کاربرد نانوکامپوزیت مغناطیسی Fe^0/γ-Fe_2O_3/Graphene در حذف آلایندگی متیل اورانژ

انصاری ، نرگس[۱] ؛ منتظری ، معصومه[۱] ؛ محمدنژاد ، معصومه[۲] ؛ فقهی ، فاضله[۱]

[۱] گروه فیزیک، دانشگاه الزهرا، تهران

[۲] گروه شیمی، دانشگاه الزهرا، تهران

چکیده

نانو کامپوزیت‌های گرافن مغناطیسی جاذب‌های خوبی برای حذف آلاینده‌ها از محلول های آبی محسوب می‌شوند. در این مقاله سنتز نانوکامپوزیت Fe^0/γ-Fe_2O_3/Graphene به روش الکتروشیمیایی انجام شد و برای تعیین ویژگی‌های آن از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) و مغناطیس سنج نمونه نوسانی (VSM) استفاده گردید. سایز ذرات سازنده‌ی نانوکامپوزیت ۲۰ نانومتر تخمین زده شد. این نانوکامپوزیت برای جذب متیل اورانژ از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفت و تاثیر پارامترهای pH ، زمان تماس و مقدار نانوکامپوزیت بر جذب مورد بررسی قرار گرفت. در pH برابر۲، زمان ۲ دقیقه و مقدار جاذب ۰.۰۱ گرم جذب متیل اورانژ به ۹۳ درصد رسید. این مطالعه نشان داد که نانو کامپوزیت سنتز شده دارای مزایایی از قبیل کارایی حذف بالا، زمان واکنش بسیار کوتاه و مقدار جاذب کم می‌باشد.

Application of magnetic nanocomposites Fe^0/γ-Fe_2O_3/Graphene for Methyl orange pollutant removal

Ansari, Narges[1]; Montazeri, Masoomeh[1]; Mohammadnejad; Masoumeh[2] ; Feghhi, Fazele [1]

[1] *Department of Physics, University of Alzahra, Tehran*
[2] *Department of Chemistry, University of Alzahra, Tehran*

Abstract

Magnetic Graphene nanocomposites has shown to be promising for water pollutant removal. In this paper, synthesis of Fe^0/γ-Fe_2O_3/Graphene samples via electrochemical technique and their characterization via x-ray diffraction (XRD) and vibrating sample magnetometer (VSM) are reported. Size of nano-particles of constituted elements evaluated to be about 20 nm. These samples were used to clean water based solution including Methyl orange pollutants as a function of solution PH, time of removal and material content. For pH=2, 2 minutes removal for 0.01 gram of materials, about 93% of Methyl orange was removed as a record. This study shows that the synthesized magnetic nanocomposite advances for high amount of pollutant cleaning in a short time by using small amount of materials.

PACS No. 75.00, 81.00

مقدمه

گرافن به عنوان یک ماده‌ی کربنی جدید به دلیل دارا بودن خواص منحصر به فردی مانند مساحت سطحی بالا، ساختار متخلخل، پایداری شیمیایی، رسانندگی الکتریکی و گرمایی[۲و۱] به یک گزینه‌ی مناسب برای ساخت نانوکامپوزیت ها تبدیل شده است [۳]. از سوی دیگر نانو ذرات مغناطیسی آهن به علت جداسازی آسان در کاربردهای مختلف از جمله پاک‌کنندگی آلودگی‌ها بسیار مورد توجه است[۴]. از ترکیب گرافن و نانوذرات آهن می‌توان نانوکامپوزیت هایی با ظرفیت جذب بالا و جداسازی آسان تولید نمود که می‌توان از آن‌ها در حذف آلاینده‌ها استفاده

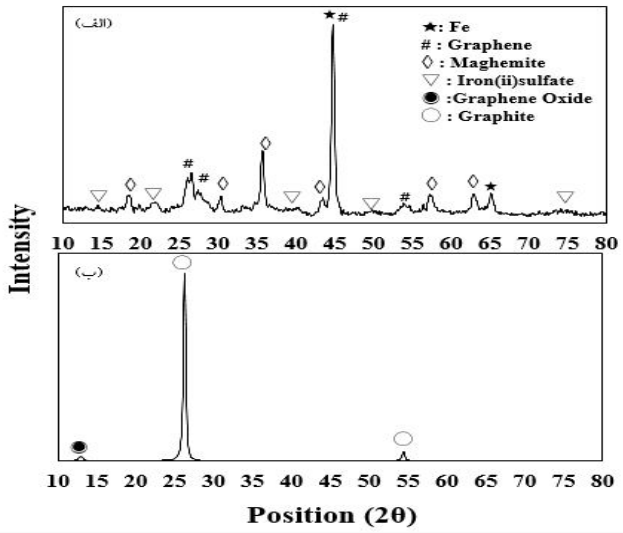
کرد [۵]. از مهم‌ترین آلودگی‌ها رنگ‌های موجود در فاضلاب‌های صنعتی هستند که با نفوذ به آب‌های سطحی و زیرزمینی باعث رنگی شدن منابع آبی شده و علاوه بر آن، سبب سرطان‌زایی و جهش ژنتیکی موجودات می‌شوند. یکی از این رنگ‌های مضر متیل اورانژ می‌باشد[۶].

