی جذب می‌باشد. این مقادیر از رسم منحنی C_e/q_e بر حسب C_e محاسبه می‌شوند.

ایزوترم فروندلیش با این فرضیه بدست می‌آید که جاذب سطح ناهمگنی دارد:

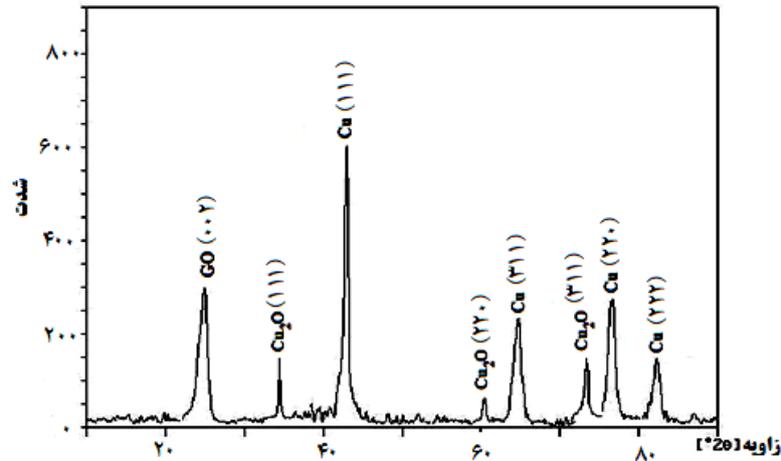
$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

که K_F ثابت فروندلیش و $1/n$ تابعی از قدرت جذب است:

۳- نتایج و بحث:

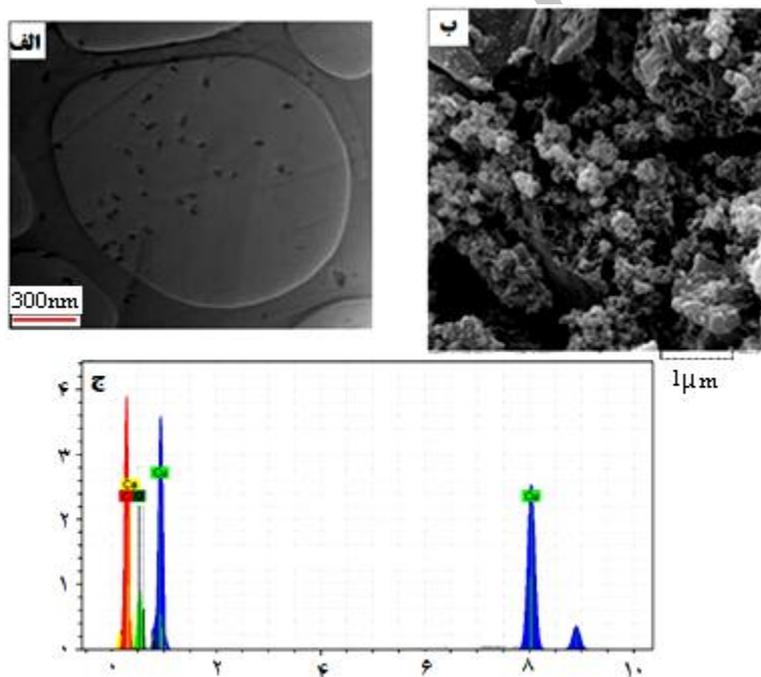
۳-۱- بررسی خصوصیات نانوکامپوزیت:

شکل ۲ طیف XRD نانوکامپوزیت را نشان می‌دهد. پیک مشاهده شده در زاویه 2θ ۲۶/۲ درجه مربوط به صفحه بلوری GO (۰۰۲) می‌باشد [۴۴] و نشان می‌دهد که ساختار گرافنی طی مرحله کاهش شیمیائی تخریب نشده است. چهار پیک شاخص مس در زوایای 2θ ۴۴/۳، ۶۴/۴، ۷۷/۴ و ۸۲ درجه مربوط به صفحات بلوری (۱۱۱)، (۳۱۱)، (۲۲۰) و (۲۲۲) مس می‌باشند. همانگونه که در شکل ۲ مشاهده می‌شود حضور اکسید مس نیز با پیک‌های شاخص در زوایای 2θ ۴۲/۳ و ۶۱/۳ مشاهده می‌شود [۴۵]. طبق معادله شرر متوسط اندازه ذرات مس در کامپوزیت $20/3$ نانومتر محاسبه شد.



