



## سنتر کامپوزیت اکسید گرافن / پلی دوپامین به منظور پوشش دهی روی بستر رسی به منظور جذب رنگ متیلن بلو

مرضیه فتوحی بافقی، سعید رستگاری، هاجر قنبری، حسین سرپولکی

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران



نویسنده اول:

مهندس مرضیه فتوحی بافقی

نویسنده مسئول:

دکتر هاجر قنبری

دانشکده مهندسی مواد و

متالورژی، دانشگاه علم و صنعت

ایران

hajjar\_ghanbati@just.ac.ir

نوع مقاله: پژوهشی

صفحه‌های: ۵۸ تا ۶۸

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۳۳۵۱

شاپا الکترونیکی: ۲۷۸۳-۳۰۹۷

زبان نشریه: فارسی

دسترس پذیر در نشانی:

www.JICERS.ir

تاریخ دریافت:

۱۴۰۰/۱۰/۸

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۱/۰۱/۲۷

DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.0.11.0

**چکیده:** وجود آلاینده‌ها در آب بدون شک تهدیدی بزرگ برای محیط زیست و سلامت انسان است. در پژوهش‌های اخیر، پتانسیل بالقوه مواد دوبعدی از جمله اکسید گرافن و کامپوزیت‌های آن برای جذب آلاینده‌های آبی بررسی شده است. هدف از این پروژه، ساخت فیلتر رسی پوشش داده شده با کامپوزیت اکسید گرافن / پلی دوپامین برای جذب رنگ متیلن بلو است. در راستای رسیدن به این هدف، سنتر کامپوزیت اکسید گرافن از روش هامرز اصلاح شده و کامپوزیت اکسید گرافن / پلی دوپامین از طریق خود پلیمریزاسیون دوپامین در حضور اکسید گرافن در محلول آبی صورت گرفت و برای پوشش دهی بستر سرامیکی از روش غوطه‌وری استفاده شد. بررسی فازی محصولات به دست آمده در هر مرحله به کمک آنالیز پراش پرتوی ایکس، بررسی اکسیداسیون محصولات و شناسایی پیوندها در اکسید گرافن و کامپوزیت‌های سنتز شده با استفاده از طیف‌سنجی فوری مادون قرمز و طیف‌سنجی رامان انجام شد و ریخت ذرات با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی مورد مطالعه قرار گرفت. در انتها، بررسی میزان تخریب آلایندگی متیلن بلو با استفاده از آنالیز طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش انجام شد. بررسی آنالیزها نشان داد که اکسید گرافن و کامپوزیت‌های اکسید گرافن / پلی دوپامین سنتز شده‌اند. تمامی نمونه‌ها از قدرت جذب بالایی در جذب آلایندگی متیلن بلو برخوردار هستند و با افزودن اکسید گرافن به پلی دوپامین، میزان جذب به دلیل افزایش گروه‌های حاوی اکسیژن، از ۶۳٪ به ۹۹٪ افزایش یافت. با توجه به تصاویر مقطعی میکروسکوپ الکترونی روبشی، پوشش GO اعمال شده از بستر جدا شده است و با افزودن PDA به اکسید گرافن، پایداری پوشش روی بستر رسی بهبود داده شد. با استفاده از این پوشش کامپوزیتی روی بستر رسی ارزان قیمت، کارایی بدنه در ۴۰ دقیقه اول جذب رنگ آلی از ۲۰٪ به ۸۲٪ افزایش یافت و بازدهی جذب رنگدانه‌ی متیلن بلو ۹۹/۵٪ شد. با ۳۶٪ افزایش قیمت، می‌توان کارایی بدنه را تا ۶۲٪ افزایش داد.

**کلمات کلیدی:** اکسید گرافن، روش هامرز اصلاح شده، پلی دوپامین، کامپوزیت اکسید گرافن / پلی دوپامین، متیلن بلو.

### ۱- مقدمه

امروزه تقاضای جهان به آب سالم بیش از هر زمان دیگری است. عدم دسترسی به آب آشامیدنی سالم برای بسیاری از مردم کشورهای در حال توسعه یک چالش بزرگ محسوب می‌شود. آلودگی شدید محیط زیست، ناشی از صنعتی شدن و رشد جمعیت در سراسر جهان منجر به کمبود آب شده است. افزایش بی‌سابقه‌ی پساب‌های صنعتی و دفع یون‌های فلزات سنگین و رنگ‌های آلی که بدون هیچ فرآیند جداسازی در محیط رها می‌شوند، به یک نگرانی جهانی تبدیل شده است [۱، ۲]. ورود پساب‌های صنعتی و تسریع در تخلیه فاضلاب‌ها و مواد شیمیایی سمی در آب‌های سطحی باعث ورود آلودگی‌های مختلفی مانند ترکیبات آلی، ویروس‌ها، باکتری‌ها، پاتوژن‌ها و فلزات سنگین می‌شوند [۳]. در چند دهه گذشته، برای از بین بردن تأثیرات منفی فلزات سنگین و ترکیبات آلی، فناوری جداسازی مبتنی بر غشاء به دلیل مزایایی مانند مصرف انرژی کم، راندمان بالا، پایداری طولانی مدت، عدم استفاده از مواد شیمیایی خطرناک، بهره‌برداری آسان و سازگاری با محیط زیست



در زمینه‌های جداسازی مورد استقبال گسترده قرار گرفته‌اند [۴]. غشاها معمولاً از نوع آلی، سرامیکی یا کامپوزیتی هستند. غشاهای سرامیکی، دارای ویژگی‌های حرارتی و مکانیکی عالی هستند، اگرچه این غشاها در فشارهای بالا شکننده‌اند و روش‌های ساخت آن‌ها با تخلخل‌های مناسب، پیچیده، زمان‌بر و پرهزینه است [۵]. در حال حاضر، غشاهای پلیمری به دلیل مزایای استفاده از انرژی پایین، ساخت آسان و هزینه تولید به صرفه، بر کل بازار غشاهای صنعتی حاکم هستند. با این وجود، نمی‌توان از محدودیت‌های غشاهای پلیمری برای بیش‌تر کاربردها چشم‌پوشی کرد؛ زیرا این نوع غشاها مقاومت کمی در برابر کلر، اسیدهای قوی، درجه حرارت بالا و حلال‌های آلی دارند و تحت شرایط فشار بالا، تخلخل‌های ایجاد شده در آن‌ها بسته می‌شوند. غشاهای پلیمری، آب‌گریز هستند که سبب می‌شود آلاینده‌های آلی و محلول‌های موجود در منافذ روی سطح غشا رسوب کنند که این امر باعث کاهش شار و نفوذپذیری آب می‌شود [۶]. در مقایسه با غشاهای سرامیکی و پلیمری، اخیراً دسته جدیدی از غشاها، مبتنی بر گرافن و مشتقات آن معرفی شده است. اکسیدگرافن، مشتق دوبرعی گرافن اکسیژن‌دار شده، حاوی گروه‌های هیدروکسیل، اپوکسی، کربونیل و کربوکسیل است. از جمله ویژگی‌های این ماده، آب‌دوستی، نفوذپذیری بالای آب، مقاومت در برابر اسیدهای قوی، سطح ویژه زیاد، پایداری شیمیایی، مقاومت به رشد میکروب، مقاومت حرارتی عالی، مدول یانگ و استحکام کششی بالا است که باعث می‌شود ترکیب نویدبخش برای تصفیه آب باشد [۷، ۸].

