



Semnan University

Journal of Applied Chemistry

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>



Research Article

Study the Adsorption Process of Cadmium Ions by Fe₃O₄/L-methionine/Graphene oxide and Graphene aerogel Nanocomposites from Aqueous Environments

Nooshin Abbasi, Parviz Aberoomand Azar*^{ORCID}, Mohammad Saber Tehrani^{ORCID}, Javad Mokhtari Aliabad^{ORCID}

Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 09/Jul/2022

Revised: 13/Jan/2023

Accepted: 11/Feb/2023

Keywords:

L-methionine, Cadmium,
Graphene aerogel,
Adsorption capacity

ABSTRACT

In this research, Fe₃O₄/L-methionine/graphene oxide and graphene aerogel nanocomposites (Fe₃O₄/L-Met/GO, Fe₃O₄/L-Met, Fe₃O₄/L-Met/GA) were synthesized. Then the structure of the synthesized nanocomposites was confirmed by FT-IR, FE-SEM and BET analyses.

Then, the effect of different experimental parameters such as initial pH and contact time on the process of cadmium surface adsorption were investigated. The results showed that the highest percentage of cadmium absorption (90%) occurred at pH=6 by Fe₃O₄/L-Met/GA nano adsorbent. Therefore, the cadmium (Cd²⁺) absorption capacity by Fe₃O₄/L-Met/GA nanocomposite (212.31 mg/g) is obtained higher than the cadmium (Cd²⁺) absorption capacity by Fe₃O₄/L-Met nanocomposites (201.23 mg/g). Adsorption kinetics data showed excellent fit with pseudo-second-order models (R²>0.99) and Freundlich isotherm models.

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2023.27766.2086>

© 2023 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

*.Corresponding author: Associated Professor, Department of chemistry. E-mail address: parvizaberoomand@gmail.com

How to cite this article: Abbasi, N., Aberoomand Azar, P., Tehrani, M. S., & Mokhtari Aliabad, J. (2023). Study the absorption process of cadmium ions by Fe₃O₄/L-methionine/graphene oxide and graphene Aerogel nanocomposites from aqueous environments. *Applied Chemistry*, 18(68), 303-322. (in persian)

مطالعه فرایند جذب یون‌های کادمیوم توسط نانوکامپوزیت های L/Fe_3O_4

متیونین/گرافن اکسید و گرافن ایروزل از محیط‌های آبی

نوشین عباسی، پرویز آبرومندآذر*، محمدصابر تهرانی، جواد مختاری علی‌آباد

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۰۱/۰۴/۱۸

تاریخ تصحیح: ۰۱/۱۰/۲۳

تاریخ پذیرش: ۰۱/۱۱/۲۲

چکیده

در این پژوهش، سنتز نانوکامپوزیت‌های L/Fe_3O_4 -متیونین و گرافن اکسید و گرافن ایروزل (Fe_3O_4/L - Fe_3O_4/L -Met/GO, Fe_3O_4/L -Met) (Met/GA) انجام شد. سپس ساختار نانوکامپوزیت‌های سنتز شده توسط آنالیزهای FT-IR، FE-SEM و BET تایید شد.

سپس تأثیر پارامترهای تجربی مختلف مانند pH اولیه و زمان تماس بر فرآیند جذب سطحی کادمیوم مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که بالاترین درصد جذب کادمیوم (۹۰٪) در pH=6 توسط نانو جاذب Fe_3O_4/L -Met/GA رخ داد. بنابراین، ظرفیت جذب کادمیوم (Cd^{2+}) توسط نانوکامپوزیت Fe_3O_4/L -Met/GA (۲۱۲,۳۱ میلی‌گرم بر گرم) بیشتر از ظرفیت جذب کادمیوم (Cd^{2+}) توسط نانوکامپوزیت‌های Fe_3O_4/L -Met (۲۰۱,۲۳ میلی‌گرم بر گرم) به دست آمد. داده‌های سینتیک جذب برازش عالی را با مدل‌های شبه مرتبه دوم ($R^2 > 0.99$) و مدل‌های ایزوترم فروندلیچ نشان دادند.

کلمات کلیدی: L-متیونین، کادمیوم، گرافن ایروزل، ظرفیت جذب.

۱- مقدمه

فاضلاب صنایع مختلف حاوی مقادیر زیادی مواد آلی و معدنی سمی هستند. دفع ناقص و غیر اصولی فاضلاب‌ها باعث ورود مقادیر زیاد فلزات سنگین به محیط زیست شده است. این فلزات دارای خاصیت تجمع زیستی بوده و اثرات سمی آنها در بدن موجودات زنده به صورت مزمن است [۱-۳]. آلاینده‌های مختلف آب مانند فلزات سنگین، رنگ‌های آلی، آلاینده‌های شیمیایی و بقایای داروها (داروها) و غیره در مقالات گزارش شده‌اند [۴-۶].

آلودگی آب با آلاینده‌های معدنی، به ویژه فلزات سنگین مانند کبالت، منگنز، کادمیوم، قلع، آهن، نقره، سرب موضوع مهمی بوده است [۷]. فلزات سنگین از طریق زنجیره غذایی از گیاهان به بدن حیوانات و انسان‌ها می‌رسند [۸-۱۱]. بنابراین، توسعه یک روش کارآمد برای حذف آلاینده‌های معدنی و آلی از آب، با توجه به پایداری، تمایل زیاد مهاجرت و حلالیت این فلزات در آب ضروری است [۱۲].

کادمیوم یک فلز سنگین به شدت سمی است، که در کبد و کلیه‌ها ذخیره شده و باعث بیماری‌های کلیوی می‌گردد. حضور بیش از حد مجاز کادمیوم همچنین باعث پوکی استخوان و شکنندگی آن شده و منجر به درد شدید در مفاصل می‌گردد. همچنین

کادمیوم سبب نقص جنینی، تخریب DNA، سرطان‌زایی و جهش‌زایی، آسیب به سیستم ایمنی و ناهنجاری‌های روانی می‌شود [۱۳].

طبق استانداردهای جهانی، بیشترین غلظت مجاز کادمیوم در آب‌های آشامیدنی کمتر از ۰/۰۰۵ میلی‌گرم در لیتر است. تخلیه زباله‌های ناشی از استخراج آلیاژها، کارخانجات ذوب فلزات، سرامیک سازی‌ها، آبکاری فلزات، صنایع چوب و پارچه و استخراج سرب و لجن فاضلاب ناشی از این صنایع از منابع اصلی ورود کادمیوم به آب هستند [۱۴].

برای حذف فلزات سنگین روش‌های مختلف فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی وجود دارد. از روش‌های متداول حذف فلزات سنگین می‌توان به رسوب دهی شیمیایی با آهنک و سود، فیلتراسیون و فرآیندهای غشایی، الکترودیالیز، فرآیند تبادل یون، اکسیداسیون و احیاء شیمیایی اشاره نمود. روش‌های فیزیکی و شیمیایی ذکر شده در فوق اغلب گران قیمت بوده و مستلزم سرمایه‌گذاری زیاد برای ساخت و بهره برداری است و اغلب در جاهایی که غلظت فلزات سنگین بالا است، کاربرد داشته و اگر غلظت فلزات سنگین در فاضلاب کم باشد، این تکنولوژی‌ها اثرگذاری لازم و مناسب را نداشته و یا پر هزینه خواهند بود [۱۵، ۱۶].