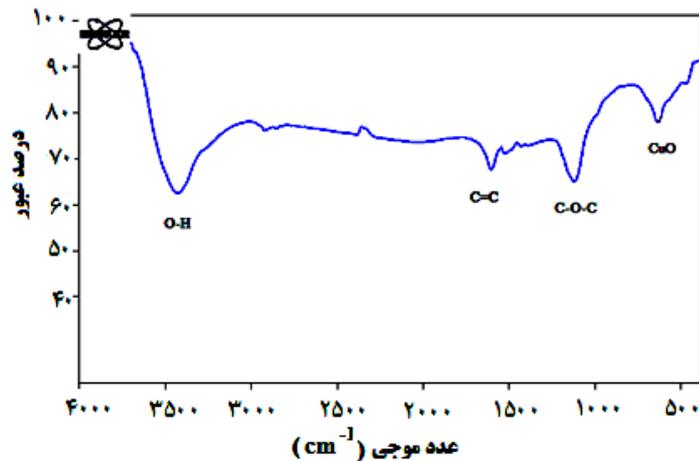
شکل ۲. طیف XRD نانوکامپوزیت

ساختار نانوکامپوزیت توسط SEM و TEM بررسی شد. همانگونه که در شکل ۳- الف مشاهده می‌شود ذرات مس بر روی صفحات GO قرار گرفته اند. متوسط اندازه نانوذرات مس حدود ۲۰-۱۵ نانومتر تخمین زده می‌شود. شکل ۳- ب نیز نشان می‌دهد که صفحات گرافنی (حوزه‌های دایره مانند) با ذرات مس پوشانده شده اند. در طیف EDX کامپوزیت، عناصر کربن و مس مشاهده می‌شوند. برخی ناخالصی‌ها که ممکن است طی مراحل کار وارد شده باشند نیز در طیف EDX مشاهده می‌شوند.



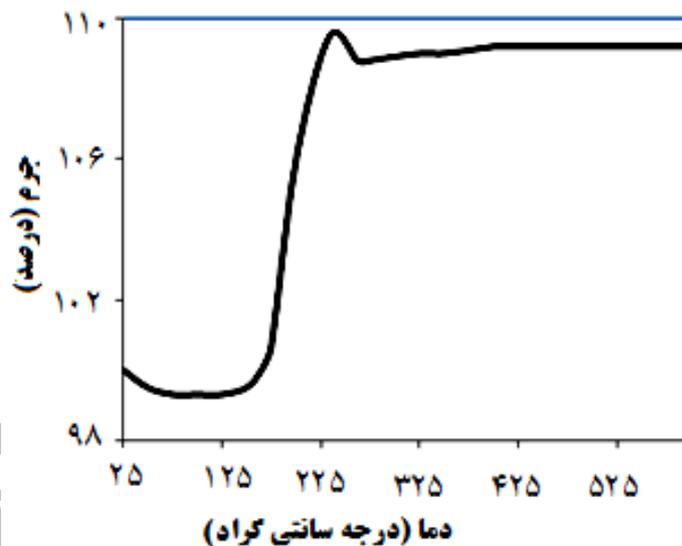
شکل ۳. (الف) تصویر TEM، (ب) تصویر SEM و (ج) طیف EDX نانو کامپوزیت

شکل ۴ طیف FTIR کامپوزیت را نشان می‌دهد. نوارهای جذبی مشاهده شده در 3424 و 1053 cm^{-1} مربوط به پیوندهای O-H و C-O-C می‌باشند. پیک مشاهده شده در 1620 cm^{-1} مربوط به حلقه‌های آروماتیکی بوده و پیک ضعیف زیر 1000 cm^{-1} مربوط به پیوند Cu-O است که مربوط به اکسایش غیر قابل اجتناب مس می‌باشد [۴۶].