روش‌های مختلفی برای سنتز گرافن و مشتقات آن وجود دارد که می‌توان از آن جمله به لایه‌برداری مکانیکی، لایه‌برداری شیمیایی، لایه برداری الکتروشیمی و ... اشاره کرد که هر کدام با توجه به راندمان، مزایا و معایب برای کاربردهای مختلف استفاده می‌شوند [۹]. حذف ترکیبات آلی و یون‌های فلزی به گروه‌های موجود در سطح غشا و همچنین به خصوصیات فیزیکی و شیمیایی یون‌های فلزی در آب بستگی دارد. با این حال، اکسیدگرافن<sup>۱</sup> (GO) به دلیل خاصیت آب‌دوستی، وجود گروه‌های حاوی اتم‌های اکسیژن، سطح ویژه بالا، ظرفیت جذب و پایداری حرارتی، اغلب در حذف ترکیبات آلی و یون‌های فلزی استفاده می‌شود [۱۰]. اگرچه جداسازی غشاهای حاوی اکسیدگرافن، یک فرآیند مؤثر و بالقوه در تصفیه آب را نشان می‌دهد، اما غشاهای گرافنی، مستعد تورم و حل شدن در آب هستند و هنگام غوطه‌وری، تغییر شکل می‌دهند و ناپایدار می‌شوند. این تغییر شکل به مولکول‌ها و فلزات سمی کوچک‌تر اجازه می‌دهد تا در منافذ فیلتر، جریان پیدا کنند و عملاً عملکرد گرافن، مختل شود [۱۱]. غشاهای اکسیدگرافن باید در فرآیندهای جداسازی توسط یک بستر پشتیبانی شوند تا در برابر فشار زیاد و ناپایداری در آب مقاومت کنند [۱۲]. همچنین با ایجاد پل‌های مولکولی زنجیره‌ای، بین لایه‌های اکسید گرافن، پیوند کووالانسی ایجاد می‌کنند که سبب افزایش پایداری پوشش اکسید گرافنی روی بستر و مقاومت آن در برابر فشار آب ورودی می‌شود [۱۳]. پلی‌دوپامین، قادر به جداسازی بهینه بسیاری از ترکیبات موجود در محلول‌های آبی است. از آنجا که پلیمر PDA می‌تواند تقریباً به کلیه ترکیبات از طریق برهم‌کنش‌های کووالانسی، غیر کووالانسی از جمله پیوندهای هیدروژنی، نیروهای واندروالسی و پیوندهای  $\pi-\pi$  بچسبد؛ وجود گروه‌های عاملی فراوان در ساختار PDA، این ماده را به یک گزینه امیدوارکننده برای جذب آلاینده‌های سمی از فاضلاب تبدیل کرده است [۱۴، ۱۵]. در سال‌های اخیر، کامپوزیت اکسید گرافن / پلی‌دوپامین به دلیل ویژگی‌های فوق‌العاده در زمینه‌های مختلف از جمله انرژی، کاتالیزگر و محیط زیست، کاربردهای بی‌نظیری از خود نشان داده است [۱۵]. غشاهای کامپوزیتی اکسید گرافن / PDA به دلیل قابلیت ذخیره‌سازی مواد درون لایه‌ها در جداسازی به کار گرفته شده‌اند. یکی از چالش‌های موجود برای تجاری‌سازی این نوع غشاها، تولید در مقیاس بالا است. بنابراین برای کاهش هزینه ساخت این نوع فیلترها، مقدار کمی کامپوزیت اکسید گرافن / PDA روی یک بستر از جمله بستر سرامیکی پوشش داده می‌شود. روش‌های مختلفی برای پوشش لایه‌های کامپوزیتی روی بستر وجود دارد؛ از جمله فیلتراسیون خلاء، پوشش‌دهی چرخشی، مونتاژ به کمک فشار، پوشش‌دهی غوطه‌وری و ... که در بین روش‌ها فرآیند غوطه‌وری یکی از رایج‌ترین روش‌های مورد استفاده است [۱۶].

هدف از این طرح، ساخت فیلتر رسی پوشش داده شده به روش غوطه‌وری با کامپوزیت اکسید گرافن / پلیمر به منظور استفاده به عنوان غشا در تصفیه آب است. برای ساخت اکسید گرافن از روش اصلاح شده هامرز، استفاده و برای ایجاد زنجیره‌های مولکولی بین لایه‌های اکسید گرافن، پلیمر پلی‌دوپامین سنتز شده است. پل‌های مولکولی زنجیره‌ای، بین لایه‌های اکسید گرافن، پیوند کووالانسی ایجاد می‌کنند که سبب افزایش پایداری پوشش اکسید گرافنی روی بستر و مقاومت آن در برابر فشار آب ورودی می‌شود. برای ساخت این غشا از درصد وزنی پایین کامپوزیت استفاده شده است و هزینه ساخت غشاء، بیش‌تر تحت تاثیر بستر سرامیکی است تا لایه کامپوزیتی

<sup>1</sup>Graphene oxide (GO)

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- مواد مورد استفاده و دستگاه‌های سنتز و فرآوری

در این پژوهش از گرافیت صنعتی با اندازه ذرات ۳۲۵ میکرون، اسید فسفریک با خلوص ۸۵٪ تهیه شده از شرکت دکتر مجلی، اسید سولفوریک ۹۸٪ تهیه شده از شرکت دکتر مجلی، پرمنگنات پتاسیم با خلوص ۹۹٪ تهیه شده از شرکت مرک، آب اکسیژنه با خلوص ۳۵٪ تهیه شده از شرکت دکتر مجلی، هیدروکسید سدیم با خلوص ۹۷٪ تهیه شده از شرکت اسکارلو، اسید هیدروکلریک با خلوص ۲۰٪ تهیه شده از شرکت دکتر مجلی، اتانول با خلوص ۹۶٪ تهیه شده از شرکت تقطیر خراسان و دوپامین هیروکلراید با خلوص ۹۹/۵٪ تهیه شده از شرکت سیگما استفاده شده است.

همچنین برای آماده‌سازی نمونه‌ها از دستگاه‌هایی مانند: همزن مغناطیسی (Heidolph MR Hei-Standard)، حمام فراصوت (Fritsch Laboretten 17)، سانتریفیوژ (Nuve NF1200)، پروب فراصوت (Heidolph UP400S) و خشک‌کن (Memmert UNE200) استفاده شد.

