



بررسی کارآیی حذف و سینتیک جذب کادمیوم از محیط آبی توسط ذرات نانو گرافن تیول دار شده

اسماعیل محمدنیا^۱، مجتبی هادوی فر^{۱*}، حجت ویسی^۲

^۱ دانشکده جغرافیا و علوم محیطی، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران

^۲ دانشیار، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

خلاصه: کادمیوم یک فلز بسیار سمی می باشد که حتی در غلظت‌های پایین نیز اثرات سوئی بر سلامتی انسان‌ها داشته و باید از محیط‌های آبی حذف گردد. ترکیبات حاوی کادمیوم می‌توانند سبب بروز انواع سرطان‌ها، بروز ناراحتی‌های تنفسی و مزمن ریوی، سبب بروز بیماری ایتای-ایتای، تخریب بافت بیضه‌ها و ساختار ویژه کلیه‌ها شود. پژوهش حاضر با هدف بررسی حذف یون کادمیوم از محلول‌های آبی توسط نانوذرات اکسیدگرافن تیول دار شده در سیستم جریان ناپیوسته صورت گرفت. در این مطالعه، متغیرهای آزمایش شامل pH، دوز جاذب و غلظت اولیه کادمیوم، مورد بررسی قرار گرفت. برای تعیین ویژگی‌های جاذب آزمون‌های SEM و FT-IR استفاده شد. نتایج نشان داد با افزایش غلظت اولیه کادمیوم میزان جذب کاهش و با افزایش دوز جاذب و pH درصد حذف کادمیوم افزایش پیدا می‌کند. مقایسه مدل‌های ایزوترم و سینتیک جذب نشان داد که مدل ایزو ترم لانگ مویر و مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم به ترتیب با داشتن مقادیر R^2 برابر ۰/۹۷ و ۰/۹۹ نسبت به سایر مدل‌ها از برازش بهتر و شرح بهتری از داده‌های جذب برخوردار بودند. با توجه به نتایج حاصل از این تحقیق و به عنوان نتیجه گیری کلی می‌توان گفت که جاذب سنتز شده از توانایی بالایی برای حذف کادمیوم برخوردار است.

تاریخچه داوری:
دریافت: ۱۳۹۷-۰۴-۰۵
بازنگری: ۱۳۹۷-۰۵-۱۰
پذیرش: ۱۳۹۷-۰۵-۲۲
ارائه آنلاین: ۱۳۹۷-۰۵-۲۹

کلمات کلیدی:
اکسید گرافن، کادمیوم
گروه عاملی تیول
مدل‌های هم دما
سینتیک جذب

۱- مقدمه

با دوز حاد کادمیوم می‌تواند سبب بروز ناراحتی‌های تنفسی شود. مواجهه شغلی با کادمیوم می‌تواند به عنوان یک ریسک فاکتور بیماری‌های مزمن ریوی باشد و سبب بروز بیماری ایتای-ایتای، تخریب بافت بیضه‌ها و ساختار ویژه کلیه‌ها شود [۳،۴]. این عنصر جزء آلاینده‌های درجه اول در لیست قرمز آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا قرار دارد. آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا از آن به عنوان ماده‌ای با احتمال سرطان زایی در گروه B_۱ نام برده است. منابع اصلی کادمیوم رها شده در فاضلاب شامل آبکاری، ذوب فلز، پلاستیک سازی، رنگ سازی، باتری سازی، کود سازی و معدن کاوی است [۵]. امروزه روش‌های مختلفی برای حذف فلزات سنگین مورد استفاده قرار می‌گیرند عبارتند از: اکسیداسیون، حذف زیستی، اسمز معکوس، انعقاد، تصفیه الکتروشیمیایی، حذف سختی آب با آهک، ته نشینی، فیلتراسیون غشاء، تبادل یونی و جذب است [۶]. فرآیند جذب سطحی یکی از پرکاربردترین روش‌های حذف آلاینده‌ها از

آلودگی محیط‌زیست ناشی از دفع فلزات سنگین یک مشکل خطرناک برای همه است که موجودات زنده‌ی اکوسیستم و سلامت انسان را تهدید می‌کند [۱]. این افزایش استفاده از فلزات سنگین در طی چند دهه گذشته منجر به افزایش این عناصر در آب‌های زیرزمینی و آب‌های سطحی و همچنین آب‌های آشامیدنی شده است که خطرات بهداشتی و سلامتی و اکولوژیکی جدی به همراه داشته است [۲]. در میان فلزات سنگین، کادمیوم یک فلز مهم است که در ساخت باتری‌ها، غالباً باتری‌های قابل شارژ نیکل - کادمیوم، استفاده می‌شود. علاوه بر این به علت ضریب اصطکاک پایین و مقاومت خوب کادمیوم در مقابل فرسایش، این فلز در ساخت آلیاژهای مختلف نیز استفاده می‌شود [۳]. کادمیوم یک فلز بسیار سمی است و ترکیبات حاوی کادمیوم می‌توانند سبب بروز انواع سرطان‌ها شوند. مواجهه

* نویسنده عهده‌دار مکاتبات: mhadavifar@yahoo.com
m.hadavifar@hsu.ac.ir



مخلوط گردید. روش ایجاد ترکیب با افزودن ۱۰ میلی لیتر محلول آمونیاک ۲۸٪ در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۶۰ دقیقه صورت گرفت. نانوذرات GO/Fe_3O_4 سیاه تولید شده با یک آهنربای خارجی جدا شد، با آب تا pH خنثی شستشو داده شد و سپس در دمای اتاق خشک شد.

۲-۱-۲- آماده‌سازی GO/Fe_3O_4-SH

جهت آماده سازی نانوذرات GO/Fe_3O_4-SH مقدار ۰/۵ گرم از نانوذرات GO/Fe_3O_4 به ۵۰ میلی لیتر تولوئن حاوی ۲ میلی مول 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane افزوده شد و ترکیب حاصل به مدت ۲۴ ساعت تحت ریفلاکس قرار گرفت. سپس ترکیب در دمای اتاق سرد شد و به وسیله یک آهنربای خارجی فیلتر شد و محصول با اتانول برای حذف هرگونه ذرات واکنش دهنده شستشو داده شد و در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک شد [۱۴]. برای بررسی گروه‌های عاملی موجود در جاذب از آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز FT-IR² و به منظور بررسی ساختار ظاهری جاذب از دستگاه میکروسکوپ روبشی، SEM³ استفاده شد. «شکل ۱» شماتیک عامل دار کردن نانوذرات گرافن را نشان می دهد.