شکل ۴. طیف FTIR نانوکامپوزیت

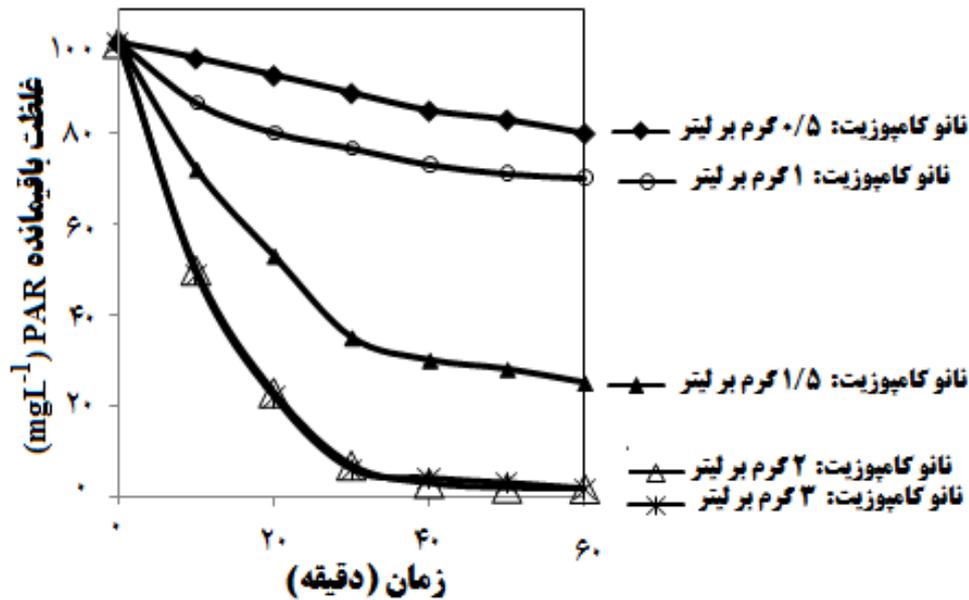
پایداری گرمایی کامپوزیت بررسی و نتیجه در شکل ۵ آمده است. همانگونه که مشاهده می‌شود پس از یک کاهش وزن جزئی در ابتدا به علت تبخیر آبی که بطور فیزیکی جذب کامپوزیت شده است [۴۷ و ۴۸]، در 234°C افزایش وزنی مشاهده می‌شود که به علت تشکیل Cu_2O از Cu است. پس از آن کاهش وزنی در 262°C مشاهده می‌شود که می‌تواند مربوط به اکسایش لایه کربنی و سوختن آن باشد [۴۹]. در نهایت اکسایش Cu به Cu_2O در 400°C رخ می‌دهد.



شکل ۵. نمودار TGA نانوکامپوزیت

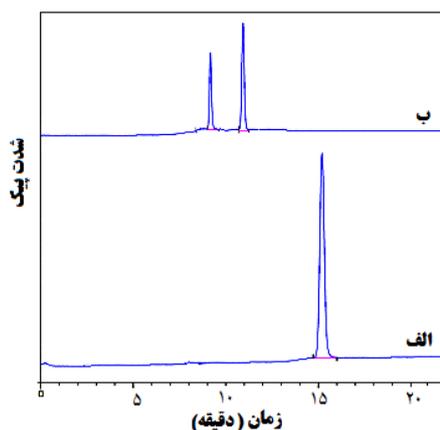
۳-۲- بهینه سازی عوامل موثر بر حذف PAR:

شکل ۶ اثر مقادیر مختلف نانوکامپوزیت بر روی محلول 100 mgL^{-1} ماده رنگزا را بر حسب زمان نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود غلظت PAR بطور نمائی با زمان کاهش یافته و بیشترین میزان حذف (۹۸/۴٪) در زمان ۴۰ دقیقه و در حضور 2 gL^{-1} نانوکامپوزیت رخ داده است.