### ۲-۲- سنتز اکسیدگرافن به روش هامرز

ابتدا ۱۴ ml اسید فسفریک داخل بشر ریخته، سپس، ۲۰۰ ml اسید سولفوریک به آرامی به آن اضافه شد. در ادامه، یک گرم گرافیت به این دو اسید افزوده و به مدت ۲۰ min درون حمام فراصوت قرار گرفت. پس از آن، در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  شش گرم پتاسیم پرمنگنات به مخلوط اضافه شد. ظرف با فویل پوشانده و پس از ۴۸ h، بشر در ظرف آب و یخ قرار داده شد تا دما به  $10^{\circ}\text{C}$  برسد. سپس، ۱۳۰ ml آب دیونیزه یخ‌زده کم‌کم به مخلوط اضافه شد. در ادامه، بشر از داخل ظرف آب و یخ، خارج و روی همزن مغناطیسی قرار داده شد تا به دمای محیط برسد. پس از آن، ۴ ml آب اکسیژنه به مخلوط اضافه شد تا رنگ زرد دیده شود و ثابت باقی بماند. سپس، ۴ ml از HCl رقیق شده با ۵۰ ml آب به مخلوط، اضافه و بلافاصله ۵۰ ml آب نیز به آن افزوده شد تا دو فاز حاصل شود. آب روی رسوب خالی شد. مجدداً ۵۰ ml آب به مخلوط اضافه شد و پس از گذشت ۲۴ h، رسوب حاصل تا رسیدن به pH معادل چهار به وسیله سانتریفیوژ با دور ۴۰۰۰ rpm، شست‌وشو داده شد. اکسید گرافن حاصل به مدت یک ساعت تحت اعمال فراصوت به کمک پروب با توان ۳۰۰ W قرار گرفت تا صفحات اکسید گرافیت از یکدیگر جدا شوند و محلول اکسید گرافن به رنگ قهوه‌ای تیره به دست بیاید.

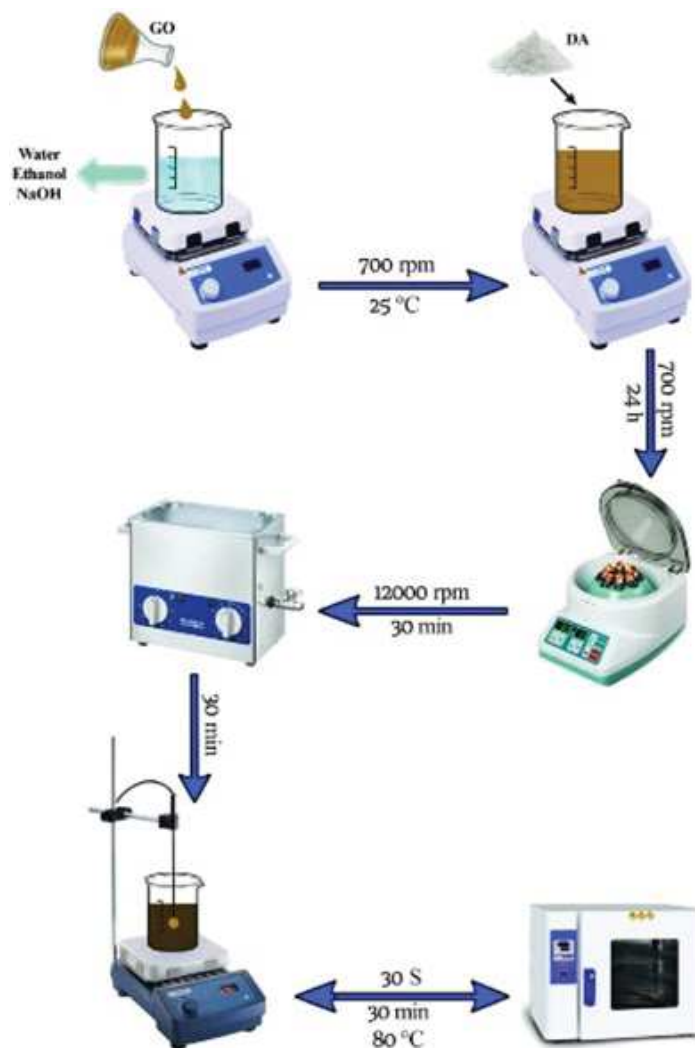
### ۲-۳- سنتز کامپوزیت اکسید گرافن / پلی‌دوپامین

در این پژوهش، سه نوع کامپوزیت اکسید گرافن / پلی‌دوپامین با کد نمونه GO/PDA (نسبت وزنی  $\frac{PDA}{GO} = 1$ )، GO/PDA2 (نسبت وزنی  $\frac{PDA}{GO} = 2$ ) و GO/PDA50 (نسبت وزنی  $\frac{PDA}{GO} = 50$ ) تهیه شد. برای ساخت کامپوزیت GO/PDA، ابتدا مقدار ۹۰ ml اکسیدگرافن سنتز شده به روش هامرز با غلظت ۲ mg/ml، ۴۰ ml آب دیونیزه، ۵۵ ml اتانول و ۵ ml محلول ۰/۱ مولار هیدروکسید سدیم روی همزن مغناطیسی با دور ۷۰۰ rpm در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  هم زده شد. سپس ۱۹۰ mg پودر دوپامین هیدروکلراید به محلول اضافه و پس از گذشت ۲۴ h از طریق سانتریفیوژ با دور ۱۲۰۰۰ rpm به مدت ۳۰ min، کامپوزیت GO/PDA به دست آمد. در ادامه، به وسیله سانتریفیوژ با دور ۴۰۰۰ rpm چندین مرتبه شست‌وشو داده و رسوب حاصل برای انجام آنالیزهای مشخصه یابی به مدت ۲۴ ساعت در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  خشک شد. برای کامپوزیت‌های دیگر نیز به همین شکل فرآیند انجام شد.

### ۲-۴- پوشش‌دهی بسترها

برای پوشش‌دهی متخلخل ژئولیتی (قرصی به ارتفاع و قطر ۱ cm و کد نمونه GO/PDA-Ceram) از روش غوطه‌وری استفاده شد. برای این منظور، سوسپانسیونی با غلظت ۱ mg/ml از پودر کامپوزیت‌های سنتز شده در آب دو بار تقطیر تهیه شد. سپس سوسپانسیون در حمام فراصوت به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفت. در مرحله بعد بسترها به مدت ۳۰ ثانیه داخل سوسپانسیون قرار گرفتند. پس از آن به مدت ۳۰ دقیقه در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  در آون خشک شدند. این فرآیند چندین بار تکرار شد تا ۲ mg کامپوزیت روی بستر پوشش داده شود. طرح‌واره فرآیند در شکل ۱ نشان داده شده است.