۲-۲- آزمایش‌های جذب

مطالعه جذب فلزات کادمیوم (II) از محلول‌های آبی در محیط سنتزی و در سیستم ناپیوسته^۴ در ارلن ۲۵۰ و با حجم محلول ml ۱۰۰ از محلول فلزات با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه در pH برابر با ۷ و غلظت برابر با ۲۰ mg/l و مقدار مشخصی از جاذب (۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ mg/l) در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد انجام شد. مطالعه تعادل با انجام نمونه برداری در فواصل زمانی ۰ تا ۶۰ دقیقه انجام شد. برای بررسی اثر pH بر فرآیند جذب، pH محلول فلز بین ۸-۴ با افزودن ۰/۱ M HNO_3 و ۰/۱ M $NaOH$ در حجم ۱۰۰ میلی لیتر و با دوز جاذب ۰/۰۱ گرم بر لیتر در غلظت یون فلزی جیوه برابر با ۲۰ mg/l مطالعه ها صورت گرفت. برای تعیین روند برآزش داده ها با مدل های هم دما ۵ محلول فلزی با غلظت های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ mg/l در pH برابر با ۷ ساخته شد و به هر کدام مقدار ثابتی از جاذب

محیط آلوده است [۷]. در سال های اخیر استفاده از فناوری نانو، به ویژه نانولوله های کربنی [۸] و نانوذرات [۹] برای حذف آلاینده‌های محیط زیست افزایش روز افزونی پیدا کرده است. ویژگی منحصر به فرد نانوذرات، حذف فلزات سنگین با راندمان بالا و تنوع زیاد این مواد است [۱۰]. در بین جاذب‌ها، نانوذرات گرافن اکساید به دلیل پتانسیل بالا، ظرفیت جذب و سطح ویژه بالایی که دارند، برای حذف فلزات سنگین از آب مورد استفاده قرار می‌گیرند. گرافن، یک ماده دوبعدی کریستالی است که در سال‌های اخیر شناسایی و تحلیل شده است. در یک صفحه گرافن، هر اتم کربن یک پیوند آزاد در خارج از صفحه دارد. این پیوند مکان مناسبی برای قرارگیری برخی از گروه‌های عاملی و همچنین اتم‌های هیدروژن است [۱۱]. در میان این گروه های عملکردی، تیول ها توانایی اتصال بسیار خوبی به برخی از فلزات مانند سرب و کادمیوم [۱۳] نقره، جیوه، مس، نیکل و روی [۱۲] دارند. لی^۱ و همکاران (۲۰۱۴) کامپوزیت کیتوزان و گرافن اکساید تیول دار شده را برای حذف فلزات سنگین سرب، مس و کادمیوم به کار بردند. نتایج نشان داد گرافن اکساید تیول دار شده با مدل های لانگ مویر و فرندلیچ از همبستگی خوبی برخوردار است و حداکثر جذب آن برای گرافن تیول دار نشده و تیول دار شده برای یون کادمیوم به ترتیب ۱۰۶ و ۱۷۷ mg/g بوده در نتیجه این جاذب از قابلیت بسیار خوبی برای حذف فلزات سنگین به صورت تکی و باهم را دارد [۱۳]. عامل دار کردن اکسیدگرافن ظرفیت جاذب را برای حذف فلزات سنگین از آب به طور قابل توجهی افزایش می‌دهد تحقیقات نشان داده‌اند که گروه تیول تمایل شدیدی برای برقراری پیوند با فلزات نرم دارد [۱۲]. از این رو، هدف از این تحقیق تعیین راندمان حذف کادمیوم از محیط‌های آبی با استفاده از نانوذرات اکسید گرافن عامل‌دار شده با گروه تیول و تعیین پارامترهایی نظیر pH، غلظت، دوز جاذب بر فرآیند جذب می باشد.

۲- مواد و روش ها

۲-۱- تهیه جاذب و بررسی خصوصیات آن

۲-۱-۱- آماده‌سازی GO/Fe_3O_4

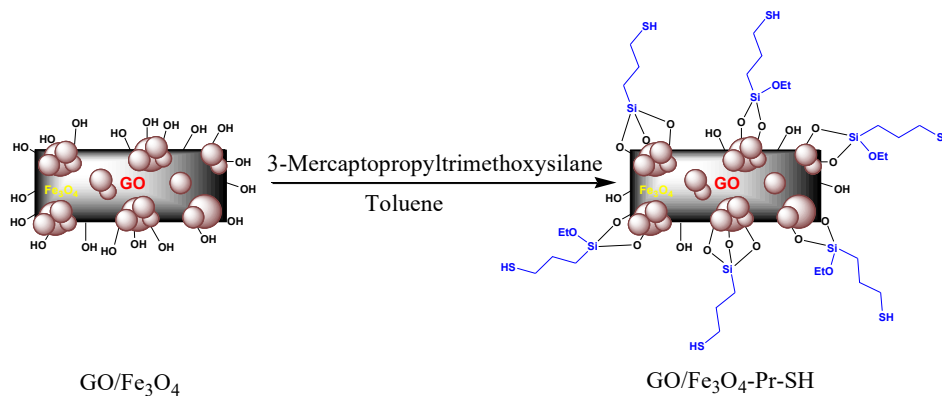
اکسید گرافن با روش اصلاح شده هامر فراهم شد. ۰/۱ گرم گرافن، ۱ گرم $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ و ۲/۳۷ گرم $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ در ۱۴۰ میلی لیتر آب

2 Fourier Transform - Infrared Spectroscopy

3 Scanning Electron Microscope

4 Batch

1 Li



شکل ۱. شماتیک عاملدار کردن نانوذرات $GO/Fe_3O_4-Si-Pr-SH$

Fig. 1. Schematic of the functionalization of $GO/Fe_3O_4-Si-Pr-SH$ nanoparticles

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (۴)$$

که در آن q_e مقدار یون‌های فلزی جذب شده بر حسب mg/g ، C_e غلظت تعادلی یون‌های فلزی در محلول بر اساس mg/l و ثابت K_F بر حسب $(1/mg)^{1/n}$ که مرتبط با ظرفیت جذب است و n (فاکتور ناهمگنی سطح) ثابت تجربی است که مرتبط با شدت جذب است. q_m مقدار حداکثر q_e در جذب تک لایه بر حسب mg/g و b ثابت تعادل است که به انرژی تشکیل پیوند در فرآیند جذب باز می‌گردد و بر اساس mg/l می‌باشد. ایزوترم دوینین-راشکوویچ عموماً به بیان مکانیسم جذب با توزیع انرژی گوسین بر یک سطح ناهمگن اشاره دارد که فرم غیر خطی آن بصورت رابطه (۵) بیان می‌گردد [۱۹]:

$$q_e = q_m \exp(-KE^2) \quad (۵)$$

که در آن $E = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right)$ یا $E = (2K)^{\frac{1}{2}}$ می‌باشد که E انرژی جذب بر حسب KJ/mol ، K ثابت ایزوترم دوینین-راشکوویچ بر حسب $(mol/kJ)^2$ ، R ثابت گازها $(۸/۳۱۴ J/mol K)$ و T دما بر حسب کلوین (K) می‌باشد.