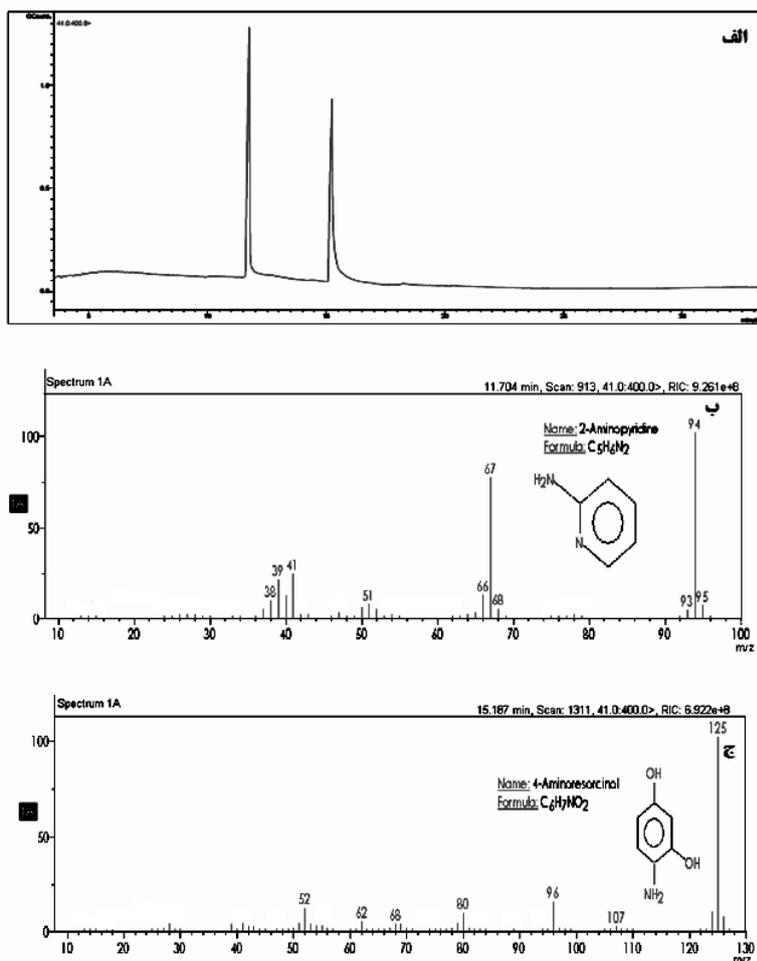


شکل ۶ غلظت باقیمانده محلول 100 mgL^{-1} PAR بر حسب زمان در حضور مقادیر مختلف نانوکامپوزیت. به منظور اثبات این مسئله که کاهش غلظت رنگزا بواسطه جذب سطحی نبوده و نانوذرات مس صفر ظرفیتی موجود در نانوکامپوزیت در این امر دخیل هستند شواهد زیر بررسی شد:

- در انتهای واکنش، نانوکامپوزیت باقی مانده با آب مقطر شسته شده، به مدت یک ساعت با ۱۰ میلی لیتر متانول تکان داده شد و پس از صاف کردن غلظت رنگزا در آن اندازه گیری شد. مقدار ناچیز غلظت PAR در محلول حاصله نشان می دهد مکانیسم حذف PAR از طریق جذب سطحی نمی باشد و مکانیسم دیگری دخیل است.
- شاهد دیگر ردیابی پیوند N=N در ابتدا و انتهای واکنش است. در ابتدای واکنش طیف FTIR رنگزا پیک در عدد موجی 1434 cm^{-1} که مربوط به پیوند N=N است ظاهر نمود که در انتهای واکنش دیگر مشاهده نشد. این مسئله اثباتی بر شکست کاهشی پیوند N=N توسط نانوذرات مس صفر ظرفیتی موجود در نانوکامپوزیت می باشد و نشان می دهد که کاهش غلظت رنگزا به علت فروپاشی آن بواسطه کاهش با نانوذرات مس می باشد.
- از مقایسه کروماتوگرام های HPLC محلول حاوی PAR در ابتدای واکنش و پس از یک ساعت نیز استفاده شد (شکل ۷). همانگونه که ملاحظه می شود پس از یک ساعت پیک مربوط به PAR حذف و دو پیک جدید که مربوط به محصولات فروپاشی PAR هستند در زمان های کمتر ظاهر شدند.