شکل ۱- طرح‌واره فرآیند پوشش‌دهی بستر رسی

## ۲-۵- مشخصه‌یابی نمونه‌ها

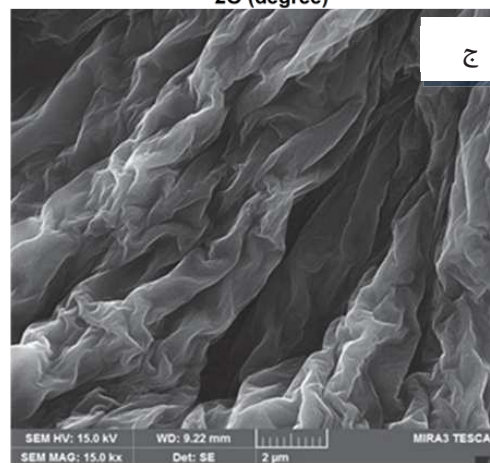
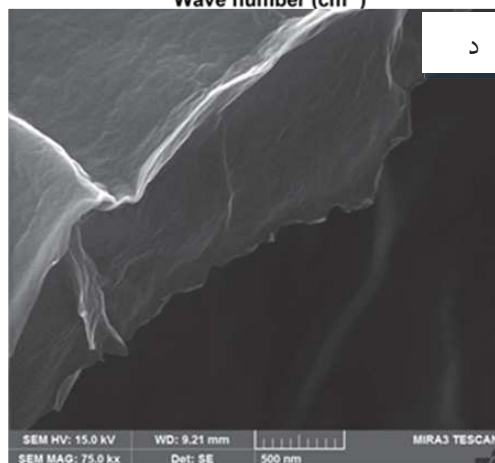
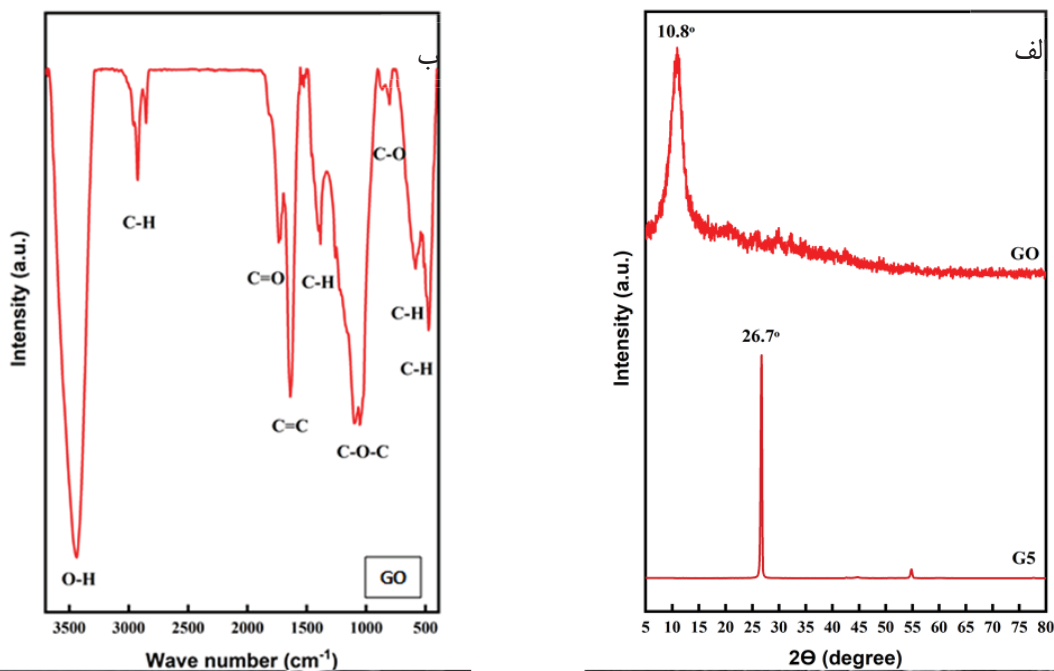
بررسی فازی محصولات به دست آمده در هر مرحله به کمک آنالیز پراش پرتوی ایکس (Bouresvestink Dron-8-XRD)، بررسی اکسیداسیون محصولات و شناسایی پیوندها در اکسید گرافن و کامپوزیت‌های سنتز شده با استفاده از طیف‌سنجی فوریه مادون قرمز (Avatar Thermo-FTIR) انجام شد. سپس توزیع اندازه و ریخت ذرات اکسید گرافن، پلی‌دوپامین و کامپوزیت آن‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (Tescan Vega3-FESEM) مورد مطالعه قرار گرفت. در انتها، بررسی میزان تخریب آلاینده‌ی متیلن بلو با استفاده از آنالیز طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش (Shimadzo UV2450-UV-vis) انجام شد.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- مشخصه‌یابی اکسید گرافن

در شکل ۲- الف، تصویر آنالیز XRD گرافیت و اکسید گرافن سنتز شده با استفاده از روش هامرز نشان داده شده است. تک قله GO در  $10/80^\circ$  دلیل بر خالص بودن اکسید گرافن سنتز شده است. قله‌ی اصلی نمونه‌ی گرافیت در  $26/7^\circ$  دیده می‌شود. GO سنتز شده دارای قله‌ای پهن در مقایسه با گرافیت با قله‌ای تیز است. این تفاوت در شدت قله‌ها، به دلیل تفاوت در ضخامت ورقه‌های گرافیت و اکسید گرافن است [۱۷، ۱۸]. مهم‌ترین پیوندهای اکسید گرافن شامل پیوند C=C در صفحات، گروه‌های عاملی اکسیژن شامل گروه اپوکسی و هیدروکسیل C-O-C و C-OH روی صفحات اکسید گرافن و گروه کربوکسیل شامل دو گروه کربونیل (C=O)

و گروه هیدروکسیل (C-OH) در لبه‌های اکسید گرافن است [۱۹، ۲۰]. مطابق آنالیز FT-IR در شکل ۲-ب مهم‌ترین پیوندهای موجود در اکسید گرافن مشخص شده‌اند. در این نمونه ارتعاشات کششی<sup>۱</sup> C=C و C=O به ترتیب در اعداد موجی  $1635\text{ cm}^{-1}$  و  $1724\text{ cm}^{-1}$  حضور دارند [۲۱]. با توجه به شکل، پیوندهای موجود در عدد موج‌های  $3426\text{ cm}^{-1}$ ،  $2931$ ،  $2884$ ،  $1087$ ،  $802$ ،  $586$ ،  $474\text{ cm}^{-1}$  و به ترتیب مربوط به پیوندهای C-H، C-H، C-O-C، C-O، C-H، C-H، C-H و O-H هستند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی نمونه GO در شکل ۲-ج و ۲-د نشان داده شده است. در این تصاویر به وضوح چروک ذاتی ورقه‌های اکسید گرافن مشاهده شده است. ساختار اکسید گرافن دارای ورقه‌های نازک و نامنظم با چین و چروک‌های فراوان است [۲۲].



