

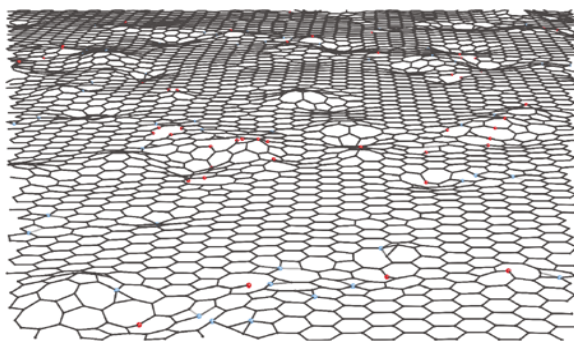
اصلاح شیمیایی سطح گرافن اکسید توسط آمینو اسید لیزین و بررسی بکار گیری آن در حذف آلاینده متیلن بلو

حسن نمازی^{۱*}، افسانه همتی، حامدهاشمی^۲، رضاشیخ حسن آباد^۳.

آزمایشگاه دندریمر و نانو پلیمرهای طبیعی، گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، ایران

چکیده: صفحات گرافن اکسید براساس گروههای عاملی موجود در سطح آن نظیر اپوکسی و کربوکسیلیک اسید با آمینو اسید آلیفاتیک (لیزین) از طریق واکنش های نوکلوفیلی هسته دوستی و واکنش های تراکمی، عامل دار شده و هیبرید سنتز شده توسط پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی عبوری، طیف سنجی ماورای سرخ و اسپکتروسکوپی ماورای بنفش مورد ارزیابی و تایید قرار گرفت. نتایج نشان داد که کامپوزیت حاصله در ۱۰ دقیقه اول ۵۳٪ و گرافن اکسید در بازه زمانی مشابه ۲۱٪ از آلاینده متیلن بلو را حذف کردند که نشان دهنده افزایش توانایی گرافن اکسید اصلاح شده در جذب آلاینده می باشد.

واژه های کلیدی: اصلاح شیمیایی، گرافن اکسید، آمینو اسید، متیلن بلو



شکل-۱ ساختار اتمی صفحه گرافن.

گرافن وضعیت خود را از یک ماده‌ی ناشناخته به یک ستاره پرفروغ در زمینه‌های مختلف علم و فناوری تغییر داده است. این به دلیل خصوصیات استثنایی گرافن شامل چگالی بالای جریان، حمل و نقل بالستیک، بی‌اثر بودن شیمیایی، هدایت حرارتی بالا، عبور نوری و آب‌گریزی فوق‌العاده در مقیاس نانو است.

مقدمه

گرافن ورقه‌ای دو بعدی از اتم‌های کربن در یک پیکربندی شش ضلعی (لانه زنبوری) است که در آن اتم‌های کربن با هیبرید SP^2 به هم متصل شده‌اند [۱-۳]. صفحات گرافن از در کنار هم قرار گرفتن اتم‌های کربن تشکیل می‌شوند (شکل ۱). البته این ایده آل‌ترین حالت یک صفحه‌ی گرافن است. در برخی مواقع، شکل این صفحه به گونه‌ای تغییر می‌کند که در آن پنج ضلعی‌ها و هفت ضلعی‌هایی نیز ایجاد می‌شود. طول پیوند کربن-کربن در گرافن در حدود ۰/۱۴۲ نانومتر است [۴ و ۵]. گرافن تک لایه ساختار زیر بنایی برای ایجاد ساختارهای کربنی می‌باشد که اگر بر روی هم قرار بگیرند توده سه بعدی گرافیت را تشکیل می‌دهند. بر هم کنش بین این صفحات از نوع واندروالسی با فاصله‌ی بین صفحه‌ای ۰/۳۳۵ نانومتر می‌باشد.