جذب سطحی روشی دیگر برای حذف آلودگی آب‌ها است. جذب سطحی فلزات به وسیله نانوذرات یک فن آوری سازگار با محیط زیست است که طی سالیان اخیر به عنوان عامل مؤثری برای از بین بردن آلودگی‌های آلی و یون‌های فلزات سنگین از آب و فاضلاب مورد توجه قرار گرفته است. از دلایل کاربرد وسیع نانوذرات در جذب سطحی می‌توان به سطح ویژه بالا، مکان‌های فعال بیشتر جهت جذب، راندمان جذب بالا، واکنش پذیری زیاد و توانایی نانوذرات در پراکنده شدن در محلول آبی اشاره نمود [۱۸]. امروزه پژوهش‌های گسترده‌ای روی جاذب‌های نسل جدید همانند اکسید گرافن (GO) و نانوکامپوزیت‌های انجام می‌شود [۱۹، ۲۰]. گرافن به دلیل داشتن سطح ویژه بزرگ و گروه‌های عاملی متعدد حاوی اکسیژن مانند گروه‌های کربوکسیلات، کربونیل، اپوکسی و هیدروکسیل در آن، به عنوان یک جاذب با کارایی بالا معرفی شده است [۲۱، ۲۲]. همچنین گرافن آئروژل، که از یک ساختار گرافن متخلخل سه بعدی منحصر به فرد تشکیل شده است، دارای خواص عالی مانند مساحت سطح بالا (m^2g^{-1} 530^1 ~)، تخلخل بالا، چگالی کم، رسانایی الکتریکی بالا و خواص مکانیکی خوب به دلیل ترکیبی از ساختارهای متخلخل سه‌بعدی و خواص عالی گرافن هستند [۲۳، ۲۴]. نانوکامپوزیت های گرافن و نانوذرات مگنتیت سوپرپارامگناطیس (Fe_3O_4) به دلیل زیست سازگاری، قابلیت بازیافت مغناطیسی موثر و هزینه کم کاندیدای خوبی برای حذف آلودگی فلزی و معدنی هستند [۲۵].

L-متیونین یک اسید آمینه مهم حاوی گوگرد است که نقش مهمی در انواع فرآیندهای سلولی از جمله سنتز پروتئین، تنظیم عملکردهای کاتالیزوری ایفا می‌کند [۲۶]. اسیدهای آمینه، به دلیل زیست سازگاری و غیر تهاجمی بودن برای محیط زیست، برای کاهش و اصلاح سطح GO استفاده می‌شوند [۲۷]. علاوه بر این، اسیدهای آمینه به دلیل داشتن گروه‌های عاملی فعال (-

به عنوان منبع نیتروژن استفاده می شود که به عنوان اصلاح سطح برای گرافن استفاده می شود. گرافن دوپ شده با نیتروژن برای بهبود قابلیت های الکتروکاتالیزوری، الکتروشیمیایی و ذخیره سازی مورد بررسی قرار گرفته است [۲۸]. در این مطالعه، L-متیونین برای عامل دار کردن GO استفاده می شود که برهمکنش الکترواستاتیکی بین نانوذرات Fe_3O_4 و GO را در طول سنتز افزایش می دهد.

از آنجایی که گرافن اکساید و گرافن آنروژل یکی از جاذب های بسیار عالی برای حذف آلودگی آب هستند، بنابراین کامپوزیت های، $Fe_3O_4/L-Met$ ، $Fe_3O_4/L-Met/GO$ و $Fe_3O_4/L-Met/GA$ طبق یک روش یک مرحله ای و سبز تهیه شده و کاربرد آنها به عنوان جاذب برای حذف کادمیوم از محیط آبی برای اولین بار مورد ارزیابی قرار گرفت. سپس تأثیر عوامل مهمی مانند pH و اثر زمان تماس بر عمل جذب مورد بررسی قرار گرفت. علاوه بر این، داده های جذب با استفاده از معادلات ایزوترم مدل سازی شدند و سینتیک و ترمودینامیک مربوطه برای دستیابی به فرآیند جذب مورد مطالعه قرار گرفتند.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و روش ها

پودر گرافیت، اسید سولفوریک (۹۹ درصد)، پرمنگنات پتاسیم ($KMnO_4$) و نیترات سدیم (۹۸ درصد) از مرک تهیه شدند. L-Met از شرکت HiMedia، هند خریداری شده است. NH_3 (25%) (۹۸ درصد) و سایر حلال ها بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. نیترات کادمیوم به عنوان منبع فلزات سنگین مورد استفاده قرار گرفت. همچنین در تمامی مراحل آزمایشی از آب مقطر خالص استفاده شد.

۲-۲- دستگاه های مورد استفاده

طیف مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) به وسیله دستگاه شیمیادازو ساخت ژاپن ثبت شد. طیف ها در محدوده $4000 - cm^{-1}$ به وسیله تهیه قرص KBr از نمونه ها گرفته شدند. از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) MIRA III ساخت کشور چک برای بررسی ریخت شناسی جاذب تهیه شده استفاده شد. ایزوترم های جذب/اجذب نیتروژن (BET) با استفاده از دستگاه Belsorp- mini II analyzer ساخت کشور ژاپن اندازه گیری شد. جداسازی مواد از محلول توسط دستگاه سانتریفیوژ مدل Hemle انجام شد. تنظیم PH محلول ها توسط دستگاه PH متر ZAG CHEM مدل PTR79 انجام شد. برای تشخیص کادمیم جذب شده در جاذب های تهیه از روش طیفسنجی جذب اتمی استفاده شد. در این مطالعه دستگاه جذب اتمی از نوع Perkin-Elmer مدل Analyst 100 برای اندازه گیری غلظت یون کادمیوم استفاده شد.

۳-۲- سنتز گرافن آئروژل

ابتدا گرافن اکسید با روش اکسیداسیون پودر گرافیت بر اساس روش های اصلاح شده هامر تهیه شد [۲۹]. سپس ۰/۴ گرم گرافن اکسید در آب توسط امواج فراصوت پراکنده شد تا به غلظت 1.5 mg ml^{-1} برسد. سپس محلول به دست آمده به اتوکلاو ۵۰ میلی لیتری با پوشش تفلون منتقل شد و در دمای 180°C به مدت ۱۲ ساعت قرار گرفت. هیدروژل به دست آمده از طریق فرآیند خشک کردن انجمادی به مدت ۲۴ ساعت خشک شد تا گرافن آئروژل سیاه رنگ به دست آید.

۴-۲- سنتز کامپوزیت Fe_3O_4/L -Met

برای سنتز این نانوکامپوزیت، بعد از تهیه L -متیونین، نسبت مولی ۱:۲ از نمک‌های فلزی Fe^{3+} (0.54 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$) و Fe^{2+} (0.278 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$) در یک بالن ۲۵۰ میلی لیتری اضافه گردیدند [۳۰]. بعد از اینکه مخلوط واکنش تحت اتمسفر نیتروژن در دمای 80°C تحت اتمسفر نیتروژن به مدت یک ساعت با همزن مغناطیسی قرار گرفت. سپس ۵ میلی لیتر از L -متیونین (2 mol. L^{-1}) به مخلوط واکنش اضافه گردید و پس از ۳۰ دقیقه، محلول آمونیاک (۲۵٪) به سرعت به مخلوط واکنش اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۲ ساعت در دمای 80°C تحت همزن مغناطیسی قرار گرفت. در نهایت رسوب سیاه رنگ به دست آمده توسط آهنربا جدا گردید و چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد و در آن خلا در دمای 25°C خشک گردید.