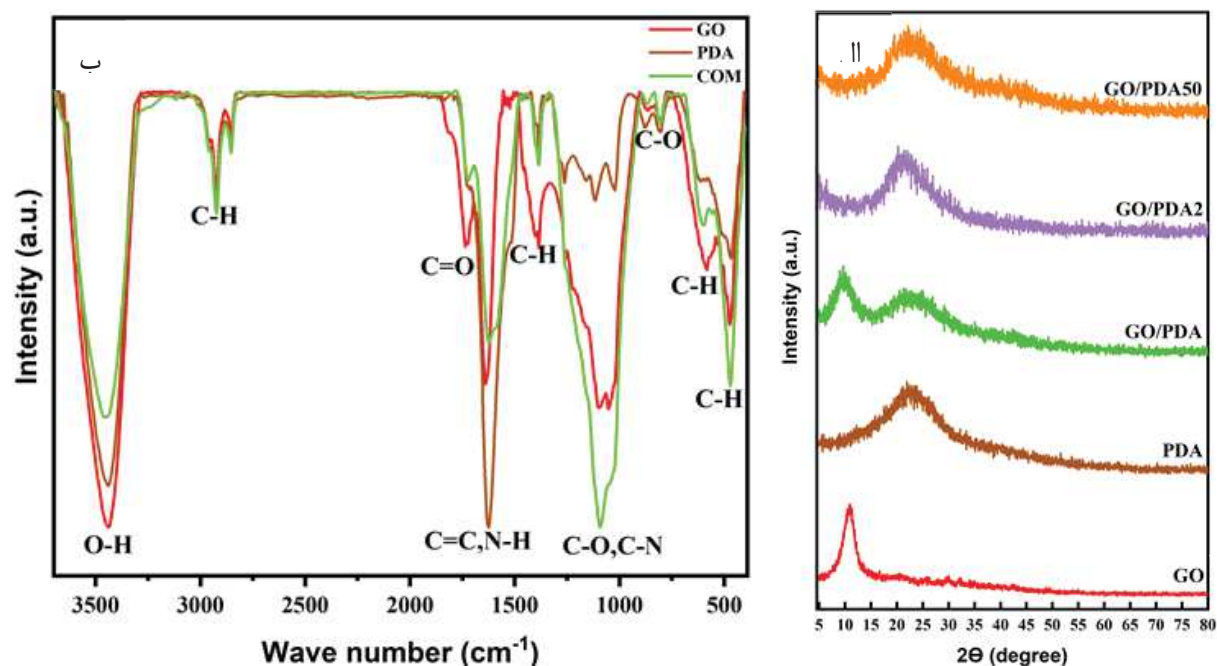
شکل ۲- مشخصه‌یابی اکسید گرافن، الف) تصویر پراش اشعه ایکس گرافیت اولیه (G5) و اکسید گرافن سنتز شده به روش اصلاح شده هامرز (GO)، ب) طیف FT-IR نمونه‌ی اکسید گرافن سنتز شده به روش هامرز اصلاح شده، ج) تصاویر FESEM نمونه‌ی GO در بزرگنمایی ۱۵ kx، د) تصاویر FESEM نمونه‌ی GO در بزرگنمایی ۷۵ kx

### ۳-۲- مشخصه‌یابی کامپوزیت‌های اکسید گرافن / پلی‌دوپامین

به منظور مشخصه‌یابی اکسید گرافن اصلاح شده با پلی‌دوپامین، الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه‌ها در شکل ۳-الف نشان داده شده است. الگوی پراش پرتوی ایکس پلی‌دوپامین شامل یک قله پهن در زاویه‌ی  $22/5^\circ$  است که نشان‌دهنده‌ی ساختار آمورف

<sup>1</sup> stretching vibration

نمونه است. پس از سنتز کامپوزیت GO/PDA، قله اکسید گرافن به زاویه  $9/5^\circ$  با فاصله صفحات  $0/9$  نانومتر کاهش پیدا کرد و نسبت به تک‌قله GO پهن‌تر شد که نشان‌دهنده افزایش تدریجی فاصله بین ورقه‌های GO به دلیل قرارگیری دوپامین بین آن‌ها و حذف تدریجی گروه‌های اکسیژن‌دار در فاصله بین لایه‌ها در روند کاهش GO است. هم‌چنین، قله جدیدی که در زاویه  $22/4^\circ$  واقع شده به دلیل انباشتگی حلقه‌های بنزن مولکول‌های PDA است و نشان می‌دهد احیای نسبی و پلیمریزاسیون دوپامین روی صفحات اکسید گرافن با موفقیت انجام شده است [۲۳، ۲۴، ۲۵]. مقایسه الگوی پراش پرتوی ایکس سه کامپوزیت نشان می‌دهد با افزایش نسبت PDA به GO، شدت قله GO در زاویه  $9/5^\circ$  کاهش یافته به طوری که در نمونه‌های GO/PDA2 و GO/PDA50 کاهش کامل GO به گرافن با حذف تک‌قله GO تأیید می‌شود [۲۴]. در نتیجه با افزایش PDA، شدت قله پراش نمونه کامپوزیتی کاهش می‌یابد و فاصله بین لایه‌های GO افزایش می‌یابد. مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس دو کامپوزیت GO/PDA2 و GO/PDA50 نشان می‌دهد با افزایش بیش‌تر مقدار دوپامین، شدت قله و فاصله  $d$  تقریباً بدون تغییر باقی می‌ماند. این امر به این دلیل است که مولکول‌های DA هم‌چنان خود پلیمریزه شده و به PDA تبدیل می‌شوند و PDA اضافی به جای قرارگیری بین ورقه‌ها، روی سطح GO را پوشش می‌دهند [۲۶]. در شکل ۳-ب، پس از اصلاح اکسید گرافن با دوپامین، شدت بیش‌تر قله‌های اکسید گرافن کاهش پیدا کرده است که دلیل آن، کاهش گروه‌های اکسیژن‌دار روی صفحات و پلیمریزاسیون دوپامین است. هم‌چنین، وجود پیوندهای C-N-C در حلقه آروماتیک، کشش آروماتیک C=C و خم شدن N-H در عدد موج‌های  $1100\text{ cm}^{-1}$  و  $1620\text{ cm}^{-1}$  نشان از حضور پیوندهای پلی‌دوپامین در سطح صفحات GO است [۲۳، ۲۷]. پیوند موجود در  $1384\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش خم شدن فنولی C-O-H در PDA نسبت داده می‌شود [۲۸]. ارتعاش شدید پیوند C-N در GO/PDA، نشان‌دهنده واکنش بین گروه‌های حاوی اکسیژن در صفحه‌های GO با گروه‌های آمین DA است که احتمالاً تأییدی بر تشکیل پیوند کووالانسی بین صفحات GO و PDA است [۲۶، ۲۸].