۲-۴- مدل‌های سینتیک جذب

برای ارزیابی سرعت فرآیند جذب از مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم استفاده گردید. معادله شبه مرتبه اول نرخ اشغال سایت‌های جذب نسبت به مکان‌های اشغال نشده را مورد بررسی قرار می‌دهد. این مدل توسط لاگرانژ به صورت رابطه (۶) بیان گردید [۱۱]:

تیول‌دار شده ($100 mg/l$) اضافه شد و بعد از ۶۰ دقیقه (زمان تعادل) نمونه گیری انجام شد و غلظت تعادلی (C_e) اندازه گیری شد. غلظت کادمیوم در محلول با استفاده از روش اسپکتروفتومتری دیتیزون در طول موج ۴۸۰ نانو متر تعیین شد [۱۵]. در هر آزمایش کارآیی جذب به دو طریق اندازه گیری می‌شود که برای محاسبه q_e به عنوان حداکثر ظرفیت جذب از رابطه (۱) و برای میزان حذف کادمیوم توسط جذب است، از رابطه (۲) استفاده می‌شود.

$$q_e = \frac{V}{M} (C_0 - C_e) \quad (۱)$$

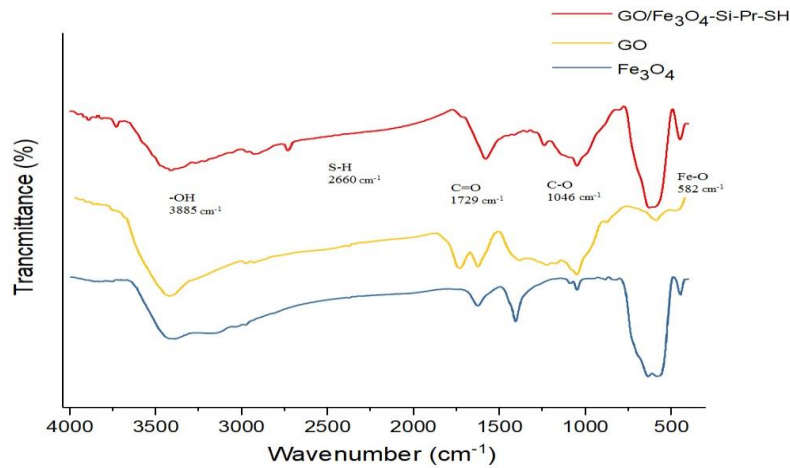
$$\%R = 100 \times \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \quad (۲)$$

۲-۳- مدل‌های ایزوترم جذب

داده‌های بهینه جذب با استفاده از مدل‌های ایزوترم مختلف برای درک فعل و انفعالات جذب- جذب شونده مورد بررسی قرار گرفت. ایزوترم جذب، اثر غلظت اولیه یون فلزی به مقدار یون فلزی جذب شده روی سطح جذب را توصیف می‌کند [۱۶]. به منظور مشخص کردن جذب بهینه کادمیوم به وسیله جذب گرافن مغناطیسی تیول‌دار شده، مدل‌های لانگ مویر [۱۷]، فرن‌دلیج^۱ (معادله ۴) [۱۸] و دوینین راشکوویچ^۲ استفاده شدند.

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (۳)$$

- 1 Langmuir
- 2 Freundlich
- 3 Dubinin-Radushkevich



شکل ۲. طیف FT-IR مربوط به نانوذرات GO، Fe₃O₄، GO/Fe₃O₄-Si-Pr-SH
 Fig. 2. FT-IR spectra of GO, GO/Fe₃O₄, GO/Fe₃O₄-Si-Pr-SH Nanoparticles.

پیوند کششی Fe-O است که به تغییرات در طول پیوند اکسیژن و آهن در موقعیت های جایگاه های اتمی نسبت داده می شود. ارتعاش کششی C-O معمولاً در ناحیه ۱۰۰۰-۱۲۶۰ cm⁻¹ ظاهر می شود که موقعیت آن نوار را برای تشخیص الکل به کار می رود. در نتیجه پیک ۱۰۴۶ مربوط به پیوند C-O متعلق به کربن متصل به گروه هیدروکسیل و کربوکسیل است. پیک ۱۶۲۵ cm⁻¹ در GO مربوط به ارتعاشات کششی C=C است. متاسفانه پیک های گروه C=C دارای شدت نسبتاً ضعیف است که قطعاً به مراتب ضعیف تر از گروه C=O است. همان طور که در شکل دیده می شود، ارتعاشات C=O و C=O در گرافن اکساید تیول دار یکسان شده است. احتمالاً دلیل این کار مزدوج شدن این دو پیک هست که باعث کاهش فرکانس ارتعاشی شده است. گروه کربونیل در آلدئیدها، آمیدها، کتون ها، اسیدها، کلرو اسیدها و آنیدریدها موجود است. این گروه به علت تغییر زیادی که در گشتاور دو قطبی آن ایجاد می شود، یک جذب قوی در ۱۶۵۰-۱۸۵۰ cm⁻¹ می دهد. چون فرکانس ارتعاش کششی C=O به اتم های مجاور آن حساس است، لذا گروه های اصلی فوق هر یک جذب C=O ویژه ای دارند و ارتعاشات کششی در ۱۷۲۹ cm⁻¹ مربوط به پیوند C=O کربونیل می باشد. که با C=C هم پوشانی دارد. مهمترین مشخصه در طیف یک اسید کربوکسیلیک (O-H) جذب بسیار پهنی است که در ناحیه ۲۴۰۰-۳۴۰۰ cm⁻¹ ظهور می کند. این نوار مربوط به پیوند هیدروژنی در دایمر آن است. این جذب اغلب با ارتعاشات کششی C-H که در همان ناحیه است تداخل می کند.

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (6)$$

سینتیکی شبه مرتبه دوم بازگوکننده جذب شیمیایی است که در نهایت بازگو کننده مداخله جذب فیزیک و شیمیایی بین دو فاز جامد و محلول می باشد [۱۹]. این مدل برای توصیف سینتیک جذب فلزات دو ظرفیتی به صورت رابطه (۷) بیان گردیده است [۶]:

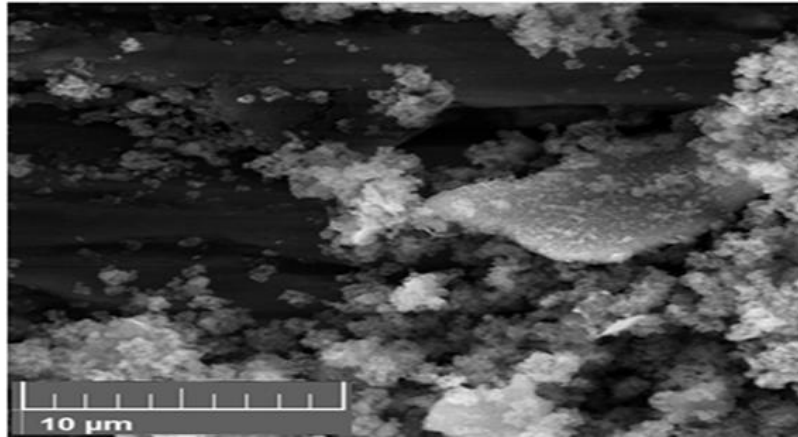
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

که q_e و q_t مقدار ماده جذب شده به ترتیب در زمان تعادل و در زمان t بر حسب mg/g ، k_1 بر حسب $1/\text{min}$ و k_2 بر حسب g/mg.min به ترتیب ثابت های سرعت واکنش مدل سینتیکی شبه مرتبه اول و مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم می باشد. داده ها با استفاده از نرم افزار سیگما پلات تجزیه و تحلیل شد.