۵-۲- آزمایشات جذب

تمام آزمایش‌های جذب مربوط به حذف کادمیوم در سیستم ناپیوسته و بصورت مجزا انجام شد. محلول استوک کادمیوم از انحلال میزان مشخصی از نمک آن در 500 ml آب مقطر به دست آمد. سپس با رقیق سازی آن، محلول با غلظت‌های اولیه مورد نیاز (۱۰، ۲۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر) تهیه گردید. برای تنظیم pH از محلول‌های ۰/۱ نرمال HCL و NaOH استفاده شد و محدوده pH بین ۳ تا ۸ مورد بررسی قرار گرفت.

میزان جذب کادمیوم توسط انواع نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی متیونین-اکسید آهن با افزودن 1 mg جاذب به درون $2/5 \text{ mL}$ محلول یونی کادمیوم با غلظت 50 ppm افزوده شد و مخلوط شدن با سرعت همزن 500 rpm در دمای محیط به مدت دو ساعت مورد بررسی قرار گرفت. پس از گذشت مدت زمان یک ساعت نمونه‌ها به کمک صافی از محلول یونی جدا شدند و میزان جذب کادمیوم با استفاده از روش جذب اسپکتروسکوپی اتمی (AAS) مورد مطالعه قرار گرفت.

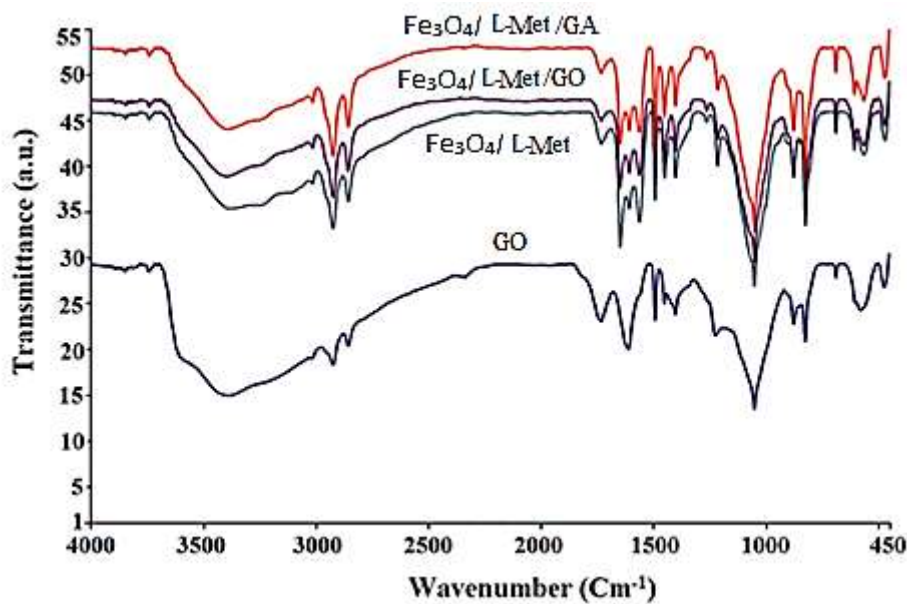
ظرفیت جذب کادمیوم توسط جاذب‌های مختلف طبق معادله (۱) محاسبه شد، که در این معادله C_0 غلظت اولیه کادمیوم در محلول بر حسب میلی گرم بر لیتر، C_e غلظت تعادلی کادمیوم در محلول بر حسب میلی گرم بر لیتر، V حجم محلول بر حسب لیتر و m وزن جاذب بر حسب گرم است [۳۱].

$$Q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- مشخصه یابی جاذب

شکل ۱ طیف مادون قرمز نمونه‌های $Fe_3O_4/L-Met$ ، $Fe_3O_4/L-Met/GO$ و $Fe_3O_4/L-Met/GA$ را نشان می‌دهد. در طیف زیر قرمز گرافن اکسید نوارهای شاخص شامل یک نوار پهن کششی H-O در 3400 cm^{-1} و دو نوار کششی قوی مربوط به $C=O$ گروه کربوکسیلیک اسید و $C=C$ را به ترتیب در نواحی 1730 و 1618 cm^{-1} را نشان می‌دهد [۳۲]. طیف زیر قرمز نمونه $Fe_3O_4/L-Met$ نوارهایی در نواحی حدود 1570 و 1402 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی $C=O$ و $C-O$ را به ترتیب نشان می‌دهند. همچنین نوار قوی در ناحیه 580 cm^{-1} مربوط به $Fe-O$ مشاهده می‌شود که تأیید کننده تشکیل نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/L-Met$ است [۳۳]. طیف زیر قرمز نمونه $Fe_3O_4/L-Met/GO$ در ناحیه 2925 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی H-C است.

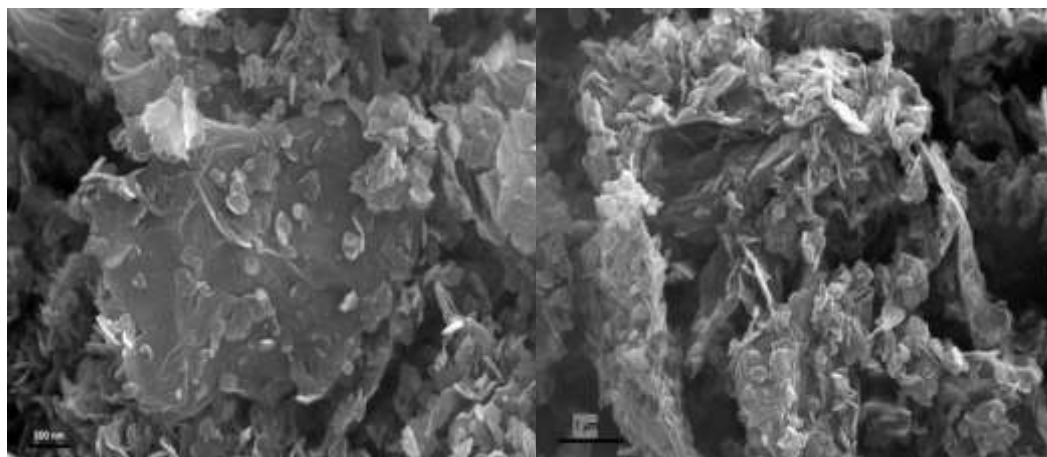
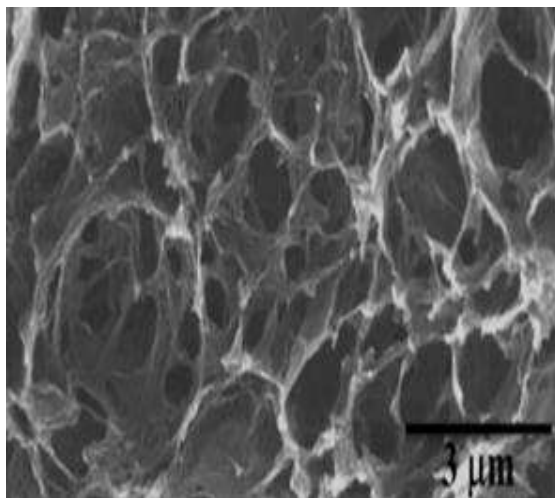