بخش تجربی

نحوه سنتز گرافن اکسید از گرافیت

یک گرم گرافیت را به ۵۰ میلی لیتر H_2SO_4 ۹۸٪ و ۰/۵ گرم $NaNO_3$ اضافه کرده و به مدت یک شبانه روز در دمای ۵ درجه سانتیگراد همزده می شود. سپس دوباره دما را زیر ۵ درجه رسانده و هر ۱۰ دقیقه، ۲ گرم $KMNO_4$ اضافه کرده (در مجموع ۶ گرم $KMNO_4$ اضافه می کنیم) تا رنگ سبز لجنی تیره مشاهده شود. بعد از ۱۰-۲۰ دقیقه، محلول حالت ویسکوز به خود گرفته و دوباره بعد از ۲۴ ساعت ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه نموده (مشاهده رنگ قهوه‌ای تیره). بعد از ۱ ساعت ۳۰ میلی لیتر H_2O_2 افزوده و رنگ زرد کثیف مشاهده می شود.

برای جلوگیری از افزایش دمای محلول اضافه شدن آب به محلول به صورت مقطعی بوده و بعد از یک ساعت ۵۵ میلی لیتر آب مقطر اضافه کرده و بعد از ۲۴ ساعت ۱۳ میلی لیتر محلول HCl به ۱۵۰ میلی لیتر آب افزوده و آنرا سانتیفریژ کرده و رسوب جامد حاصله را بعد از سانتیفریژ که دارای pH فوق العاده اسیدی بوده و با شستشو با آب pH آن را خنثی می کنیم.

افزایش آمینو اسید لیزین بر گرافن اکسید (GO-L)

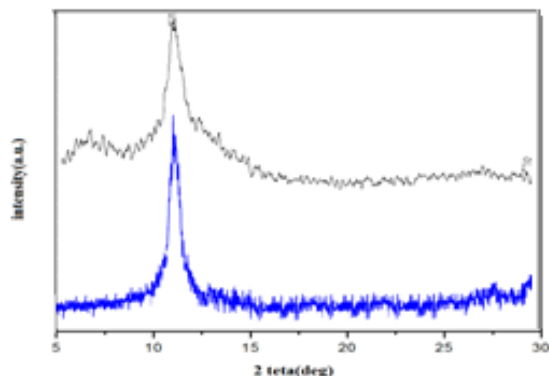
۰/۲ گرم از آمینو اسید به ۲۰ میلی لیتر از محلول گرافن اکسید که با غلظت ۰/۵ میلی گرم بر میلی لیتر تهیه شده است اضافه می - شود در ظرف واکنش محکم بسته شده و در دمای اتاق به مدت ۷۲ ساعت هم زده می شود، سپس محصول جامد سیاه رنگ توسط سانتیفریژ با قدرت $4000rpm$ جدا شده و توسط ۲۰ میلی لیتر محلول سدیم هیدروکسید با غلظت ۰/۱ مولار شسته می شود تا آمینو اسیدهای اضافی واکنش نداده جدا شود، سپس محلول را با سانتیفریژ در قدرت $4000rpm$ جداسازی کرده تا مخلوط خمیری سیاه رنگ حاصل شده این مخلوط توسط آب و اتانول شستشو می دهیم تا pH خنثی شود برای معلق کردن این ترکیب از محلول سدیم هیدروکسید با غلظت ۰/۱ مول بر لیتر که دارای pH ۱۰ می باشد و یا از DMF استفاده می شود.