در این مقاله، نانوکامپوزیت مغناطیسی گرافن و آهن $Fe^0/\gamma\text{-}Fe_2O_3/G$ به روش الکتروشیمیایی که روش آسان ، ارزان و سریعی می‌باشد، سنتز شده و با آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) تعیین ساختار شده و خواص مغناطیسی آن توسط نمونه سنج نوسانی (VSM) اندازه‌گیری شد. نانوکامپوزیت سنتز شده دارای جذب سطحی بالای متیل اورانژ می‌باشد که با بهینه‌سازی پارامترهای pH ،جرم جاذب و زمان تماس به بازده جذب به بیشینه ۹۳ درصد رسید.

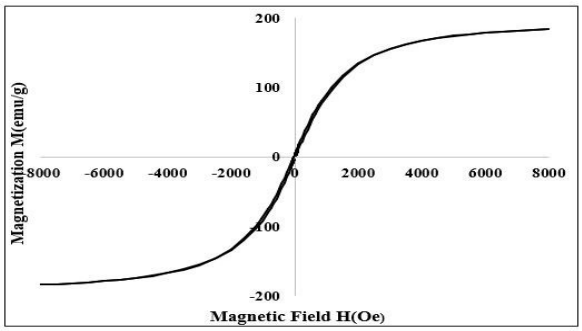
سنتز و مشخصه‌یابی نمونه

برای ساخت نمونه از روش الکتروشیمیایی با ولتاژ مستقیم ۱۰ ولت استفاده شده است که در آن محلول ۰.۱ مولار سولفات آهن ۷ آبه (Merck)و آب مقطر به عنوان الکترولیت، ویفرسیلیکونی لایه نشانی شده با پلاتین به عنوان آند و فویل گرافیت به عنوان کاتد در نظر گرفته شده است. واکنش در مدت زمان ۳ ساعت و در دمای اتاق انجام شده است. در پایان پودر مغناطیسی سیاه رنگ ته‌نشین شده، با آهنربا از محلول جدا شده و با آب مقطر شسته و روی هیتر با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک شده است. برای مشخصه‌یابی عناصر و فازهای تشکیل دهنده از نانو کامپوزیت ساخته شده و فویل گرافیت اولیه طیف XRD با دستگاه STOE-diffract meter STADI X-ray با فیلمان مس λ=1.54060°A گرفته شده که به ترتیب در شکل‌های ۱-الف و ۱-ب نشان داده شده است. با توجه به شکل ۱-الف مقدار قابل توجهی آهن خالص (Fe^0) در نمونه وجود دارد(2θ=44.8). پیک‌های اکسید آهن Fe_2O_3 در فاز فرومغناطیسی مگمایت در زاویه‌های 2θ=18,30,35,43,55,62 به وضوح دیده می‌شود. مقدار ناچیزی از نمک الکترولیت واکنش $FeSO_4$ نیز در نمونه مشاهده می‌شود. نکته‌ی قابل توجه پیک پهن در حوالی 2θ=26 است که دلالت بر وجود صفحات دو بعدی گرافن می‌کند [۷].

با آنالیز طیف XRD فویل گرافیت اولیه در شکل۱-ب حدود دو درصد اکسید گرافیت در زاویه‌ی 2θ=13 به عنوان ناخالصی در کاتد اولیه وجود داشته که در طول روند واکنش به گرافن تبدیل شده و در نمونه‌ی نهایی حضور ندارد و ۹۸ درصد گرافیت در زاویه‌های 2θ=27,55 مشاهده می‌شود. میانگین سایز ذرات سازنده در حدود 20nm می‌باشد که با کمک رابطه ی شرر تخمین زده شده است. با توجه به تحلیل مواد موجود ساخته شده، نانو کامپوزیت تهیه شده $Fe^0/\gamma\text{-}Fe_2O_3/G$ می‌باشد.