شکل ۱: طیف FTIR کامپوزیت های گرافیت، GO و نانوکامپوزیت های سنتز شده

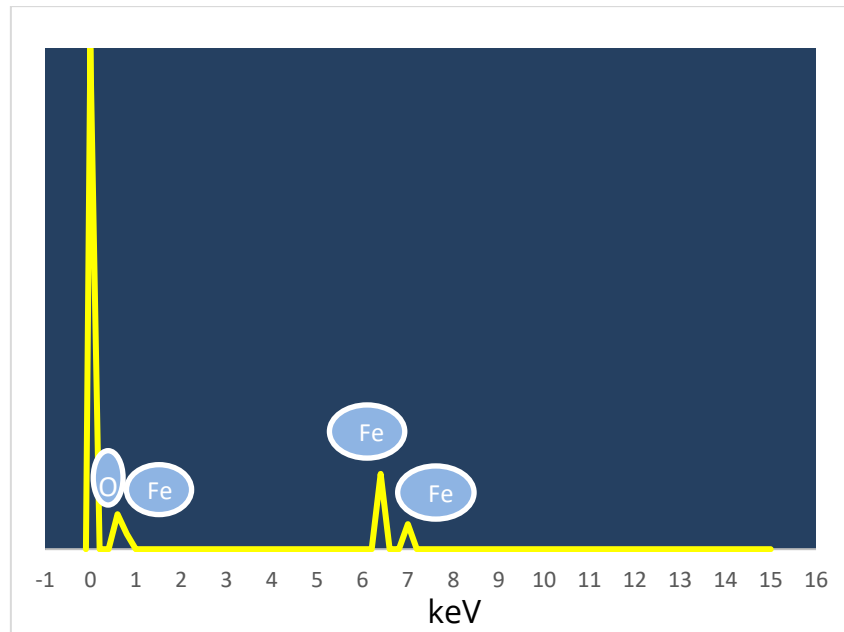
مورفولوژی نانوکامپوزیت های L/Fe_3O_4 -متیونین با استفاده از آنالیز FE-SEM مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۲ نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت L/Fe_3O_4 -متیونین شکل تقریباً کروی دارند. طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس^a EDX (شکل ۳) نشان می‌دهد که وجود اتم های Fe و O به ترتیب با ۷۵٪ و ۱۵٪ درصد وزنی، که نزدیک به مقدار درصد وزنی نظری مگنتیت خالص

^a Energy-dispersive X-ray spectroscopy

است. طیف EDX همچنین نشان می دهد که حضور (5.21) %C، (3.8) %N و (~1) %S که از L-Met ناشی می شوند، تأیید می کند که L-Met به طور موثر بر روی سطح نانوذرات Fe_3O_4 پوشیده شده است.

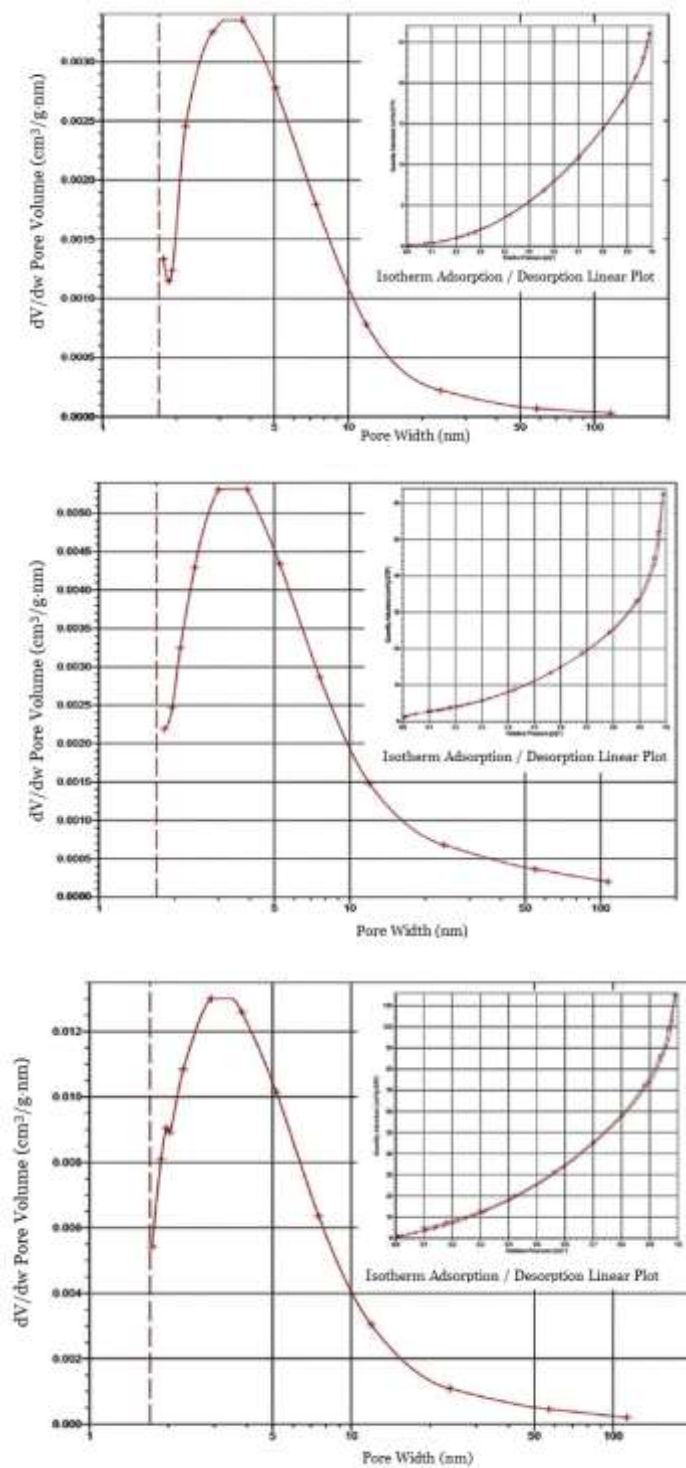


شکل ۲: تصاویر FE-SEM نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/L-Met/GA$



شکل ۳: طیف سنجی پراش انرژی اشعه ایکس (EDX) نانوکامپوزیت $L\text{-Fe}_3\text{O}_4$ -متیونین

سطح ویژه نانوکامپوزیت‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{/L-Met/GO}$ ، $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{/L-Met}$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{/L-Met/GA}$ به ترتیب $12/52 \pm \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ، $21/08 \pm 1/13$ و $80/09 \pm 5/79$ با استفاده از آنالیز BET به دست آمد (شکل ۴). جذب یون کادمیوم توسط نانوکامپوزیت‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{/L-Met/GA}$ ظرفیت بالایی را نشان می‌دهد. این نتایج سطح مخصوص و تخلخل نانوکامپوزیت‌های سنتز شده در جدول ۱ ارائه شد و نشان داد که سطح مخصوص تاثیر بالایی بر فعالیت جذب دارد.



شکل ۴: تجزیه و تحلیل BET نانوکامپوزیت‌های (a) $Fe_3O_4/L-Met$ ، (b) $Fe_3O_4/L-Met/GO$ و (c) $Fe_3O_4/L-Met/GA(c)$