گرافن دارای بیشترین سرعت انتقال الکترون در حدود یک میلیون اهم بر سانتیمتر است و علاوه بر این خواص مکانیکی، نوری، حرارتی و الکتروشیمیایی یکتایی دارد [۶ و ۷]. برای گرافن، یک چالش مهم، سنتز و تولید گرافن خالص با کیفیت و در مقیاس بالا می باشد [۷]. با در نظر گرفتن توجه دانشمندان به گرافن و امید به کاربردهای مختلف آن در آینده ی نزدیک، تلاش های تحقیقاتی زیادی به روش های تولید، درک ساختار و خواص گرافن اختصاص داده شده. دسترسی به آب سالم از نیازهای اساسی هر جامعه می باشد، در سال های اخیر آلودگی آب به مواد سمی همچون فلزات سنگین به نگرانی روز افزونی در جوامع بشری تبدیل شده است. حضور فلزات سنگین بیش از استانداردهای تعریف شده در محیط باعث بروز مشکلات و عوارض زیست محیطی برای ساکنان آن محل و اکوسیستم می - گردد. صنایع عمده ترین منابع آلاینده مربوط به فلزات سنگین هستند. صنایعی از قبیل آبکاری، باتری سازی و تولید قطعات الکترونیک از مهمترین آنها می باشند [۸]. به طور کلی فلزات سنگین دسته ای از فلزات هستند که چگالی سطحی آنها بیش از $5 mg/mL$ باشد که از جمله آنها می توانیم به سرب، روی، کادمیوم، جیوه و نیکل اشاره نماییم. روش های مختلفی برای حذف فلزات سنگین و خارج نمودن آنها از محیط از جمله پساب های صنعتی وجود دارد، از جمله این روشها می توان به روش های ترسیب، انعقاد، لخته سازی، سل های الکتروشیمیایی، تبادل یونی، استخراج با حلال، اسمز معکوس، جذب سطحی و روش های بیولوژیکی اشاره کرد. در این میان، روش جذب سطحی به عنوان روش ارزان و سبز مورد توجه و گسترش روز افزون قرار گرفته است [۹ و ۱۰].

نتایج و بحث

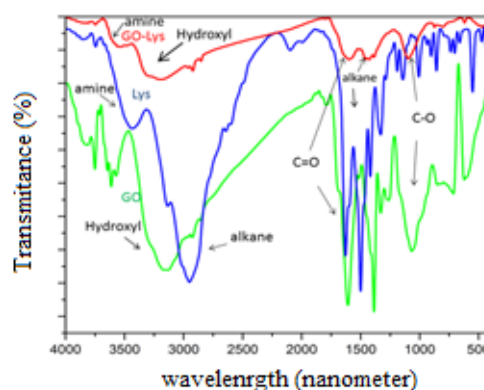
شناسایی گرافن اکسید

گرافن اکسید تهیه شده با استفاده از طیف *IR* شناسایی شد بررسی طیف *IR* گرافن اکسید در شکل ۲ (نمودار سبز رنگ) نشان می‌دهد که با انجام فرایند اکسایش ارتعاش پیوندهای کربن-اکسیژن شامل گروه‌های هیدروکسیل، اپوکسی، کربونیل و کربوکسیل به ترتیب در نواحی ۳۱۳۱، ۱۲۶۰، ۱۷۹۰ و ۱۶۰۸ cm^{-1} ظاهر شده است.

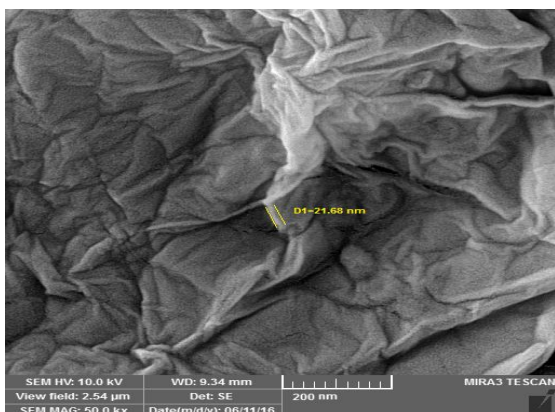


شکل ۳- طیف پراش اشعه ایکس گرافن اکسید (رنگ آبی)، هیبرید (رنگ مشکی)