۳- نتایج و بحث

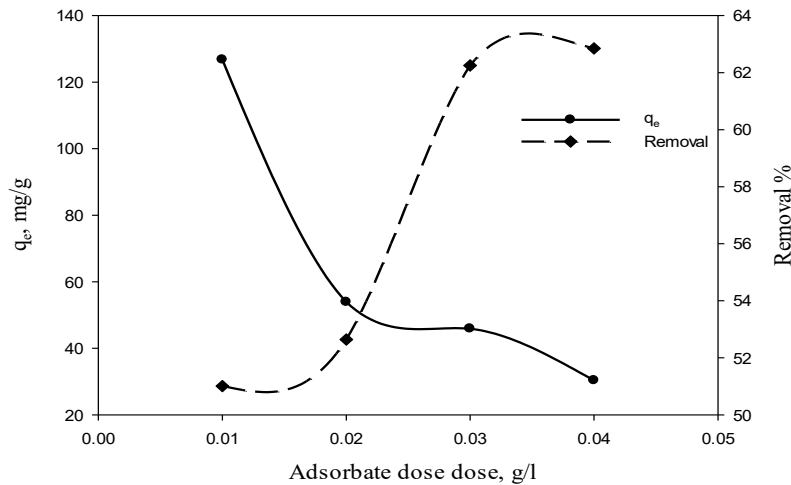
۳-۱- بررسی طیف مادون قرمز (FT-IR) و تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM)

مطابق شکل ۲، شناسایی گروه های عاملی در گرافن اکساید خالص و گرافن اکساید عامل دار شده توسط طیف FT-IR در محدوده طول موج ۴۰۰ - ۴۰۰۰ cm⁻¹ صورت گرفته است. در بررسی طیفی FT-IR، همان گونه که مشاهده می شود، در کمتر از ۷۰۰ cm⁻¹ پیک هایی وجود دارد که پیک ۵۸۲ cm⁻¹ مربوط به



شکل ۳. تصویر SEM نانوذرات GO/Fe₃O₄-Si-Pr-SH

Fig. 3. SEM image of GO/Fe₃O₄-Si-Pr-SH nanoparticles.



شکل ۴. اثر میزان جاذب بر جذب یون کادمیوم به وسیله نانو ذرات Si-Pr-SH-GO/Fe₃O₄ (غلظت کادمیوم ۲۰ mg/l، زمان تعادل ۶۰ دقیقه، pH=۷).
Fig. 4. Effect of adsorbent dosage on cadmium adsorption by GO/Fe₃O₄-Si-Pr-SH Nanoparticles (cadmium initial concentration: 20 mg/l, equilibrium time: 60 min, pH=7)

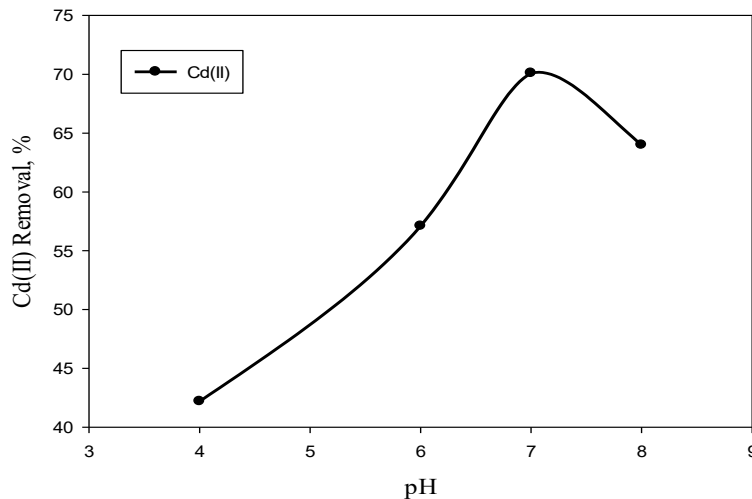
آهن مغناطیسی توزیع خوبی بر روی صفحات اکسید گرافن دارد. همان طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، فازهای روشن تر مربوط به نانوذرات مغناطیسی و فازهای تیره مربوط به ذرات کربن می‌باشد، که ناشی از اختلاف عدد اتمی است که فازهای سنگین تر برگشت الکترونی بیشتری دارند [۲۳-۲۱].

۲-۳- اثر دوز جاذب بر روند جذب

با توجه به شکل ۴، افزایش دوز جاذب باعث افزایش میزان حذف کادمیوم (II) می‌گردد. دلیل این اتفاق زیاد بودن تعداد جایگاه های فعال در دسترس جاذب در اثر افزایش مقدار آن می‌باشد که این امر به دلیل سطح فعال جاذب و عوامل دینامیکی مانند افزایش میزان

اگر این نوار پهن پیوند هیدروژنی همراه با جذب C=O وجود داشته باشد، به احتمال قریب به یقین می‌توان گفت که ترکیب، یک اسید کربوکسیلیک است. جذب کششی C=O برای دایمر اسیدهای کربوکسیلیک در حدود ۱۷۳۰-۱۷۰۰ cm⁻¹ ظاهر می‌شود که پیک در C=O در ناحیه ۱۷۲۹ cm⁻¹ مشخص شده است [۲۰]. پیک در ناحیه ۲۶۲۶/۲۶ cm⁻¹ در اکسید گرافن تیول دار شده به احتمال زیاد مربوط به ارتعاش باند S-H می‌باشد [۱۳].

اصولاً از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای مطالعه هرگونه به هم ریختگی در ساختار نانوذرات نمونه های حجیم در سطح یا نزدیک به سطح استفاده می‌شود. نتایج حاصل از بررسی میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان می‌دهد که ذرات اکسید



شکل ۵. اثر pH بر جذب یون کادمیوم به وسیله نانوذرات GO/Fe₃O₄-Si-Pr-SH (غلظت کادمیوم/۲۰ mg/l، دوز جاذب ۰/۰۱ g/l، زمان تعادل ۶۰ دقیقه)
Fig. 5. Effect of pH on cadmium adsorption by GO/Fe₃O₄-Si-Pr-SH Nanoparticles (cadmium initial concentration: 20 mg/l, adsorbent dosage: 0.01 g/l, equilibrium time: 60 min)

می‌یابد [۲۹]. با افزایش مقدار pH، تعداد یون های H⁺ کاهش یافته و غشاهای GO به لیگاندهای بیشتری اجازه ترکیب شدن می‌دهد که منجر به جذب بیشتر کادمیوم می‌شود [۳۰]. با افزایش pH به بیشتر از ۷ میزان حذف کاهش یافت. احتمالاً دلیل این کاهش می‌تواند تشکیل Cd(OH)_۲(s) در pH بالا باشد که رسوب می‌دهد که این رسوب سطح فعال جاذب را اشغال می‌کند و از جذب کادمیوم (II) توسط گروه‌های عاملی جلوگیری می‌کند [۳۱].