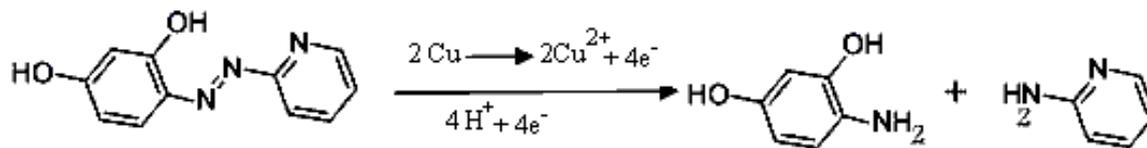


- شکل ۷. کروماتوگرام‌های محلول حاوی PAR (الف) در ابتدا و (ب) پس از یک ساعت.
- محلول حاوی PAR پس از یک ساعت توسط متانول استخراج و به منظور ردیابی محصولات حاصل از فروپاشی به دستگاه GC/MS تزریق شد (شکل ۸). همانگونه که ملاحظه می‌شود دو پیک در زمان‌های ۱۱/۷۰ و ۱۵/۱۸ دقیقه به ترتیب ۲- آمینوپیریدین و ۴- آمینورسورسینول شناسائی شدند.



شکل ۸. کروماتوگرام محلول حاوی PAR پس از یک ساعت (الف) و نتیجه جستجوی کتابخانه‌ای دستگاه GC/MS برای پیک ظاهر شده در ۱۱/۷۰ دقیقه (ب) و ۱۵/۱۸ دقیقه (ج)

بنابراین مکانیسم احتمالی فروپاشی کاهشی ماده رنگزا در حضور نانوکامپوزیت پیشنهادی را می‌توان بصورت مسیر نشان‌داده شده در شکل ۹ نوشت:



شکل ۹. مسیر مشاهده شده در فروپاشی کاهشی ماده رنگزا در حضور نانوکامپوزیت سنتز شده. عملکرد نانوکامپوزیت پیشنهادی با نانوذرات مس خالص مقایسه شد. بدین منظور 2 gL^{-1} نانوکامپوزیت و نانوذره مس بطور جداگانه به محلول 100 mgL^{-1} ماده رنگزا اضافه و بازده حذف پس از زمان ۴۰ دقیقه محاسبه شد. نتایج نشان می‌دهد در حالیکه نانوکامپوزیت قادر به حذف ۹۸/۴٪ ماده رنگزا بوده؛ تنها ۶۸/۷٪ PAR توسط نانوذرات مس خالص حذف گردید. از نانوذرات فلزی برای فروپاشی رنگزاهای آزو استفاده شده است. در جدول ۲ عملکرد نانوکامپوزیت پیشنهادی با برخی مراجع مقایسه شده است.

جدول ۲. مقایسه عملکرد نانوکامپوزیت پیشنهادی با برخی مراجع

| ماده مورد استفاده | رنگزا | میزان ماده (mgL^{-1}) | میزان رنگزا (mgL^{-1}) | زمان min | درصد فروپاشی | مرجع |
|--------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|-------------|-----------------|---------|
| آهن صفر ظرفیتی | اسید اورانژ II واسید بلو ۱۱۳ | ۲۳۱۵۰ | ۷ | ۵ | ۹۰ | ۵۰ |
| نانوذرات آهن صفر ظرفیتی | راکتیو بلک ۵ و راکتیو رد ۱۹۸ | ۵۰۰ | ۱۰۰ | ۱۸۰ | ۱۰۰ | ۵۱ |
| آهن صفر ظرفیتی / هوا | راکتیو بلک ۴ | ۵۰۰۰۰ | ۱۰۰ | ۹ | ۸۷ | ۵۲ |
| منیزیم-پالادیم | راکتیو بلک ۵ | ۰/۲۵-۲/۵ | ۱۰۰ | ۱۴۴۰ | ۹۵ | ۵۳ |
| نانوذرات آهن صفر ظرفیتی | متیل اورانژ | ۳۰۰۰ | ۱۱/۴ | ۲۴ | >۹۰ | ۵۴ |
| آهن صفر ظرفیتی - سورفاکتانت | راکتیو بلک ۵ | ۲۵۰۰ | ۵۰۰ | ۱۸۰ | ۹۹/۹۶ | ۵۵ |
| نانوکامپوزیت گرافنی | ۴- (۲-) | | | | | |
| آرایش یافته با نانوذرات مس | پیریدیل (آزو) رسورسینول | ۲۰۰۰ | ۱۰۰ | ۴۰ | ۹۸ | این کار |