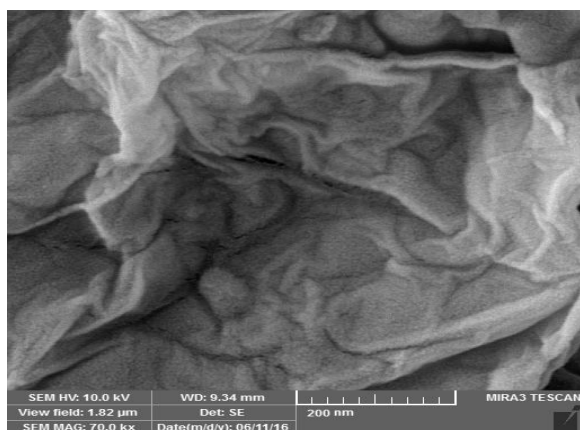
نتایج حاصل از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی را برای نمونه نانو گرافن اکسید شده و کامپوزیت حاصله را نشان می‌دهد. تشکیل نانو صفحات در اندازه ۲۰۰ nm به خوبی قابل ملاحظه است و دارای ضخامت تقریب ۴۷ نانومتر می‌باشد.



شکل ۲- طیف مادون سوخ لیزین (رنگ آبی)، گرافن اکسید (رنگ سبز) گرافن اکسید، هیبرید (رنگ قرمز)



شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گرافن اکسید با ضخامت ۲۱.۶۸ نانومتر.



شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی هیبرید گرافن اکسید

در طیف *IR* لیزین (نمودار آبی رنگ) به ترتیب پیک‌هایی که در نواحی ۳۴۳۰، ۲۸۵۶، ۱۶۲۹ cm^{-1} نشان دهنده گروه‌های عاملی آمینی، هیدروکسیل و کربونیل می‌باشد. همچنین ظاهر شدن پیک در نواحی ۳۵۲۸، ۳۱۸۹، ۱۶۰۰ cm^{-1} در طیف *IR* کامپوزیت حاصله (نمودار قرمز رنگ) نشان دهنده گروه‌های آمیدی سنتز شده می‌باشد و اتصال گروه لیزین به گرافن اکسید را تأیید می‌نماید.

در الگوی پراش پرتو ایکس این ترکیب یک پیک با شدت بالا مربوط به گرافن اکسید در ناحیه $2\theta = 11/46$ می‌باشد که حاکی از موفقیت آمیز بودن سنتز گرافن اکسید می‌باشد. مقایسه طیف *XRD* گرافن اکسید (مشکی) و گرافن اکسید اصلاح شده (آبی) هیچ گونه تغییری در مورفولوژی و شبکه کریستالی آن به وجود نیامده است.

[2] Katsnelson M., *Graphene: carbon in two dimensions, Mater. Today.*, 10: 20–27 (2007).

[3] Rao C. N. R., Biswas K., Subrahmanyam K. S., Govindaraj, A., *Graphene, the new nanocarbon, J. Mater. Chem.*, 19: 2457–2469 (2009).

[4] Wikipedia®, *Graphene*
<http://en.wikipedia.org/wiki/Graphene>.

[5] Heyrovská R., *Atomic Structures of Graphene, Benzene and Methane with Bond Lengths as Sums of the Single, Double and Resonance Bond Radii of Carbon*, (2008).

[6] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A., *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, Science*, 306: 666–669 (2004).

[7] Chen D., Tang L., Li J., *Graphene-Based Materials in Electrochemistry, Chemical Society Review*, 39: 3157–3180 (2010).