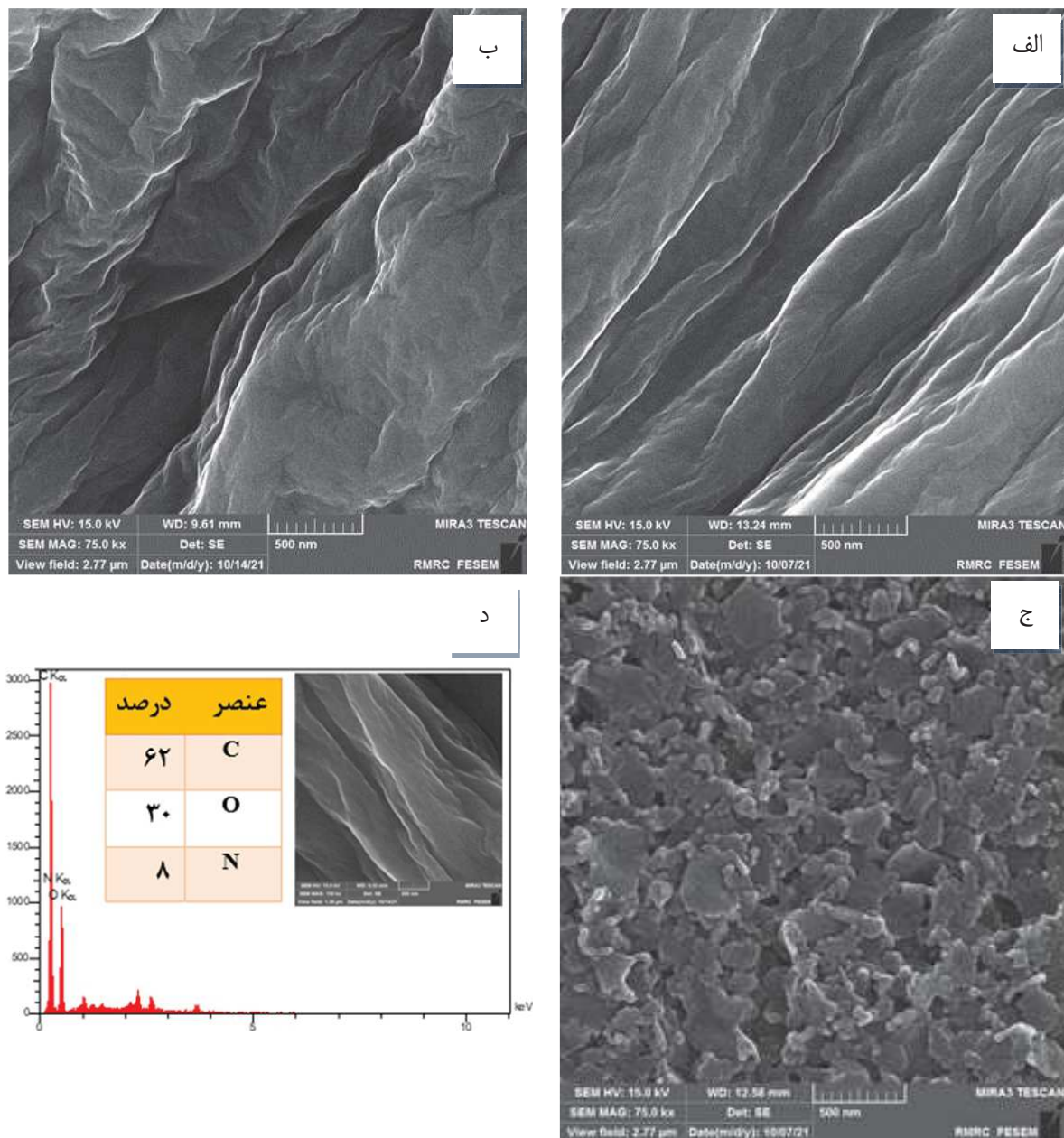


شکل ۳- مشخصه‌یابی کامپوزیت‌های اکسید گرافن/ پلی‌دوپامین، الف) تصویر الگوی پراش پرتو ایکس کامپوزیت‌های اکسید گرافن/ پلی‌دوپامین، ب) مقایسه طیف فروسرخ با تبدیل فوریه نمونه‌ی کامپوزیت GO/PDA، GO و PDA

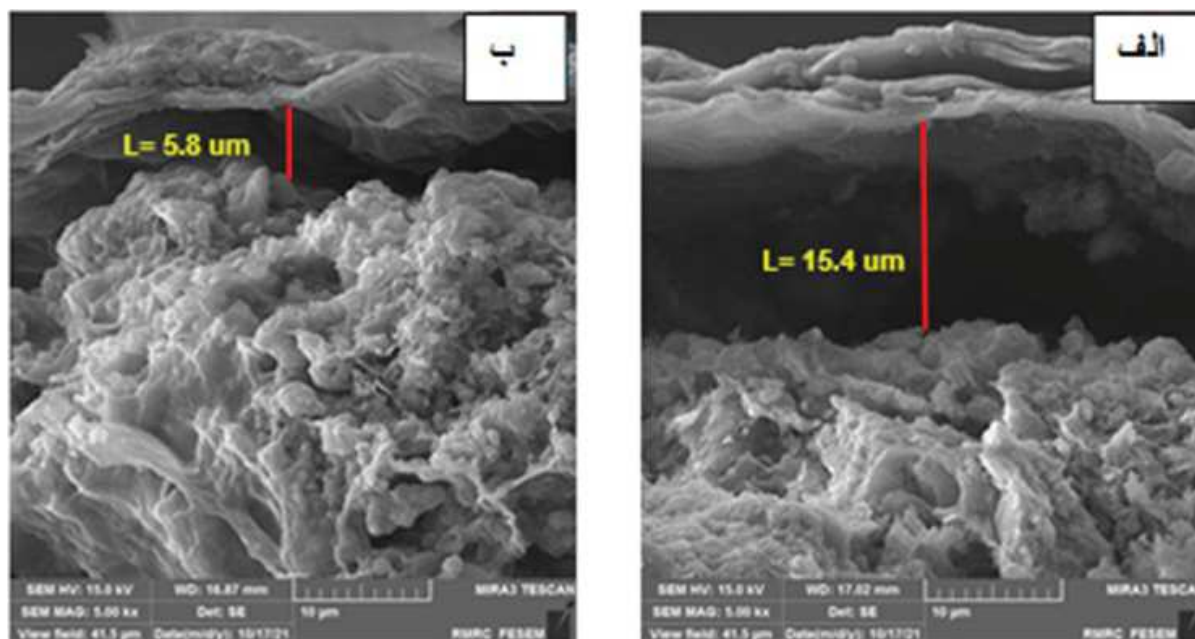
تصاویر FESEM نمونه‌های کامپوزیت تهیه شده، در شکل ۴ نشان داده شده است. با مقایسه تصاویر ۴-الف و ۴-ب با تصاویر ۲-ج و ۲-د دیده می‌شود که بعد از اضافه شدن پلی‌دوپامین، صفحات اکسید گرافن حالت شفافیت خود را از دست می‌دهند و گویا لایه ضخیمی از PDA، صفحات اکسید گرافن را پوشانده است. در تصویر ۴-ج زمانی که نسبت PDA به GO در کامپوزیت GO/PDA50 افزایش می‌یابد، تجمع نانوصفحات PDA/GO رخ می‌دهد و اندازه صفحات، کوچک‌تر و چروکیدگی کم‌تر دیده می‌شود



[۲۸]. در شکل ۴- حضور RGO و PDA با طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) کاملاً تأیید شد. شکل ۵، شکاف بین پوشش‌ها و بستر سرامیکی را نشان می‌دهد؛ در نمونه پوشش داده شده با اکسید گرافن، شکاف بزرگ ۱۵ nm بین GO و بستر رسی مشاهده می‌شود (شکل ۵- الف)، که نشان‌دهنده کیفیت ضعیف پیوند سطحی ورقه‌های اکسید گرافن و بستر است. در مقابل، می‌توان دید که چسبندگی سطحی بین کامپوزیت‌های اکسید گرافن/ پلی‌دوپامین و بستر خوب است به طوری که فاصله به مقدار ۵ nm کاهش یافته است (شکل ۵- ب).