۳-۴- اثر غلظت بر روند جذب

غلظت ماده جذب شونده از جمله عوامل مؤثر بر فرآیند جذب است. بر اساس شکل ۶، ظرفیت جذب با افزایش غلظت یون‌های کادمیوم افزایش یافته است. اما با افزایش غلظت یون‌های کادمیوم (II) در محلول، میزان حذف کاهش پیدا می‌کند. دلیل این امر آن است که جاذب‌ها دارای تعداد محل‌های فعال محدودی هستند، در نتیجه در غلظت‌های بالا، محل‌های فعال جذب توسط آلایندها، سریع‌تر اشباع می‌گردد که این امر باعث کاهش راندمان حذف می‌شود.

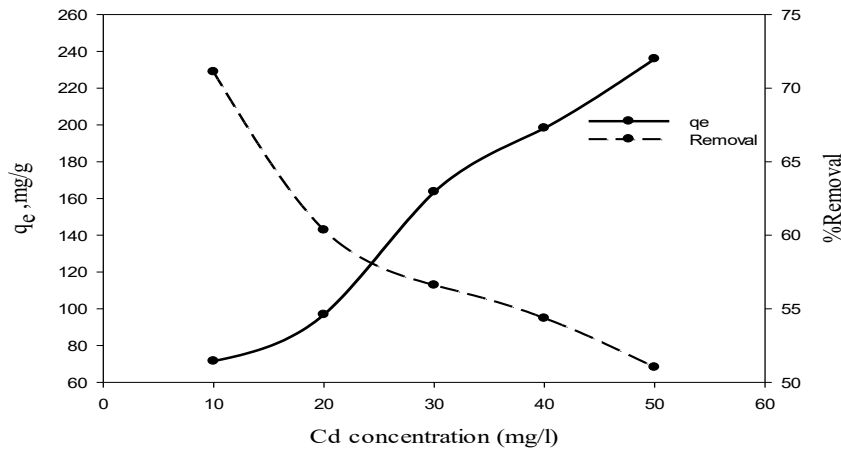
۳-۵- معادلات هم‌دمای جذب

مدل‌های هم‌دمای لانگ‌مویر و فرن‌دلیچ به‌طور گسترده‌ای برای تعیین لحظه‌ای رابطه بین یون‌های جذب شده و یون باقی

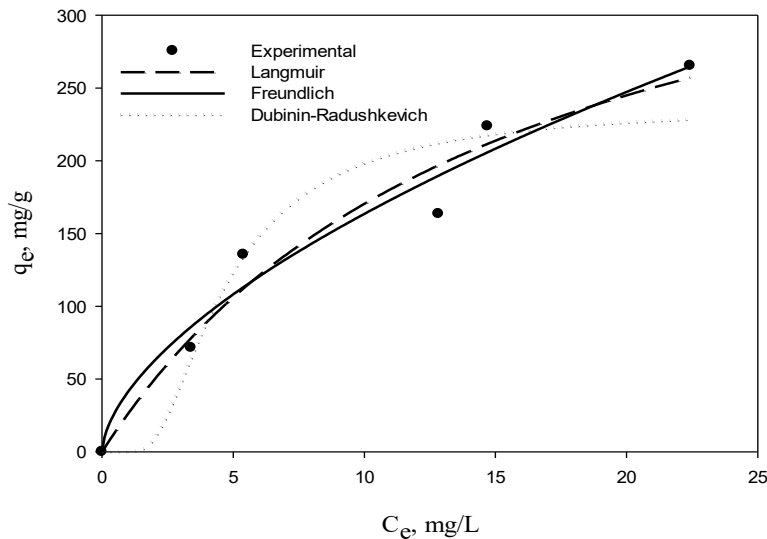
برخورد و افزایش باندهای آزاد بر روی جاذب است [۲۴]. به‌طور کلی، جذب یون‌های فلزی از محلول‌های آبی با استفاده از جاذب، به‌دو نوع برهم‌کنش الکتروستاتیک و واندروالسی نسبت داده می‌شود. لازم به‌ذکر است که یون‌های فلزی، در ایجاد این برهم‌کنش‌ها با یکدیگر در رقابت هستند [۲۵]. از طرفی لیگاندهای که حاوی بازوهای تیول باشند می‌توانند با یون‌های کادمیوم به‌صورت خطی S-Cd-S پیوند برقرار کنند [۲۶].

۳-۳- تاثیر pH محلول بر روند جذب

در فرآیند جذب، OH⁻ و H⁺ دو یون مسئول و تعیین‌کننده برای بار سطحی هستند [۲۷]. خاصیت جذب، به‌تعداد گروه‌های سیلانول (گروه هیدروکسیل) موجود در سطح نانوذرات و خاصیت واچذبی به ترکیب یون‌های محلول و خاصیت فیزیکی و شیمیایی ماکرومولکول‌ها بستگی دارد [۲۸]. با توجه به شکل ۵، با افزایش pH میزان جذب یون کادمیوم (II) تا pH برابر با ۷ افزایش یافته و بیشترین میزان حذف ۷۰ درصد می‌باشد. در pH پایین، رقابت بین یون‌های H⁺ و یون‌های فلزی برای تعداد محدودی از مکان‌های جذب وجود دارد که باعث کاهش جذب در کادمیوم (II) می‌شود. از سوی دیگر، با افزایش pH از ۴ تا ۷، شانس رقابت بین یون‌های H⁺ و Cd^{۲+} به دلیل اینکه یون‌های Cd^{۲+} به‌طور عمده محل‌های جاذب را اشغال کردند، کاهش یافته است، از این‌رو، راندمان حذف در pH خنثی افزایش



شکل ۶. اثر غلظت اولیه بر جذب یون کادمیوم به وسیله نانوذرات $GO/Fe_3O_4-Si-Pr-SH$ (دوز جاذب 0.01 g/l ، زمان تعادل ۶۰ دقیقه، $pH=7$)
 Fig. 6. Effect of initial concentration on cadmium adsorption by $GO/Fe_3O_4-Si-Pr-SH$ nanoparticles (adsorbent dosage: 0.01 g/l , equilibrium time 60 min, $pH=7$)



شکل ۷. ایزوترم‌های جذب کادمیوم با جاذب $GO/Fe_3O_4-Si-Pr-SH$ در غلظت یونی‌های اولیه فلزی 10 تا 50 mg/l ، دوز جاذب 0.01 g/l ، pH برابر با 7 ، دمای 25 درجه سانتیگراد و زمان 60 دقیقه
 Fig. 6. Adsorption isotherm of $Cd(II)$ on $GO/Fe_3O_4-Si-Pr-SH$ at initial metal ions concentration from 10 to 50 mg.l^{-1} , adsorbent dose of 0.01 g/l , pH 7 and temperature of $25 \text{ }^\circ\text{C}$ for 60 min.