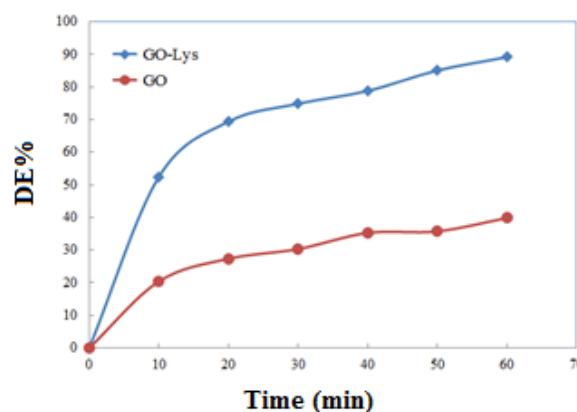
[8] Shahmohammadi H. Z., Moazed H., Jafarzadeh H. N., Haghghat Jou P., *Removal of low concentrations of cadmium from water using improved rice husk, Water and Wastewater.*, 19:27-33 (2008).

[9] Malkoc E., Nuhoglu Y., *Investigations of nickel (II) removal from aqueous solutions using tea factory waste, J Hazard Mater.*, 127:120-8 (2005).

[10] Sheshmani S., Arab F. M., Amini R., *Iron (iii) hydroxide/graphene oxide nano composite and investigation of lead adsorption, Quarterly Journal of Applied Researches in Chemistry (JARC).*, 6:17-23 (2013).

در تصویر SEM مربوط به هیبرید سنتز شده (شکل ۵) مشاهده می‌شود که تغییر خاصی در مورفولوژی صفحات گرافن اصلاح شده دیده نمی‌شود.

برای بررسی توانایی حذف گرافن اکسید اصلاح شده در مقایسه با گرافن اکسید، غلظت مشخص ۱۵ ppm از آلاینده محیط زیست متیلن بلو در حضور ۰/۰۰۵ گرم از گرافن اکسید و گرافن اکسید اصلاح شده در توالی زمانی یکسان (۱۰ دقیقه) مورد ارزیابی و نمونه‌برداری قرار گرفت، نتایج نشان دهنده توانایی بهتر گرافن اکسید اصلاح شده در قیاس با گرافن اکسید می‌باشد.



شکل ۵- بررسی میزان حذف متیلن بلو توسط نانو هیبرید گرافن اکسید

نتیجه گیری

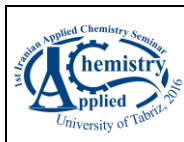
در این مقاله به بررسی جذب متیلن بلو روی نانو صفحات گرافن اکسید اصلاح شده پرداخته شد. نتایج آزمایش‌ها نشان دهنده‌ی توان بالای این هیبرید برای جذب متیلن بلو می‌باشد بیشترین میزان جذب در pH ۶ با دوز جاذب ۰/۰۵ گرم بر ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۵۰ ppm متیلن بلو می‌باشد در زمان تماس ۱ ساعت بدست آمد که در این شرایط ۹۶ درصد حذف متیلن بلو را شاهد بودیم.

تقدیر و تشکر

از دانشگاه تبریز برای حمایت های مالی انجام شده سپاسگزاریم.

منابع

[1] Geim A. K., *Graphene: Status and Prospects, Science.*, 324: 1530–1534 (2009).



Chemical modification of Graphene oxide surface by Lysine and its application as a dye remover

Afsaneh Hemmati, Hassan Namazi^{a*}, Hamed Hashemi^b, Reza Sheikh Hassan Abad^b

Laboratory of Dendrimers and Nano-Biopolymers, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran

Abstract:

Graphene oxide (GO) surface functionalized by aliphatic amino acid (lysine) via the nucleophilic substitution and condensation reactions through the epoxy and carboxylic acid functional group presented on GO surface, and it has been characterized by X-Ray Powder Diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), Ultraviolet-Visible spectroscopy (UV-Vis) Scanning Electron Microscope (SEM). The results indicates that the synthesised composites remove 53% of the pollutant in the first 10 minutes, while GO remove 21% of the pollutant at the same time, approving the high absorbance capacity of the modified GO.

Keywords: *chemical modification; graphene oxide; Lysine; methylene blue.*

**Corresponding author: namazi@tabrizu.ac.ir*