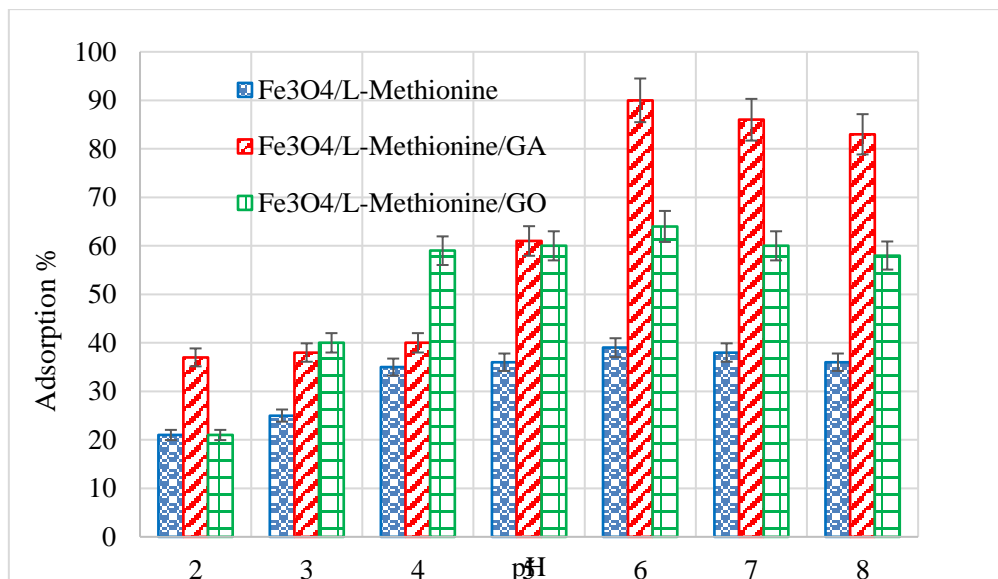
جدول ۱: سطح مخصوص و تخلخل نانوکامپوزیت‌های سنتز شده

نانوکامپوزیت ها	حجم حفره کل (cm ³ /gr)	سطح مخصوص کل (m ² /gr)	فشار بخار اشباع شده (KPa)
Fe ₃ O ₄ /L-Met	۰/۰۰۶۲۵۴	۴۱/۳۸±۱۲/۵۲	۹۱/۹۸۲
Fe ₃ O ₄ /L-Met/GO	۰/۰۰۸۲۱۸	۲۱/۰۸±۱/۱۳	۹۲/۲۴۵
Fe ₃ O ₄ /L-Met/GA	۰/۰۲۹۶۰۸	۸۰/۷۹±۵/۷۹	۹۲/۸۵۵

۳-۱- اثر pH

فاکتور pH نقش مهمی در حذف فلزات سنگین در فرآیند جذب دارد، بنابراین تنظیم pH برای حذف فلزات سنگین در محیط های آبی از اهمیت ویژه ای برخوردار است. در شکل ۵، اثر pH بر فرآیند جذب یون های کادمیوم توسط نانوکامپوزیت های Fe₃O₄/L-Met سنتز شده نشان داده شده است. بیشترین میزان جذب یون های کادمیوم در pH=۶ حدود ۹۰٪ است. با ادامه آزمایش ها تا pH ۸، کاهش در میزان جذب مشاهده گردید. مطالعات تغییرات pH برای به دست آوردن pH بهینه جذب طبق شکل ۵ نشان داد که pH بالاترین میزان جذب کادمیوم را نشان داد که با توجه به بار سطحی جاذب در pH ذکر شده و همچنین فرم غالب یون کادمیوم در این pH مطابقت دارد. با توجه به منابع نوع غالب یون کادمیوم در pH=۶/۵ به صورت Cd(OH)₂ و در pH > ۵/۵ به صورت Cd²⁺ و Cd(OH)⁺ است [۳۴].

در مقادیر بالاتر pH، با توجه به غلظت های بالای یون های هیدروکسید، کادمیوم به صورت یون Cd(OH)₂ رسوب نموده و نمی توان میزان باقی مانده کادمیوم در محلول را به جذب بر روی سطح CDS-GO نسبت داد. در pH های بازی به واسطه تشکیل رسوب کلوئیدی غلظت کادمیوم در محلول آبی کاهش پیدا می کند. این پدیده به دلیل اینکه رسوبات را نمی توان با عمل فیلتراسیون به طور کامل از محیط خارج کرد، به عنوان روشی جهت حذف مناسب نیست. pH های بالاتر برای پروتون زدایی از سطح جاذب مناسب تر و سایت های با بار منفی را افزایش می دهد که این امر سبب افزایش نیروی جاذبه بین سطح جاذب و یون های فلزی مثبت و در نتیجه افزایش ظرفیت جذب می شود. در این پژوهش، به علت پایین بودن ثابت تشکیل رسوب Cd(OH)₂ (K_{sp}) در pH بالاتر از ۶ سبب ایجاد رسوب می شود و این امر سبب کم شدن میزان جذب یون های کادمیوم می شود. از طرف دیگر در pH پایین تر سایت های با بار مثبت غالب بوده که سبب افزایش نیروی دافعه موجود بین سطح جاذب و یون های فلزی می شود و در نتیجه جذب فلز کاهش می یابد [۳۵].

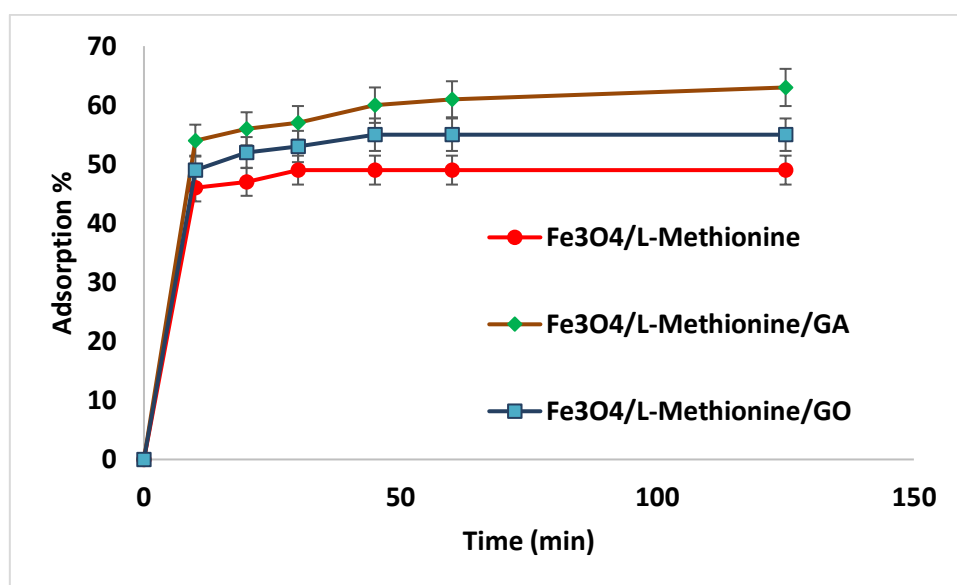


شکل ۵: تاثیر pH بر جذب Cd(II) توسط نانوکامپوزیت‌های سنتز شده

۳-۲- تأثیر زمان تماس در میزان جذب

زمان تماس پارامتر اصلی برای ارزیابی نقطه تعادل و سینتیک جذب است. آزمایش بررسی تأثیر زمان تماس بر جذب، با میزان 0.4 mg.L^{-1} جاذب و غلظت اولیه 50 mg.L^{-1} یون کادمیوم انجام شد. همان‌طور که در شکل ۶ نشان داده شده، نرخ جذب در ۳۰ دقیقه اول به سرعت افزایش می‌یابد.

به طوری که بیش از ۴۵٪ کادمیوم بوسیله Fe₃O₄/L-Met در ۲۰ دقیقه جذب شد و می‌توان گفت که در زمان ۲ ساعت نرخ جذب ثابت باقی مانده‌است. این سرعت جذب سریع تا حدی ناشی از فقدان مقاومت درونی داخلی و حضور تعداد زیادی از مکان‌های در دسترس برای جذب است. با طولانی شدن زمان تماس، میزان جذب ثابت باقی ماند.