رگرسیون آن‌ها در جدول ۱ آمده است. با توجه به شکل ۷، می‌توان دریافت که در غلظت‌های پائین‌تر یون فلزی، کارایی و شدت جذب بالاتر بوده و شیب نمودارها بیشتر است. در حالی که در غلظت‌های بالاتر شیب نمودار ملایم می‌شود که نشان دهنده شدت پائین‌تر جذب است و نشان می‌دهد که مکان‌های فعال در سطح جاذب سریع‌تر اشباع می‌شود.

براساس داده‌های جدول ۱، واضح است که مدل لانگ مویر

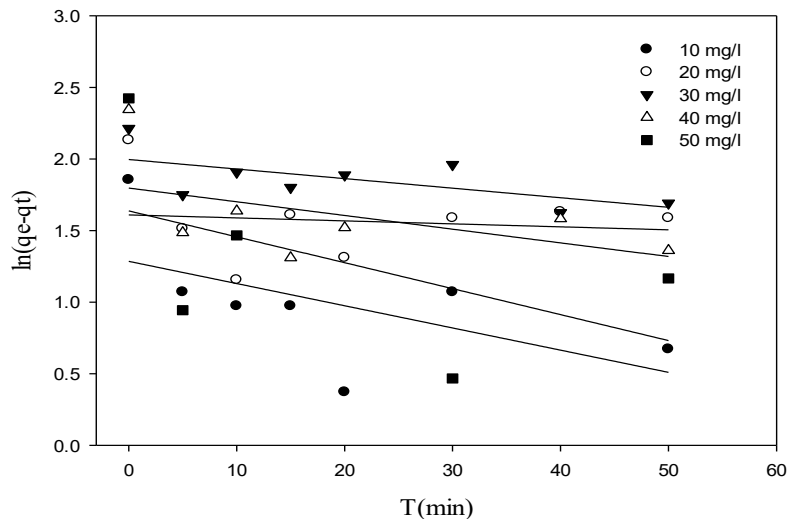
مانده در محلول به کار می‌رود، که این معادلات دارای پارامترهای ثابت معینی هستند که بیان‌کننده خصوصیات سطحی جاذب و نیز ارزیابی قابلیت جاذب برای جذب یون‌های فلزی است. همچنین برای مکانیسم جذب با توزیع انرژی گوسین^۱ بر یک سطح ناهمگن از فرم غیرخطی مدل دوپینین-راشکوویچ استفاده شد. ارزیابی جذب غیر خطی کادمیوم (II) در شکل ۷ و پارامترها و ضرایب همبستگی

1 Gaussian energy distribution

جدول ۱. پارامترهای لانگمویر، فرندلیچ و دوبینین-راشکوویچ در جذب کادمیوم با $GO/Fe_3O_4-Si-Pr-SH$

Table 1. Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich parameters for adsorption of Cd(II) onto $GO/Fe_3O_4-Si-Pr-SH$.

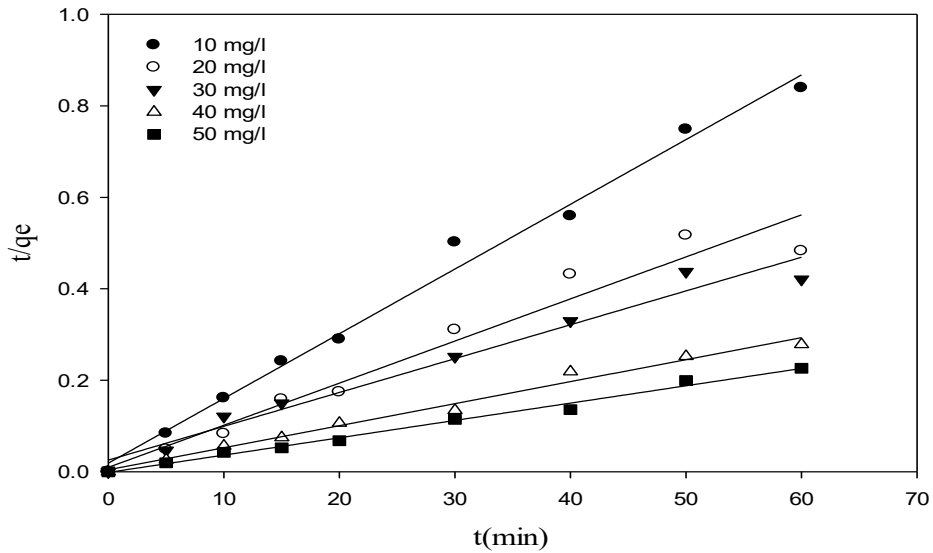
لانگمویر			فرندلیچ			دوبینین-راشکوویچ		
q_m (mg/g)	b (l/mg)	R^2	$1/n$	K_f	R^2	q_m (mg/g)	E (kJ/mol)	R^2
۴۳۵/۲۴	۰/۰۶۴۴	۰/۹۶	۰/۵۹	۴۱/۴۱	۰/۹۶۶	۲۳۷/۱۲	۳/۸۷	۰/۹۲



شکل ۸. نمودار سینتیکی شبه مرتبه اول کادمیوم توسط نانوذرات $GO/Fe_3O_4-Si-Pr-SH$
 Fig. 8. Pseudo- first order of cadmium adsorption onto $GO/Fe_3O_4-Si-Pr-SH$

لایه و بر یک سطح همگن بدون تداخل بین یون‌های جذب شده اتفاق می‌افتد. که در آن b (l.mg) ثابت تعادل است که به انرژی تشکیل پیوند فرآیند جذب باز می‌گردد که بازگوکننده مطلوبیت جذب است که مقدار آن ۰/۰۶۴۴ است. در نتیجه کادمیوم پیوند نسبتاً قوی با سطح جاذب دارد. در مدل فرندلیچ فرض بر این است که جذب چندلایه با توزیع غیریکنواخت انرژی مکان‌های جذب و نیز همراه با تداخل یون‌های جذب شده اتفاق می‌افتد [۱۷]. پارامترهای K_f و n ثابت‌های این مدل هستند که به ترتیب بازگوکننده ظرفیت و شدت جذب هستند. مقدار $1/n$ بین ۰ تا ۱ نشان دهنده ناهمگنی جاذب است [۳۲،۳۳]. مقدار K_f و $1/n$ به ترتیب ۴۱/۴۱ و ۰/۵۹ می‌باشد که مقادیر کم پارامتر $1/n$ و مقادیر بزرگتر پارامتر K_f نشان می‌دهد ظرفیت جذب و ناهمگنی جاذب از مطلوبیت خوبی برخوردار است و جاذب $GO/Fe_3O_4-Si-Pr-SH$ تمایل زیادی به جذب کادمیوم دارد.