شکل۱ : الگوی پراش پرتوی ایکس. الف) نانوکامپوزیت سنتز شده، ب) فویل گرافیت.



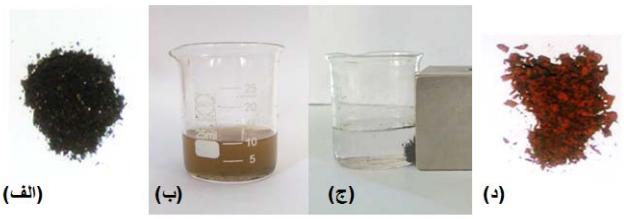
شکل۲ : منحنی پسماند مغناطیسی

بررسی خواص مغناطیسی نانوکامپوزیت $Fe^0/\gamma\text{-}Fe_2O_3/G$ با VSM صورت گرفته شده است. منحنی پسماند مغناطیسی نانوکامپوزیت (شکل۲)، طبیعت سوپرپارامغناطیس آن را نمایان می‌کند که مؤید نانو بودن ذرات سازنده ی کامپوزیت می‌باشد. مغناطش اشباع نانوکامپوزیت $184.5\ emu\ g^{-1}$ به دست آمده که بیانگر خاصیت مغناطیسی شدید در کامپوزیت ساخته شده است.

آزمایش‌های جذب

با استفاده از نانو کامپوزیت $Fe^0/\gamma\text{-}Fe_2O_3/G$، فرآیند حذف متیل اورانژ از محلول آبی آزمایش شده است. محلول اولیه‌ی متیل اورانژ با غلظت ۵×۱۰^{-۵} مولار تهیه و سپس مقادیر معینی از نانوکامپوزیت به عنوان جاذب به محلول متیل اورانژ با pHهای مشخص اضافه شد. pH محلول، زمان تماس و جرم جاذب به عنوان عوامل موثر بر فرایند جذب برای بررسی شرایط بهینه آزمایش گردید. برای کنترل pH از محلول ۰.۱ مولار HCL و ۰.۱مولار NaOH استفاده شد و محلول با التراسونیک هم زده شد. در نهایت جاذب مغناطیسی توسط آهن ربای قوی (۱.۴ T) از محلول جدا شد و غلظت متیل اورانژ جذب شده توسط دستگاه طیف سنج UV اندازه گیری شد. مدل دستگاه های pH متر top meter 8650 Laboratory bench و التراسونیک elf digital ultrasonic cleaner 170 W و دستگاه UV، Perkin-Elmer 45 lamb da UV spectrophotometer می‌باشد.

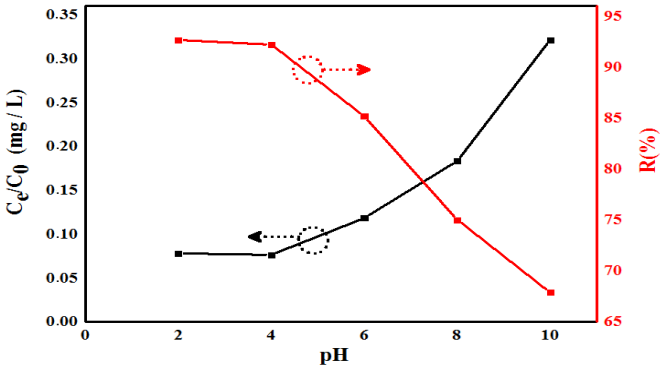
در شکل ۳ روند جذب متیل اورانژ نشان داده شده است و تغییر رنگ نانوکامپوزیت از سیاه به نارنجی نشان دهنده‌ی جذب سطحی آلاینده روی جاذب می‌باشد. برای محاسبه‌ی بازده‌ی جذب نانوکامپوزیت مغناطیسی، R، از رابطه $R(\%)=(1-\times100$ $C_e/C_0)$استفاده شده است که در آن C_0 غلظت اولیه و C_e غلظت تعادلی متیل اورانژ می‌باشد.



شکل۳ : روند جذب متیل اورانژ و جداسازی نانوکامپوزیت الف) نانو کامپوزیت سنتز شده قبل از جذب متیل اورانژ، ب) محلول التراسونیک شده، ج) جداسازی توسط آهنربا، د) نانو کامپوزیت بعد از جذب متیل اورانژ.