۳-۳- مدلسازی ایزوترم جذب سطحی

مدل‌های لانگمویر و فروندلیش برای مدلسازی جذب سطحی استفاده شدند. پس از برآزش داده‌ها بر اساس دو مدل ثابت‌ها و ضرایب همبستگی (R^2) بدست آمدند که در جدول ۳ نشان داده شده است. همانگونه که ملاحظه می‌شود جذب

سطحی PAR بر روی نانوکامپوزیت با مدل لانگمور همخوانی بهتری داشته (R^2 بزرگتری دارد)؛ بنابراین جذب بر تک لایه‌ای از سطح همگن نانوکامپوزیت صورت می‌گیرد. حداکثر ظرفیت جذب ۱۰۳ میلی گرم PAR به ازای یک گرم نانوکامپوزیت می‌باشد.

جدول ۳. پارامترهای ایزوترم‌های جذب PAR بر نانوکامپوزیت پیشنهادی

| مدل لانگمور | | | مدل فروندلیش | | |
|-------------|------|-------|--------------|-----|-------|
| q_{max} | b | R^2 | Log K_F | 1/n | R^2 |
| ۱۰۳ | ۰/۹۲ | ۰/۹۹ | ۱۲/۲ | ۱/۹ | ۰/۹۶ |

۳-۴- امکان استفاده مجدد از نانوکامپوزیت

در صورتیکه امکان استفاده مکرر از نانوکامپوزیت وجود نداشته باشد، از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نمی‌باشد. لذا در این کار پس از نخستین استفاده، نانوکامپوزیت با حلال‌های متانول و استون شسته و مطالعات فروپاشی تکرار، مجدداً نانوکامپوزیت شسته و استفاده شد. پس از چهار تکرار متوالی میزان حذف PAR تغییر چندانی نداشته (کمتر از ۵٪) اما در تکرار پنجم ۷٪ کاهش در عملکرد نانوکامپوزیت مشاهده شد. بنابراین امکان بازیافت و استفاده مجدد از این نانوکامپوزیت تا چهار مرتبه وجود دارد. لازم به ذکر است که در انتهای تکرار چهارم، مجدداً طیف‌های XRD، SEM و FTIR از نانو کامپوزیت گرفته شد که تفاوت محسوسی با ابتدای کار نداشت که به معنای عدم تخریب ساختار گرافنی سنتر شده حین واکنش است.

۴- نتیجه‌گیری:

در این تحقیق ویژگی‌های منحصر به فرد گرافن با توانایی کاهش نانوذرات مس صفر ظرفیتی تلفیق و کامپوزیت جدیدی بدست آمد که برای حذف ماده رنگزای آزو استفاده شد. نتایج نشان داد که ماده رنگزا پس از جذب سطحی بر سطح کامپوزیت توسط نانوذرات مس کاهیده شده و تحت شرایط بهینه ۹۸٪ PAR طی ۴۰ دقیقه حذف خواهد شد. بررسی داده‌های جذب نشان داد که جذب سطحی از مدل لانگمور تبعیت کرده و بنابراین جذب بر تک لایه‌ای از سطح همگن نانوکامپوزیت صورت می‌گیرد. حداکثر ظرفیت جذب ۱۰۳ میلی گرم PAR به ازای یک گرم نانوکامپوزیت محاسبه شد.