($R^2=0/97$) و مدل فرندلیچ ($R^2=0/96$) تقریباً بطور یکسان تطبیق منطقی از روند جذب به دست می‌دهند. در حالی که این مقدار برای مدل دوبینین-راشکوویچ ($R^2=0/92$) است. حداکثر مقدار ظرفیت جذب گرافن اکساید تیول دار شده که توسط مدل لانگمویر برای کادمیوم $435/24$ mg/g بود؛ درحالی که مقدار تجربی بدست آمده آن $265/36$ mg/g بود. به هر حال، این مقادیر در مقایسه با پژوهش اخیر صورت گرفته مانند 83 mg/g برای جاذب GO [۳۰] و 177 mg/g برای جاذب $Cs/GO-SH$ [۱۳] از نتایج مطلوبی برخوردار است. ثابت‌های ایزوترم جذب می‌تواند مشخصات سطحی جاذب، کشش جاذب و آلاینده به یکدیگر و همچنین ظرفیت جذب آلاینده را مشخص کند. بنابراین ایزوترم‌های جذب با ارائه این اطلاعات مهم، برای طراحی و بهینه نمودن فرآیند جذب می‌تواند مفید باشد. مدل لانگ مویر بازگو کننده این است که روند جذب غالب به صورت تک



شکل ۹. نمودار سینتیکی شبه مرتبه دوم کادمیوم توسط نانوذرات GO/Fe₃O₄-Si-Pr-SH
 Fig. 9. Pseudo-second order of cadmium adsorption onto GO/Fe₃O₄-Si-Pr-SH

جدول ۲. پارامترهای جذب سینتیک با استفاده از مدل شبه اول و مدل شبه مرتبه دوم

Table 2. Kinetic adsorption parameters obtained using pseudo-first-order and pseudo-second-order models.

غلظت (mg/l)	$q_{e(Exp)}$	مدل سینتیکی شبه مرتبه اول			غلظت (mg/l)	$q_{e(Exp)}$	مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم		
		K_1	$q_{e2}(\text{ mg/g})$	R^2			K_2	$q_{e2}(\text{ mg/g})$	R^2
۱۰	۷۱/۵۱	۰/۰۳۵	۱۹/۲۶	۰/۳۳	۱۰	۷۱/۵۱	۰/۰۱	۷۰/۹۲	۰/۹۹
۲۰	۱۳۵/۴۹	۰/۰۰۴	۴۰/۷۲	۰/۰۱	۲۰	۱۳۵/۴۹	۰/۰۰۸	۱۰۸/۶۹	۰/۹۵
۳۰	۱۶۳/۵۴	۰/۰۱۵	۹۹/۳۱	۰/۴۰	۳۰	۱۶۳/۵۴	۰/۰۰۲	۱۳۵/۱۳	۰/۹۷
۴۰	۲۲۱/۰۲	۰/۰۲۲	۶۲/۷۱	۰/۲۶	۴۰	۲۲۱/۰۲	۰/۰۰۵	۲۰۸/۳۳	۰/۹۸
۵۰	۲۶۵/۲۴	۰/۰۴۱	۴۳/۴۶	۰/۲۶	۵۰	۲۶۵/۲۴	۰/۰۱۰	۲۶۳/۱۵	۰/۹۹

معادله سینتیکی شبه درجه اول بر مبنای ظرفیت جاذب بوده و زمانی که جذب سطحی با استفاده از مکانیسم نفوذ از داخل یک لایه مرزی اتفاق افتد، کاربرد دارد [۲۹-۳۰]. با توجه به پارامترهای مدل شبه مرتبه اول ضرایب همبستگی آن ها در جدول ۲ آمده است. داده ها نشان می دهد که معادله سینتیکی شبه مرتبه اول برازش خوبی از داده ها ارائه نمی دهد بر خلاف آن مدل سینتیکی شبه مرتبه

۳-۶- بررسی سینتیک فرآیند جذب

شکل ۸ و شکل ۹ معادله سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم را نشان می دهد که با توجه به آن مشخص است که جذب شیمیایی مکانیسم غالب و کنترل کننده در فرآیند جذب سطحی بوده و بر مبنای جذب فاز جامد همچنین بیان می کند که جذب شیمیایی مرحله کندکننده فرآیند جذب سطحی است.

k ثابت سرعت واکنش
 qt ظرفیت جذب در زمان مشخص

مراجع

- [1] M. Karbarz, A.M. Khalil, K. Wolowicz, K. Kaniewska, J. Romanski, Z. Stojek, Efficient removal of cadmium and lead ions from water by hydrogels modified with cystine, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 6 (2018) 3962–3970.
- [2] F.Y. Wang, H. Wang, J.W. Ma, Adsorption of cadmium (II) ions from aqueous solution by a new low-cost adsorbent—Bamboo charcoal, *Journal of hazardous materials*. 177 (2010) 300–306.
- [3] R.A.K. Rao, M. Kashifuddin, Adsorption studies of Cd (II) on ball clay: Comparison with other natural clays, *Arabian Journal of Chemistry*. 9 (2016) 1233–1241.
- [4] N. Balkaya, H. Cesur, Adsorption of cadmium from aqueous solution by phosphogypsum, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 140 (2008) 247–254.
- [5] M. Iqbal, A. Saeed, S.I. Zafar, Hybrid biosorbent: an innovative matrix to enhance the biosorption of Cd (II) from aqueous solution, *Journal of hazardous materials*. 148 (2007) 47–55.
- [6] Ihsanullah, A. Abbas, A.M. Al-Amer, T. Laoui, M.J. Al-Marri, M.S. Nasser, M. Khraisheh, M.A. Atieh, Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications, *Separation and Purification Technology*. 157 (2016) 141–161.
- [7] H. Qiu, L. Lv, B. Pan, Q. Zhang, W. Zhang, Q. Zhang, Critical review in adsorption kinetic models, *Journal of Zhejiang University Science A*. 10 (2009) 716–724.
- [8] V.K. Gupta, S. Agarwal, T.A. Saleh, Chromium removal by combining the magnetic properties of iron oxide with adsorption properties of carbon nanotubes, *Water Research*. 45 (2011) 2207–2212.
- [9] T. Liu, Z.-L. Wang, L. Zhao, X. Yang, Enhanced chitosan/Fe 0-nanoparticles beads for hexavalent chromium removal from wastewater, *Journal*

دوم با ضریب همبستگی متوسط $R^2=0/99$ از میزان همبستگی خوبی برخوردار است. با توجه به مقادیر q_{e2} به دست آمده مشخص است که این داده‌ها به مقادیر تجربی آن ($q_{e,exp}$) بسیار نزدیک است. از طرفی با افزایش غلظت از ۱۰ به ۵۰ mg/l از شیب نمودارها کاسته شده و مقادیر ثابت معادله شبه مرتبه دوم (K_2) در کل روند کاهشی دارد که بازگوکننده اشباع سریع مکان‌های فعال جذب توسط یون‌های فلزی است. این نتایج بیانگر این است که فرآیند حذف کادمیوم (II) از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند و با توجه به برازش خوب با مدل هم‌دمای لانگ مویر می‌توان نتیجه گرفت که، جذب به صورت تک لایه و مکانیسم غالب و کنترل کننده در فرآیند جذب سطحی جذب شیمیایی بوده است که با پژوهش لی^۱ و همکاران در استفاده از کامپوزیت کیتوزان و گرافن اکساید تیول دار شده برای حذف فلزات سنگین سرب، مس و کادمیوم هم خوانی دارد [۱۳].