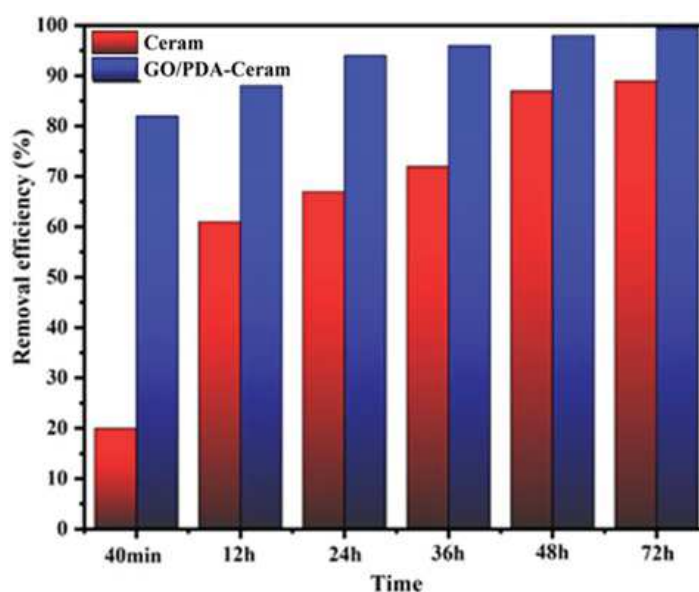
شکل ۴- مشخصه‌یابی کامپوزیت‌های اکسید گرافن/ پلی‌دوپامین، الف) تصاویر FESEM نمونه‌ی GO/PDA در بزرگنمایی ۰.۷۵ kx، ب) تصاویر FESEM نمونه‌ی GO/PDA2 در بزرگنمایی ۰.۷۵ kx، ج) تصاویر FESEM نمونه‌ی GO/PDA50 در بزرگنمایی ۰.۷۵ kx، د) تصویر EDS نمونه‌ی GO/PDA



شکل ۵- تصاویر FESEM شکاف بین پوشش‌ها و بستر سرامیکی، الف) سطح مقطع بستر رسی پوشش‌داده شده با GO در بزرگنمایی ۵kx، ب) سطح مقطع بستر رسی پوشش‌داده شده با GO/PDA در بزرگنمایی ۵kx.

### ۳-۳- بررسی جذب رنگدانه‌های آلی متیلن بلو

با قرارگیری نمونه‌های بستر سرامیکی پوشش داده شده (GO/PDA-Ceram) و بستر بدون پوشش (Ceram) در زمان‌های مختلف درون محلول متیلن بلو با غلظت ۶۵ ppm، پس از گذشت زمان‌های مشخص شده، آزمون جذب انجام که مقادیر آن‌ها در نمودار میزان جذب در شکل ۶ نشان داده شده است. با توجه به این شکل، با افزایش زمان در نمونه GO/PDA-Ceram جذب متیلن بلو به طور کامل انجام شده است که میزان آن به ۹۹/۵٪ رسیده است. با توجه به این نتایج، نمونه Ceram در زمان ۴۰ دقیقه توان بسیار اندکی در جذب رنگدانه داشت و میزان آن ۲۰٪ بود؛ درحالی که افزودن پوشش اکسید گرافن / پلی‌دوپامین که دارای گروه‌های عاملی بسیار زیادی روی سطح خود است، تأثیر به‌سزایی در بهبود جذب داشته است و میزان آن را در ۴۰ دقیقه اول تا ۸۲٪ بهبود داده است.



شکل ۶- بازدهی جذب نمونه‌های بستر سرامیکی و بستر سرامیکی پوشش داده شده در زمان‌های مختلف

## ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، فیلتر رسی پوشش داده شده با کامپوزیت اکسید گرافن / پلی دوپامین برای تصفیه آب ساخته شد. و اکسید گرافن و کامپوزیت‌های اکسید گرافن / پلی دوپامین با استفاده از روش ساده شیمیایی به خوبی سنتز شده‌اند و نتایج آنالیزها نشان داد که کامپوزیت اکسید گرافن / پلی دوپامین از طریق خودپلیمریزاسیون دوپامین در حضور اکسید گرافن (GO) در محلول آبی سنتز شده است. با توجه به نتایج طیف تبدیل فوریه فرسرخ، پس از اصلاح‌سازی اکسیدگرافن با دوپامین، شدت قله‌های O-H، C=O و C=C /H-N در کامپوزیت نسبت به اکسید گرافن کاهش پیدا کرد و شدت قله‌های H-C و N-C /O-C در کامپوزیت نسبت به اکسیدگرافن افزایش یافت؛ احتمالاً پیوندهای دوگانه حلقه بنزن در گرافن اکساید و پلی دوپامین و پیوند دوگانه‌ی گروه‌های کربونیل و کربوکسیل در صفحات GO باز شده و تبدیل به پیوندهای یگانه شد و اکسیژن بین پلی دوپامین و صفحات اکسید گرافن پل زده است و در نتیجه شدت پیوند N-C /O-C در کامپوزیت نسبت به طیف اکسید گرافن افزایش یافت. ارتعاش شدید پیوند C-N در GO/PDA، نشان داد که علت آن واکنش بین گروه‌های حاوی اکسیژن در صفحه‌های GO با گروه‌های آمین DA است. بنابراین بین GO و PDA پیوند کووالانسی ایجاد شد. تمامی نمونه‌ها از قدرت جذب بالایی در جذب آلاینده‌ی متیلن بلو برخوردار هستند و با افزودن اکسید گرافن به پلی دوپامین، میزان جذب به دلیل افزایش گروه‌های حاوی اکسیژن، از ۶۳٪ به ۹۹٪ افزایش یافته است. بررسی نمونه‌ها نشان داد که پوشش GO اعمال شده به تنهایی از بستر جدا می‌شود؛ در حالی که با افزودن PDA به اکسید گرافن، پایداری پوشش روی بستر رسی بهبود داده شده است. با استفاده از این پوشش کامپوزیتی روی بستر رسی ارزان قیمت، کارایی بدنه در ۴۰ دقیقه اول جذب رنگ آلی از ۲۰٪ به ۸۲٪ افزایش می‌یابد. در واقع می‌توان با استفاده از پوشش کامپوزیتی سنتز شده روی بستر رسی ارزان قیمت، کارایی بدنه را تا ۶۲٪ افزایش داد.

## مراجع

- [1] A. P. Vidal, et al., "Removal of E. coli and Salmonella in pot ceramic filters operating at different filtration rates". *Int. J. Water Res*, Vol. 159, p. 358-364, (2019).
- [2] T. Zhang, et al., "Removal of heavy metals and dyes by clay-based adsorbents: From natural clays to 1D and 2D nano-composites". *Int. J. Chemical Engineering Journal*, Vol. 420, (2021).
- [3] H.P. Shivaraju, et al., "Preparation of affordable and multifunctional clay-based ceramic filter matrix for treatment of drinking water". *Int. J. Environ Technol*, Vol. 40, p. 1633-1643, (2019).
- [4] C.Y. Wang., et al., "Incorporating attapulgite nanorods into graphene oxide nanofiltration membranes for efficient dyes wastewater treatment" *Int. J. Separation and Purification Technology*, Vol. 214, p. 21-30, (2018).
- [5] W. Misrara, M. Loutouc, L. Saadib, M. Mansoria, O. Cherifid, S. Vilaine, M. Waqifb, C. Favottoe, "Effect of the addition of the calcareous algae on the microstructural properties and filtration performances of membranes manufactured from Ghassoul Moroccan clay" *Int. J. Ceramics International*, Vol. 46, p. 629-640, (2020).
- [6] R. Chihi, et al., "Elaboration and characterization of a low-cost porous ceramic support from natural Tunisian bentonite clay" *Int. J. Comptes Rendus Chimie*, Vol. 22, p. 188-197, (2019).
- [7] H. H. Huang, R. K. Joshi., K. K. H. De Silva, R. Badam, M. Yoshimura, "Fabrication of Reduced Graphene Oxide Membranes for Desalination" *Int. J. Membrane Science*, Vol. 572, P. 12-19, (2019).
- [8] J. Ma, D. Ping, and X. Dong, "Recent Developments of Graphene Oxide-Based Membranes: A Review" *Int. J. Membranes (Basel)*, Vol. 7, (2017).
- [9] B. Gurzëda, et al., "Synthesis of graphite oxide by electrochemical oxidation in aqueous perchloric acid" *Int. J. Carbon*, Vol. 100, p. 540-545, (2016).
- [10] Z. Zhao, et al, "Thermally Reduced Graphene Oxide Membrane with Ultrahigh Rejection of Metal Ions' Separation from Water" *Int. J. ACS Sustainable Chemistry & Engineerin*, Vol. 7, p. 14874-14882, (2019).
- [11] M. Zhang, et al., "Molecular Bridges Stabilize Graphene Oxide Membranes in Water" *Int. J. Angew Chem Int Ed Engl*, Vol. 59, p. 1689-1695, (2020).
- [12] A. Karim, et al., "Development of reduced graphene oxide membrane on flat Moroccan ceramic pozzolan support. Application for soluble dyes removal" *Int. J. Environmental Chemical Engineering*, Vol. 6, p. 1475-1485, (2018).
- [13] M. Wu, et al, "Adjustable synthesis of polydopamine nanospheres and their nucleation and growth" *Int. J. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 603, (2020).
- [14] L. Q. Xu, et al., "Dopamine-Induced Reduction and Functionalization of Graphene Oxide Nanosheets" *Int. j. Macromolecules*, Vol. 43, p. 8336-8339, (2010).
- [15] Q. Huang, J. Chen, M. Liu, H. Huang, X. Zhang, Y. Wei, "Polydopamine-based functional materials and their applications in energy, environmental, and catalytic fields: State-of-the-art review" *Int. J. Chemical Engineering Journal*, Vol. 387, (2020).