۵- مراجع:

- [1] Y. Liu, X. Chen, J. Li and C. Burda, *Chemosphere*, **61** (2005) 11.
- [2] E. Guivarch, S. Trevin, C. Lahitte and M. Oturan, *Environ Chem Lett*, **1** (2003) 38.
- [3] N. Ameta, Sh. Jyoti, Sh. Sanyogita, K. Sudhish and P. Pinki, *Ind J of chem*, **51** (2012) 943.
- [4] E. Franciscon, A. Zille, G. Dias, C. Ragagnin de Menezes, R. Durrant Lucia and A. Cavaco-Paulo, *International Biodeterioration & Biodegradation*, **63** (2009) 280.
- [5] B. Blanca, C. Carlos and M. Carmen, *Dyes and Pigments*, **75** (2007) 73.
- [6] Gh. Kim, S. Lee Ki Cho, J. Shim and S. Moon, *J Hazard Mat.*, **126** (2005) 183.
- [7] Zh. Suna, Y. Chena, Q. Ke, Y. Yanga and J. Yuan, *J Photochem and Photobio A: Chemistry*, **149** (2002) 169.
- [8] H. Zhan, K. Chen and H. Tian, *Dyes and Pigments*, **37** (1998) 241.
- [9] J. Fana, X. Hua, Zh. Xiea and K. Zhang, *J. Chem Eng*, **79** (2012) 44.
- [10] H. Meifang, L. Fangbai, L. Xinming, W. Xugang and W. Hongfu, *J of Hazard Ma*, **145** (2007) 305.
- [11] A. Bokare, R. Chikate, Ch. Rode and K. Paknikar, *Appl Catal B: Environmental*, **79** (2008) 270.
- [12] A. Bokare, R. Chikate, Ch. Rode and K. Paknika, *Environ. Sci. Techno*, **41** (2007) 7437.
- [13] J. Fan, X. Liu, Y. Huang and L. Pan, *J. Iran. Chem. Soc.*, **7** (2010) 134.
- [14] G. Xu, Y. Zhang and G. Li, *J of Hazard Mat*, **161** (2009) 1299.
- [15] A. Safavi and S. Momeni, *J of Hazard Mat*, **201** (2012) 125.
- [16] X. Wang, Y. Liu, Y. Hu Zh Chen, W. Liu and G. Zhao, *J of Hazard Mat*, **169** (2009) 1061.
- [17] CJ. Liao, TL. Chung, WL. Chen and SL. Kuo, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **265** (2007) 189.
- [18] X. Fan, F. Zhang, G. Zhang and J. Du, *Dyes and Pigments*, **75** (2007) 189.
- [19] CM. Yang, PH. Liu, YF. Ho, CY. Chiu and KJ. Chao, *Chemistry of Materials*, **15** (2003) 275.
- [20] G. Riahi, D. Guillemot, M. Polisset-Thfoin, AA. Khodadadi and J. Fraissard, *Catalysis Today*, **72** (2002) 115.
- [21] MM. Hossain, MA. Al-Saleh, MA. Shalabi, T. Kimura and T. Inui, *Applied Catalysis A*, **274** (2004) 43.
- [22] DA. Bulushev, I. Yuranov, EI. Suvorova, PA. Buffat and L. Kiwi-Minsker, *Journal of Catalysis*, **224** (2004) 8.
- [23] SM. Ponder, JG. Darab, J. Bucher, D. Caulder, I. Craig, L. Davis, N. Edelstein, W. Lukens, H. Nitsche, L. Rao, DK. Shuh and TE. Mallouk, *Chem. Mater*, **13** (2001) 479.
- [24] J. Zhan, I. Kolesnichenko, B. Sunkara, J. He, GL. McPherson, G. Piringier and VT. John, *Environ. Sci. Technol*, **45** (2011) 1949.
- [25] N. Sakulchaicharoen, D. O'Carroll and J. Herrera, *J. Contam. Hydrol*, **118** (2010) 117.
- [26] F. H. Li., H. F. Yang, C. S. Shan, Q. X. Zhang, D. X. Han, A. Ivaska and L. Niu, *J. Mater. Chem*, **19** (2009) 4022.
- [27] R. Pasricha, S. Gupta, and A. K. Srivastava, *Small*, **5** (2009) 2253.
- [28] H. Hassan, V. Abdelsayed, A. Khder and K. AbouZeid, *J. Mater. Chem*, **19** (2009) 3832.
- [29] C. Xu, X. Wang and J. W. Zhu, *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008) 19841.
- [30] RF. Ziolo, EP. Giannelis, BA. Weinstein, MP. O_Horo, BN. Ganguly, V. Mehrotra, MW. Russell, and DR. Huffman, *Science*, **257** (1992) 219.
- [31] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, *Science*, **306** (2004) 666.
- [32] C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam and A. Govindaraj, *Angew. Chem*, **48** (2009) 7752.
- [33] G. Eda and M. Chhowalla, *Nano Lett*, **9** (2009) 814.
- [34] D. Wang, D. Choi, J. Li, Z. Yang, Z. Nie, R. Kou, D. Hu, C. Wang, LV. Saraf, J. Zhang, IA. Aksay and J. Liu, *ACS Nano*, **3** (2009) 907.
- [35] B. Kong, J. Geng and H. Jung, *Chem. Commun*, (2009) 2174.