۴- نتیجه گیری

باتوجه به مطالعه انجام شده مشخص شد که تیول دار کردن نانوذرات اکسید گرافن ظرفیت جذب آن را به مقدار زیادی افزایش می‌دهد. همچنین نتایج نشان داد که افزایش مقدار جاذب میزان حذف را افزایش داده و pH برابر با ۷ بهینه برای حذف کادمیوم است. همچنین با افزایش غلظت اولیه کادمیوم میزان حذف کاهش پیدا می‌کند. در برازش مدل‌های هم‌دما نتایج نشان داد که روند جذب با مدل‌های لانگ مویر و فرندلیچ از تطبیق خوبی برخوردار است و روند سنتیک جذب از مدل شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. با توجه به نتایج این مطالعه می‌توان دریافت که جاذب‌هایی با گروه عاملی تیول به دلیل تمایل یون‌های کادمیوم به گروه تیول، کارایی بیشتری در حذف کادمیوم از محیط آبی را دارند.

فهرست علائم

c_e	ظرفیت تعادلی
q_e	حداکثر ظرفیت جذب
q_m	بیشینه ظرفیت جذب
t	زمان
n	فاکتور ناهمگنی
b	ثابت تعادل
E	انرژی جذب
T	دما بر حسب کلونین

- Pharmaceutical Research International. 20 (2017) 1–9.
- [19] D. Robati, Pseudo-second-order kinetic equations for modeling adsorption systems for removal of lead ions using multi-walled carbon nanotube, *Journal of Nanostructure in Chemistry*. 3 (2013) 55.
- [20] D.L. Pavia, G.M. Lampman, G.S. Kriz, J.A. Vyvyan, *Introduction to spectroscopy*, Brooks Cole, 2008.
- [21] L. Ai, H. Huang, Z. Chen, X. Wei, J. Jiang, Activated carbon/CoFe₂O₄ composites: facile synthesis, magnetic performance and their potential application for the removal of malachite green from water, *Journal Chemical Engineering*. 156 (2010) 243–249.
- [22] G. Zhang, J. Qu, H. Liu, A.T. Cooper, R. Wu, CuFe₂O₄/activated carbon composite: a novel magnetic adsorbent for the removal of acid orange II and catalytic regeneration, *Chemosphere*. 68 (2007) 1058–1066.
- [23] N. Yang, S. Zhu, D. Zhang, S. Xu, Synthesis and properties of magnetic Fe₃O₄-activated carbon nanocomposite particles for dye removal, *Materials Letters*. 62 (2008) 645–647.
- [24] S. Chen, Q. Yue, B. Gao, X. Xu, Equilibrium and kinetic adsorption study of the adsorptive removal of Cr (VI) using modified wheat residue, *Journal of Colloid and Interface Science*. 349 (2010) 256–264.
- [25] J. Hizal, R. Apak, Modeling of copper (II) and lead (II) adsorption on kaolinite-based clay minerals individually and in the presence of humic acid, *Journal of colloid and interface science*. 295 (2006) 1–13.
- [26] C. He-Ying, L. Zhao-Xia, Q. Guo-Li, K. De-Guo, W. Si-Xin, L. Yun-Cai, D. Zu-Liang, First-principles study of structures and electronic properties of cadmium sulfide clusters, *Chinese Physics B*. 17 (2008) 2478.
- [27] J. Lu, Y. Li, X. Yan, B. Shi, D. Wang, H. Tang, Sorption of atrazine onto humic acids (HAs) coated nanoparticles, *Colloids Surfaces A Physicochem. Journal of hazardous materials*. 347 (2009) 90–96.
- Chemical engineering. 189 (2012) 196–202.
- [10] Afkhami, T. Madrakian, A. Amini, Z. Karimi, Effect of the impregnation of carbon cloth with ethylenediaminetetraacetic acid on its adsorption capacity for the adsorption of several metal ions, *Journal of hazardous materials*. 150 (2008) 408–412.
- [11] S. h Sheshmani, F.M. Arab, R. Amini, Iron (III) Hydroxide/ Graphene oxide nano composite and investigation of lead adsorption, *Jornal of applied researches in Chemistry*. 6 (2013) 17–23.
- [12] M. Hadavifar, N. Bahramifar, H. Younesi, Q. Li, Adsorption of mercury ions from synthetic and real wastewater aqueous solution by functionalized multi-walled carbon nanotube with both amino and thiolated groups, *journal Chemical engineering*. 237 (2014) 217–228.
- [13] Y. Yang, J. Shao, Synthesis of sulfhydryl chitin and its adsorption properties for heavy metal ions, *Journal of Applied Polymer Science*. 77 (2000) 151–155.
- [14] B.C. Chen, Q. Yang, Y. Yang, W. Lv, Y. Wen, P. Hou, M. Wang, H. Cheng, Self-Assembled Free-Standing Graphite Oxide Membrane, *advanced materials*. 21 (2009) 3007–3011.
- [15] H. Khan, M.J. Ahmed, M.I. Bhangar, A simple spectrophotometric determination of trace level mercury using 1, 5-diphenylthiocarbazone solubilized in micelle, *Analytical Sciences*. 21 (2005) 507–512.
- [16] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum., *Journal of the American Chemical society*. 40 (1918) 1361–1403.
- [17] Y. Sağ, Y. Aktay, Application of equilibrium and mass transfer models to dynamic removal of Cr (VI) ions by chitin in packed column reactor, *Process Biochemistry*. 36 (2001) 1187–1197.
- [18] D. Balarak, F.K. Mostafapour, H. Azarpira, A. Joghataei, Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of ampicilin unto montmorillonite nanoparticles, *Journal of*

- Journal of hazardous materials. 297 (2015) 251–260.
- [31] Y.-S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process biochemistry*. 34 (1999) 451–465.
- [32] S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Vetenskapsakademiens. Handl.* 24 (1898) 1–39.
- [33] V.C. Srivastava, I.D. Mall, I.M. Mishra, Removal of cadmium (II) and zinc (II) metal ions from binary aqueous solution by rice husk ash, *Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects. Asp.* 312 (2008) 172–184.
- [28] K.L. Chen, M. Elimelech, Interaction of fullerene (C60) nanoparticles with humic acid and alginate coated silica surfaces: measurements, mechanisms, and environmental implications, *Environmental science & technology. Technol.* 42 (2008) 7607–7614.
- [29] G. Bhanjana, N. Dilbaghi, K.-H. Kim, S. Kumar, Carbon nanotubes as sorbent material for removal of cadmium, *Journal of Molecular Liquids*. 242 (2017) 966–970.
- [30] P. Tan, J. Sun, Y. Hu, Z. Fang, Q. Bi, Y. Chen, J. Cheng, Adsorption of Cu²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ from aqueous single metal solutions on graphene oxide membranes,

چگونه به این مقاله ارجاع دهیم

E. Mohammadnia, M. Hadavifar, H. Veisi, Adsorption of Cadmium (II) onto Thiolated Graphene Oxide and Kinetic Investigations, *Amirkabir J. Civil Eng.*, 52(1) (2020) 275-286.

DOI: [10.22060/ceej.2018.14660.5710](https://doi.org/10.22060/ceej.2018.14660.5710)