- [16] O. Kwon, Y. Choi, et al, "Fabrication Techniques for Graphene Oxide-Based Molecular Separation Membranes: Towards Industrial Application" *Int. J. Nanomaterials (Basel)*, Vol. 11: p. 757, (2021).
- [17] P. M. Kibasomba, S. Dhlamini, M. Maaza, C. P. Liu, M. M. Rashad, D. A. Rayan, B. W. Mwakikunga, "Strain and grain size of TiO<sub>2</sub> nanoparticles from TEM, Raman spectroscopy and XRD: the revisiting of the Williamson-Hall plot method" *Int. J. Results in Physics*, Vol. 9, p- 628-635, (2018).
- [18] S. Peng, X. Fan, S. Li, J. Zhang, "Green Synthesis and Characterization of Graphite Oxide By Orthogonal Experiment" *Int. J. Chilean Chemical Society*, Vol. 58, pp. 2213-2217, (2013).
- [19] Q. Wang, G. Zhao, C. Li, H. Meng, "Orderly stacked ultrathin graphene oxide membranes on a macroporous tubular ceramic substrate" *Int. J. Journal of Membrane Science*, Vol. 586, p. 177-184, (2019).
- [20] L. Zhang, M. Liu, S. Bi, L. Yang, S. Roy, X. Z. Tang, C. Mu, X. Hu, "Polydopamine decoration on 3D graphene foam and its electromagnetic interference shielding properties" *Int. J. Colloid Interface Sci*, Vol. 493, p. 327-333, (2017).
- [21] M. Bera, P. Gupta, P.K. Maji, "Facile One-Pot Synthesis of Graphene Oxide by Sonication Assisted Mechanochemical Approach and Its Surface Chemistry" *Int. J. Nanosci Nanotechnol*, Vol. 18, p. 902-912, (2018).
- [22] L. Shen, et al, "Analysis of oxidation degree of graphite oxide and chemical structure of corresponding reduced graphite oxide by selecting different-sized original graphite" *Int. J. RSC Advances*, Vol. 8, p. 17209-17217, (2018).
- [23] S. Wang, et al., "Polydopamine Modified Graphene Oxide-TiO<sub>2</sub> Nanofiller for Reinforcing Physical Properties and Anticorrosion Performance of Waterborne Epoxy Coatings" *Int. J. Applied Sciences*, Vol. 9, (2019).
- [24] R. Gu, W. Z. Xu, P.A. Charpentier, "Synthesis of polydopamine-coated graphene-polymer nanocomposites via RAFT polymerization" *Int. J. Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 51, p. 3941-3949, (2013).
- [25] D. D. Wang, et al., "Polydopamine-coated graphene nanosheets as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction" *Int. J. RSC Advances*, Vol. 8, p. 16044-16051, (2018).
- [26] M. Li, et al, "Preparation of and research on bioinspired graphene oxide/ nanocellulose/ polydopamine ternary artificial nacre" *Int. J. Materials & Design*, Vol. 181, (2019).
- [27] M. Maruthapandi, et al, "Antibacterial Activity Against Methicillin-Resistant *Staphylococcus aureus* of Colloidal Polydopamine Prepared by Carbon Dot Stimulated Polymerization of Dopamine" *Int. J. Nanomaterials (Basel)*, Vol. 9, (2019).
- [28] S. Palanisamy, et al., "A Facile Electrochemical Preparation of Reduced Graphene Oxide@Polydopamine Composite: A Novel Electrochemical Sensing Platform for Amperometric Detection of Chlorpromazine" *Int. J. Sci Rep*, Vol. 6, p. 33599, (2016).



# Synthesis of Graphene Oxide/ Polydopamine Composite for Coating on Clay Substrate for Adsorption of Methylene Blue Dye

Marzieh Fotoohi Bafghi, Saeed Rastegari, Hajar Ghanbari\*, Hossein Sarpoolaky

*School of Metallurgy & Materials Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Narmak, Tehran, Iran*

\* hajar\_ghanbari@iust.ac.ir

**Abstract:** The presence of pollutants in water is a major threat to the environment and human health. Various materials have been proposed and used for water treatment in recent years. Recent research has shown the potential of two-dimensional materials such as graphene oxide and its composites for water purification. This project aims to make a clay-based filter coated with graphene oxide/polydopamine composite for water treatment. To achieve this goal, graphene oxide was synthesized by the modified Hummers method, and GO/PDA composite was prepared by dopamine self-polymerization method in the presence of graphene oxide in a weakly alkaline solution, while the immersion method was used to cover the substrate. Finally, X-ray diffraction analysis (XRD), Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and field emission scanning microscopy (FE-SEM) results indicated that graphene oxide and graphene oxide/ polydopamine composites are well synthesized. The extent of methylene blue contamination degradation was evaluated by visible-ultraviolet spectroscopy. The results showed that all samples have high potency in absorbing methylene blue pollutants. With the addition of graphene oxide to polydopamine, the absorption rate increased from 63% to 99% due to increased oxygen-containing groups. According to cross-sectional scanning electron microscopy images, the adhesion of applied GO coating on the substrate was improved by adding PDA to graphene oxide suspension, and the stability of the coating on the clay substrate was enhanced. Applying this composite coating on an inexpensive clay substrate improved the efficiency of organic dye adsorption from 20% to 82% in the first 40 minutes of absorption. The adsorption efficiency of methylene blue pigment was 99.5%. With a 36% price increase, the efficiency of the substrate can be increased up to 62%.

**Keywords:** Graphene oxide, Modified Hummers method, Polydopamine, Graphene oxide/ polydopamine composite, Methylene blue.