- [36] K. Morishige and T. Hamada, *Langmuir*, **21** (2005) 6277.
- [37] S. Bashmova and T.J. Bandosz, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48** (2009) 10884.
- [38] K. Zhang, V. Dwivedi, CY. Chi and JS. Wu, *J. Hazard. Mater.*, **182** (2010) 162.
- [39] SJ. Park and RS. Ruoff, *Nature Nanotechnol.*, **4** (2009) 217.
- [40] WS. Hummers and RE. Offeman, *J Am. Chem. Soc.*, **80** (1958) 1339.
- [41] K. Zhang, *Applied Surface Science*, **258** (2012) 7327–7329
- [42] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **40** (1918) 1361.
- [43] HMF. Freundlich, *J. Phys. Chem.*, **57** (1906) 385.
- [44] K. Zhang, LL. Zhang, XS. Zhao and JS. Wu, *Chem. Mater.*, **22** (2010) 1392.
- [45] B. Balamurugan, B. R. Mehta, D. K. Avasthi, F. Singh, A. K. Arora, M. Rajalakshmi, G. Raghavan, A. K. Tyagi and S. M. Shivaprasad, *J. Appl. Phys.*, **92** (2002) 3304.
- [46] E. C. Heltemes, *Phys. Rev.*, **141** (1966) 803.
- [47] NA. Luechinger, EK. Athanassiou and WJ. Stark, *Nanotechnology*, **19** (2008) 445201.
- [48] SM. Ponder, JG. Darab, J. Bucher, D. Caulder, I. Craig and L. Davis, *Chem Mater*, **13** (200) 479.
- [49] E. K. Athanassiou, C. Mensing and W. J. Stark, *Sensors Actuators A*, **138** (2007) 120.
- [50] T Bigg and S Judd, Groundwater Quality: Natural and Enhanced Restoration of Groundwater Pollution (Proceedings of the Groundwater Quality 2001 Conference held at Sheffield. UK) 2002, 383.
- [51] T. Satapanajaru, C. Chompuchan, P. Suntornchot and P. Pengthamkeerati, *Desalination*, **266** (2011) 218.
- [52] Sh. Changa, K. Wang, Sh. Chao, T. Peng and L. Huang, *J of Hazard Mat*, **166** (2009) 1127.
- [53] P. Rachna and S. Sumathi, *J of Hazard Mat*, **137** (2006) 1729.
- [54] Y. Shih, Ch. Tso and L. Tung, *J. Environ. Eng. Manage*, **20** (2010) 137.
- [55] Ch. Sudipta, L. Seong-Rin and W. Seung, *Chem Eng J*, **160** (2010) 27.