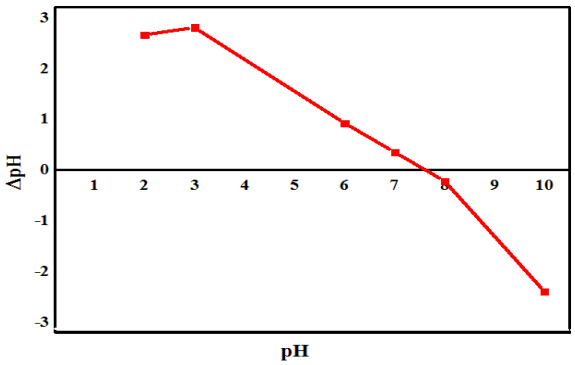
نتایج و بحث

به منظور بررسی اثر pH برای کنترل جذب، پنج نمونه‌ی ۱۰ میلی‌لیتری از محلول متیل اورانژ با غلظت ۵×۱۰^{-۵} مولار را در pHهای ۸،۶،۴،۲و۱۰ تهیه کرده و ۰.۰۱ گرم جاذب به آن‌ها اضافه می‌شود و به مدت ۳ دقیقه در التراسونیک هم زده و سپس جاذب توسط آهنربا جدا شد و درصد جذب محلول تعین گردید. با توجه به شکل ۳، بیشینه‌ی جذب در pH برابر ۲ می‌باشد. میزان حذف متیل اورانژ با تغییر pH از ۱۰ به ۲ ، از ۶۷ به ۹۳ درصد می‌رسد.



شکل۳ : تاثیر pH بر جذب متیل اورانژ، زمان تماس ۳دقیقه، غلظت اولیه ۵×۱۰^{-۵} مولار و جرم جاذب ۰.۰۱ گرم می‌باشد.

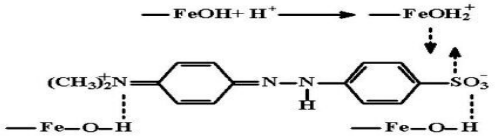
با توجه به این‌که بهینه جذب در pH برابر با ۲ می‌باشد یعنی نانوکامپوزیت در محیط اسیدی بهترین جذب را داشته است که برای یافتن دلیل آن بار سطحی نانوکامپوزیت در pHهای مختلف مورد آزمایش قرار گرفته که این خاصیت در شکل ۴ نشان داده شده است که در pH برابر با ۷.۶ نانوکامپوزیت خنثی بوده و در pH های بالاتر از آن بار سطحی منفی و در pH پایین تر یعنی محیط اسیدی، بار سطحی مثبت است.



شکل۴ : نمودار سنجش pH_{pzc} نانوکامپوزیت در pHهای مختلف

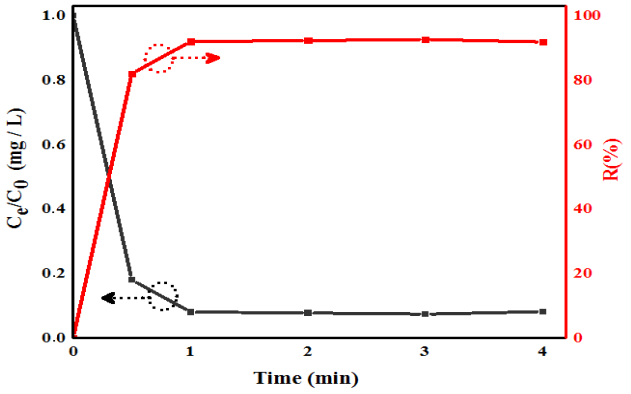
از سوی دیگر متیل اورانژ یک رنگ آنیونی در آب است و ساختار آن در محیط اسیدی در شکل ۵ نشان داده شده است [۸]. در pH های پایین، بار سطحی متیل اورانژ منفی بوده و جاذبه‌ی

الکترواستاتیکی بین نانوکامپوزیت و متیل اورانژ باعث جذب بالای متیل اورانژ می‌شود.



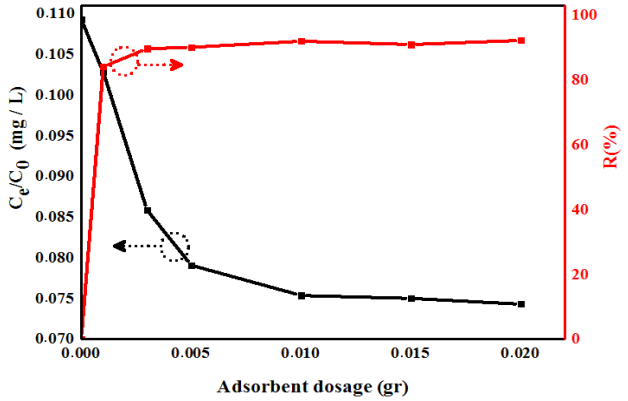
شکل۵ : ساختار متیل اورانژ در محیط با pHاسیدی

از سوی دیگر، مدت زمان تماس نانو کامپوزیت با محلول متیل اورانژ به شدت بر حذف رنگ موثر است که این اثر در شکل ۶ نشان داده شده است، این زمان بسیار کوتاه بوده به طوری که میزان حذف در بازه زمانی صفر تا ۲ دقیقه به ۹۳ درصد می رسد و پس از آن تقریبا ثابت می شود بنابراین زمان بهینه ۲ دقیقه لحاظ شده است که کوتاه بودن زمان جذب یکی از مزیت های بزرگ این نانوکامپوزیت به شمار می رود.



شکل۶ : تاثیر زمان بر جذب متیل اورانژ، pH محلول ۲، غلظت اولیه ۵×۱۰^{-۵} مولار و جرم جاذب ۰.۰۱ گرم می‌باشد.

برای تعیین جرم بهینه، مقدار جاذب در گستره ۰.۰۰۱تا۰.۰۴ گرم برای ۱۰میلی لیتر از محلول ۵×۱۰^{-۵} مولار مورد بررسی قرار گرفت که در شکل ۷ این اثر مشاهده می شود. با افزایش جرم از ۰.۰۰۱ گرم به ۰.۰۱ گرم در مدت ۳ دقیقه و pH برابر ۲ میزان حذف رنگ متیل اورانژ به ۹۳ درصد می رسد و پس از آن میزان جذب تقریبا ثابت می ماند.



شکل۷ : تاثیر جرم جاذب بر جذب متیل اورانژ، pH محلول ۲، غلظت اولیه ۵×۱۰^{-۵} مولار و زمان همزدن ۳ دقیقه می‌باشد.

نتیجه گیری

در این پژوهش به کمک نانوکامپوزیت مغناطیسی گرافن و آهن $Fe^0/\gamma\text{-}Fe_2O_3/G$ که با روش ساده و کم هزینه‌ی الکتروشیمیایی تهیه شده است، توانستیم متیل اورانژ را در مدت زمان بسیار کوتاه و مقدار جاذب بسیار کم با بازده خیلی خوبی از محلول آبی حذف کنیم. پارامترهای مهم بر روی جذب آزمایش شد و در شرایط بهینه، pH محلول ۲، زمان تماس ۲ دقیقه و جرم جاذب ۰.۰۱ گرم مقدار جذب به ۹۳ درصد رسید که کم بودن ماده جاذب و زمان جذب برای رسیدن به جذب بالا از ویژگی های منحصر به فرد این نانوکامپوزیت می باشد.

مرجع‌ها

[1] Y. Jun, et al. "Rapid microwave-assisted synthesis of graphene nanosheet/Co_3O_4 composite for supercapacitors." *Electrochimica Acta* **55**, NO.23 (2010) 6973-6978.

[۲] Z, Yanwu, et al. "Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications." *Advanced materials* **22**, NO.35 (2010) 3906-3924.

[3] T. Jiri, et al. "Iron-oxide-supported nanocarbon in lithium-ion batteries, medical, catalytic, and environmental applications." *ACS nano* **8**, NO.8 (2014) 7571-7612.

[4] A. Meidanch and O. Akhavan. "Superparamagnetic zinc ferrite spinel–graphene nanostructures for fast wastewater purification." *Carbon* **69** (2014) 230-238.

[5] C. Shan, et al. "Rapid degradation of dyes in water by magnetic Fe 0/Fe 3 O 4/graphene composites." *Journal of Environmental Sciences* **44** (2016) 148-157.

[6] S. Hongmei, L. Cao, and L. Lu. "Magnetite/reduced graphene oxide nanocomposites: one step solvothermal synthesis and use as a novel platform for removal of dye pollutants." *Nano Research* **4**, NO.6 (2011) 550-562.

[7] K. Hyun-Kyung, et al. "Dual coexisting interconnected graphene nanostructures for high performance supercapacitor applications." *Energy & Environmental Science* **9** (2016) 2249-2256.

[8] S. Asuha, et al. "Adsorptive removal of methyl orange using mesoporous maghemite." *Journal of Porous Materials* **18**, NO.5 (2011) 581-587.