شکل ۶: تأثیر زمان تماس بر درصد حذف کادمیوم

۳-۳- سینتیک جذب

سینتیک جذب برای تعیین مکانیسم کنترل فرآیندهای جذب استفاده می شود. سینتیک جذب توسط دو مدل مورد بررسی قرار گرفت که به طور گسترده به عنوان مدل های سینتیک استفاده می شوند [۳۶]. هر مدل با استفاده از معادله زیر نشان داده شده است:

مدل شبه مرتبه اول:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - K_1 t$$

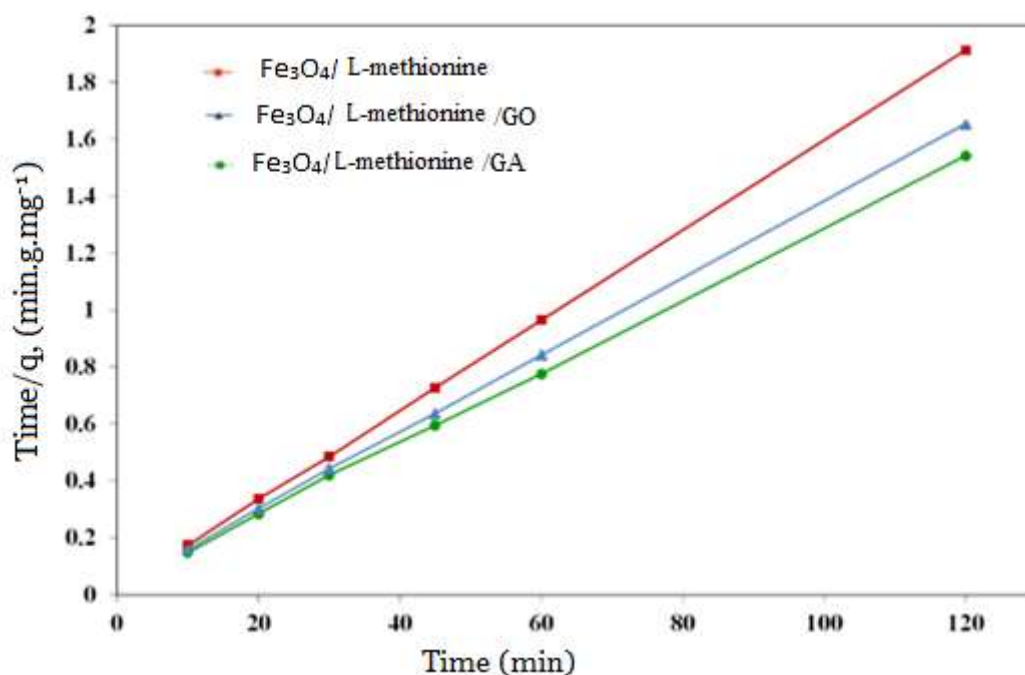
مدل سینتیکی شبه مرتبه اول نشان می دهد که میزان اشغال مکان های جذب متناسب با تعداد مکان های اشغال نشده است.

مدل شبه مرتبه دوم:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

سینتیک شبه مرتبه دوم بر این فرض استوار است که مکانیسم جذب شیمیایی نرخ جذب را کنترل می کند. جذب شیمیایی شامل انتقال الکترونیکی بین جاذب و جاذب است.

در این معادلات، q_t و q_e (mg.g⁻¹) ظرفیت جذب هر نوع Fe₃O₄/L-Met را به ترتیب در زمان های مشخص (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه) و زمان تعادل را نشان می دهند. (k₁ (min⁻¹) ثابت سرعت دینامیکی برای مدل شبه مرتبه اول و (k₂ (g.mg⁻¹.min⁻¹) ثابت سرعت دینامیک شبه مرتبه دوم است. ثابت های سرعت k₁، k₂ و مقدار جذب q_e در تعادل در معادلات سینتیک را می توان به ترتیب با شیب و عرض از مبدا نمودارهای سینتیک جذب یون های فلزات سنگین بر روی Fe₃O₄/L-Met به دست آورد. ضریب همبستگی (R²) با رگرسیون خطی محاسبه شد. نمودار سینتیک در شکل ۷ و پارامترهای سینتیک مربوطه در جدول ۲ نشان داده شده است. ضرایب همبستگی R² برای شبه مرتبه اول ۰،۸۷۲، ۰،۹۱۱، ۰،۹۷۹ و برای مدل شبه مرتبه دوم ۰،۹۹۹، ۰،۹۹۹ و ۰،۹۹۹ بود. بنابراین، داده های تجربی را می توان با مدل سینتیک شبه مرتبه دوم بهتر توضیح داد.



شکل ۷: سینتیک شبه مرتبه دوم جذب Cd(II) بر روی سه نوع نانوکامپوزیت تهیه شده

جدول ۲: ثابت‌ها و ضرایب همبستگی برای دو مدل سینتیکی

مدل پارامترها	شبه مرتبه اول		شبه مرتبه دوم		R ²
	k ₁ (min ⁻¹)	q _e (mg ⁻¹ .g)	k ₁ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q _e (mg ⁻¹ .g)	
Fe ₃ O ₄ /L-Met	0.0082	-0.18152	0.01707	62.5	0.872
Fe ₃ O ₄ /L-Met /GO	0.0117	0.365337	0.07018	34.48	0.999
Fe ₃ O ₄ /L-Met /GA	0.0078	-0.02122	0.06923	33.333	0.999

۳-۴- بررسی ایزوترم جذب

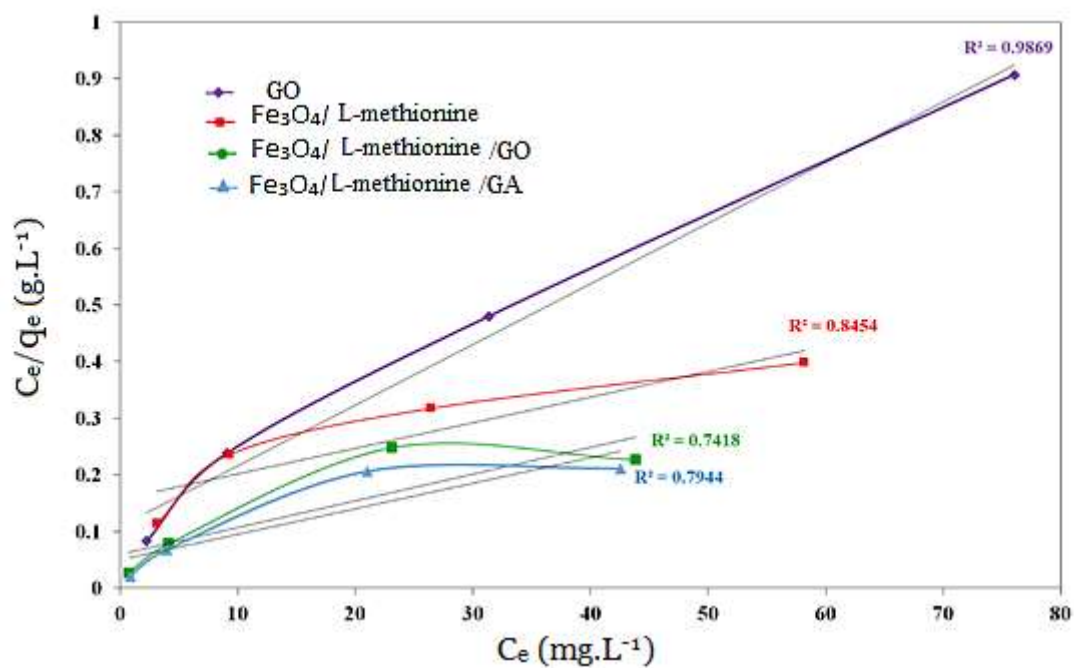
ایزوترم جذب اطلاعات مهمی در مورد برهمکنش بین یون جاذب و سطح جاذب ارائه می دهد [۳۷]. برای به دست آوردن مدل سازی ایزوترم Fe₃O₄/L-Met به عنوان جاذب، رفتار تعادلی جذب کادمیوم (II) در مدل های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و هنری تنظیم شد. ایزوترم های لانگمویر و فروندلیچ دو مدلی هستند که معمولاً برای معادلات ایزوترم جذب استفاده می شوند. مدل ایزوترم لانگمویر بر این فرض تکیه دارد که جذب روی یک سطح جاذب تک لایه و همگن با انرژی های جذب یکسان مستقل از پوشش سطح اتفاق می افتد و نشان می دهد که هیچ برهمکنشی بین مولکول های جذب شده وجود ندارد [۳۸]. به صورت زیر نمایش داده می شود:

$$C_e/q_e = C_e/q_m + 1/K_L q_m$$

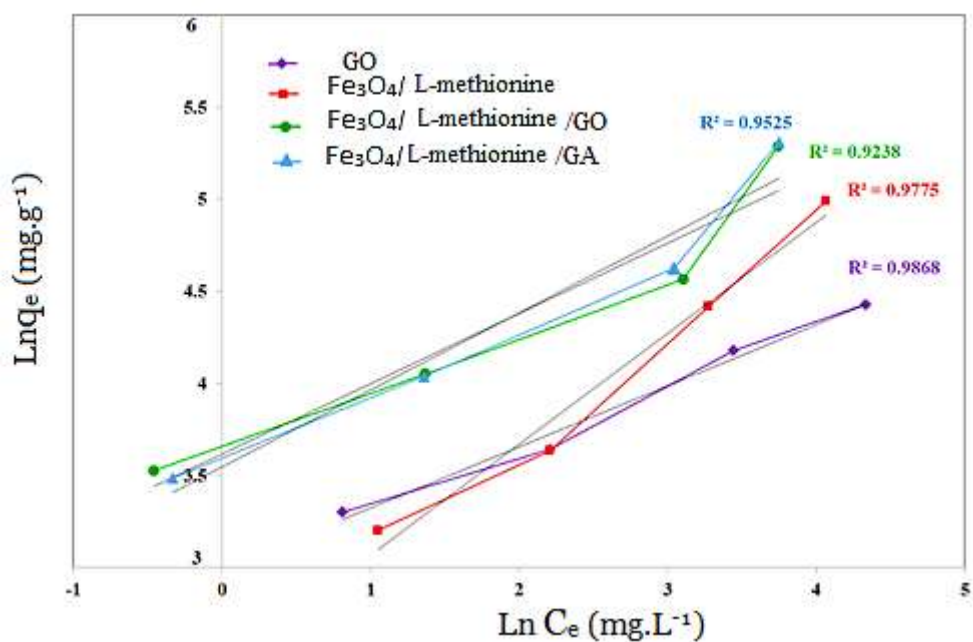
در مدل ایزوترم فروندلیچ فرض می‌شود که جذب هم روی جذب تک لایه (جذب شیمیایی) و هم چند لایه (جذب فیزیکی) اتفاق می‌افتد و جاذب روی سطحی ناهمگن با انرژی‌های مختلف جذب می‌شود. این مدل را می‌توان با معادله زیر نشان داد:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

عمدتاً، مقادیر ضریب همبستگی بالاتر به دست آمده توسط مدل ایزوترم فروندلیچ که تناسب بهتری با داده‌های تجربی نسبت به مدل‌های لانگمویر و هنری ایجاد می‌کند، نشان‌دهنده جذب شیمیایی یون‌های Cd(II) بر روی کامپوزیت‌های Fe₃O₄/L-Met است (شکل‌های ۸ و ۹). ثابت فروندلیچ (n/1) کوچکتر از ۱ است که یک فرآیند مناسب را نشان می‌دهد (جدول ۳). همچنین مقادیر حداکثر ظرفیت جذب محاسبه شده از معادله لانگمویر (q_{max}) نشان داد که جذب نانوکامپوزیت Fe₃O₄/L-Met/GA بیشتر است.



شکل ۸: مدل ایزوترم لانگمویر برای جذب کادمیوم در کامپوزیت‌های GO و Fe₃O₄/L-Met



شکل ۹: نمودار خطی ایزوترم فروندلیچ برای جذب کادمیوم روی کامپوزیت‌های GO و Fe_3O_4/L -Met

جدول ۳. پتانسیل‌های جذب جاذب‌های Fe_3O_4/L -Met سنتز شده

پارامترها			جاذب	مدل
R^2	$K_F (L \cdot mg^{-1})$	n	GO	فروندلیچ
0.986	19.925	3.0211	Fe_3O_4/L -Met	
0.977	12.182	1.6863	Fe_3O_4/L -Met	
0.923	35.623	2.5773	Fe_3O_4/L -Met /GO	
0.952	34.570	2.3923	Fe_3O_4/L -Met /GA	
R^2	$K_L (L \cdot mg^{-1})$	$q_{max} (mg \cdot g^{-1})$	GO	لانگمویر
			Fe_3O_4/L -Met	
0.986	0.0917	93.47	Fe_3O_4/L -Met	
0.845	0.0254	222.22	Fe_3O_4/L -Met /GO	
0.741	0.0754	208.33	Fe_3O_4/L -Met /GA	
0.794	0.08	222.22	Fe_3O_4/L -Met /GA	
R^2	$K_H (L \cdot mg^{-1})$		GO	هنری
			Fe_3O_4/L -Met	
0.917	0.74		Fe_3O_4/L -Met	
0.996	2.206		Fe_3O_4/L -Met /GO	
0.964	3.596		Fe_3O_4/L -Met /GA	
0.985	3.858		Fe_3O_4/L -Met /GA	

۳-۵- مقایسه نتایج

در جدول ۴ مقایسه‌ای بین میزان حداکثر ظرفیت جذب کادمیوم بر روی جاذب‌های دیگر گزارش شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، $Fe_3O_4/L-Met/GA$ در این مطالعه بالاترین ظرفیت جذب را دارد که می‌توان به خواص گرافن آتروژل که پیشتر ذکر شد، اشاره کرد.

جدول ۴: مقایسه ظرفیت جذب یون کادمیوم توسط جاذب‌های مختلف و کامپوزیت سنتزی

مرجع	مدل سینتیک	مدل ایزوترم	$q_{max} (mg.g^{-1})$	شرایط		جاذب
				Temp (K)	pH	
[۳۹]	PSO	L	34.36	298	7	نانولوله‌های کربنی (CNTs)
[۴۰]	PSO	L	26.88	303	5.6	(MCNT-HNO ₃)
[۴۱]	PSO	L	15.5	343	6-7	کربن آتروژل
[۴۲]	PSO	L	73.4	298	6.2	GNS ^{PF6}
[۴۳]	PSO	F	27.83	293	6-7	Fe_3O_4-GO
[۴۴]	PSO	L	83.8	333	5.8	غشاهای GO
[۴۵]	-	L	65	298	7.1	MMSp-GO
[۴۶]	-	L	10.56	308	4.5	Olive cake
پژوهش حاضر	PSO	F	208.33	298	5	$Fe_3O_4/L-Met$
پژوهش حاضر	PSO	F	222.22	298	5	$Fe_3O_4/L-Met/GO / Fe_3O_4/L-Met/GA$

۴- نتیجه‌گیری

در این کار پژوهشی، حذف یون‌های کادمیوم توسط جذب بر روی نانوکامپوزیت‌های $Fe_3O_4/L-Met$ ، $Fe_3O_4/L-Met/GO$ و $Fe_3O_4/L-Met/GA$ برای اولین بار به خوبی انجام شد. مناسب‌ترین کارایی جذب یون کادمیوم توسط کامپوزیت‌های $Fe_3O_4/L-Met$ در مقادیر مختلف pH نشان داد که $Fe_3O_4/L-Met/GO$ در pH معادل ۶ به دست آمد. نتایج حاصل از آزمایش جذب نشان داد که داده‌های سینتیک تطابق خوبی با مدل سینتیک شبه مرتبه دوم دارند در حالی که داده‌های ایزوترم جذب با مدل فروندلیچ مطابقت دارد. همچنین، نتایج حاصله نشان دادند $Fe_3O_4/L-Met/GA$ سینتیک حذف سریع و ظرفیت جذب بالاتری را برای حذف یون‌های فلزات سنگین از آب نشان داد. با توجه به روش ساخت آسان و ظرفیت جذب بالا و سنتیک سریع $Fe_3O_4/L-Met/GA$ برای حذف یون کادمیوم پیشنهاد می‌شود به عنوان یک جاذب موثر کاربرد داشته باشد.

۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله مراتب تقدیر و تشکر خود را از دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم تحقیقات بابت حمایت‌های مالی انجام این پژوهش ابراز میدارند.

۵- فهرست منابع و مآخذ

- [1] Qasem, N. A., Mohammed, R. H., & Lawal, D. U. (2021). Removal of heavy metal ions from wastewater: A comprehensive and critical review. *Npj Clean Water*, 4(1), 36.
- [2] Khan Mohammadi, Azizi, Seyed Naser, Razavizadeh, & Bibi Marzieh. (2021). Investigating the removal of fluoride and chromium from aqueous solutions by silica nanoparticles and SBA-15 synthesized from corn plant organs. *Applied Chemistry*, 16(59), 165-180. (in persian)
- [3] Anwer, H., Mahmood, A., Lee, J., Kim, K. H., Park, J. W., & Yip, A. C. (2019). Photocatalysts for degradation of dyes in industrial effluents: Opportunities and challenges. *Nano Research*, 12, 955-972.
- [4] Rasheed, T., Bilal, M., Nabeel, F., Adeel, M., & Iqbal, H. M. (2019). Environmentally-related contaminants of high concern: potential sources and analytical modalities for detection, quantification, and treatment. *Environment international*, 122, 52-66.
- [5] Oluwole, A. O., Omotola, E. O., & Olatunji, O. S. (2020). Pharmaceuticals and personal care products in water and wastewater: A review of treatment processes and use of photocatalyst immobilized on functionalized carbon in AOP degradation. *BMC chemistry*, 14(1), 1-29.
- [6] Esmail Pour, Larimi, Afsana Sadat, Kahraman Afshar, & Faqihi. (2023). Magnetic Fe₃O₄@SiO₂ Nanocomposite Coated with Ethylene Ditetraacetic Acid: An Effective and Recyclable Adsorbent for Cu Ion Removal from Aqueous System. *Applied Chemistry*, 17(65), 45-54.
- [7] Karrari, P., Mehrpour, O., & Abdollahi, M. (2012). A systematic review on status of lead pollution and toxicity in Iran; Guidance for preventive measures. *DARU Journal of Pharmaceutical Sciences*, 20, 1-17.
- [8] Pirsahab, M., Khamutian, R., Pourhaghighat, S., & Salumahaleh, A. E. (2015). Review of heavy metal concentrations in Iranian water resources. *International Journal of Health and Life Sciences*, 1(1).
- [9] M. Radfard, M. Yunesian, R. Nabizadeh, H. Biglari, S. Nazmara, M. Hadi, A.H. Mahvi, Hum. ecol. risk assess: An International Journal (2018).
- [10] Einafshar, E., Khodadadipoor, Z., Nejabat, M., & Ramezani, M. (2021). Synthesis, Characterization and Application of α , β , and γ Cyclodextrin-Conjugated Graphene Oxide for Removing Cadmium Ions from Aqueous Media. *Journal of Polymers and the Environment*, 29, 3161-3173.
- [11] Zaynab, M., Al-Yahyai, R., Ameen, A., Sharif, Y., Ali, L., Fatima, M. & Li, S. (2022). Health and environmental effects of heavy metals. *Journal of King Saud University-Science*, 34(1), 101653.
- [12] Liang, L., Xi, F., Tan, W., Meng, X., Hu, B., & Wang, X. (2021). Review of organic and inorganic pollutants removal by biochar and biochar-based composites. *Biochar*, 3, 255-281.
- [13] Barakat, M. A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian journal of chemistry*, 4(4), 361-377.

- [14] Gunatilake, S. K. (2015). Methods of removing heavy metals from industrial wastewater. *Methods*, 1(1), 14.
- [15] Muinde, V. M., Onyari, J. M., Wamalwa, B., & Wabomba, J. N. (2020). Adsorption of malachite green dye from aqueous solutions using mesoporous chitosan-zinc oxide composite material. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 2, 115-125.
- [16] Palani, G., Arputhalatha, A., Kannan, K., Lakkaboyana, S. K., Hanafiah, M. M., Kumar, V., & Marella, R. K. (2021). Current trends in the application of nanomaterials for the removal of pollutants from industrial wastewater treatment—a review. *Molecules*, 26(9), 2799.
- [17] Qdais, H. A., & Moussa, H. (2004). Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes: a comparative study. *Desalination*, 164(2), 105-110.
- [18] Borbor Azdari, & Farshad. (2016). Effective surface adsorption of Cu (II) and Cr(VI) metal ions using SBA-15 modified by reshaping. *Applied Chemistry*, 10(37), 101. (in persion)
- [19] Zarngarian, Elhami Far, & Daoud. (2021). Cobalt (II) complex immobilized on functionalized graphene oxide as an effective catalyst for epoxidation of alkenes. *Applied Chemistry*, 16(59), 85-98. (in persion)
- [20] Kyzas, G. Z., Deliyanni, E. A., Bikiaris, D. N., & Mitropoulos, A. C. (2018). Graphene composites as dye adsorbents. *Chemical Engineering Research and Design*, 129, 75-88.
- [21] Sharma, V. K., McDonald, T. J., Kim, H., & Garg, V. K. (2015). Magnetic graphene-carbon nanotube iron nanocomposites as adsorbents and antibacterial agents for water purification. *Advances in colloid and interface science*, 225, 229-240
- [22] Shamsi, M., Nabavi, S.R. Preparation and characterization of polyaniline/graphene oxide nanocomposite and its effectiveness in removing chromium (VI) from aqueous environments, *Applied Chemistry*, Applied Chemistry, 2018. (in persion)
- [23] Zhi, D., Li, T., Li, J., Ren, H., & Meng, F. (2021). A review of three-dimensional graphene-based aerogels: Synthesis, structure and application for microwave absorption. *Composites Part B: Engineering*, 211, 108642.
- [24] Hosseini, S. G., Khodadadipoor, Z., Mahyari, M., & Zinab, J. M. (2019). Copper chromite decorated on nitrogen-doped graphene aerogel as an efficient catalyst for thermal decomposition of ammonium perchlorate particles. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 138, 963-972.
- [25] Shashmani, Najafi, & Hamida Al Sadat. (2020). Improvement of the preparation method of graphene oxide functionalized with Fe₃O₄: adsorption of Pb²⁺ and Pd²⁺ ions from aqueous solution. *Applied Chemistry*, 15(54), 9-30. (in persion)
- [26] Belachew, N., Devi, D. R., & Basavaiah, K. (2016). Facile green synthesis of l-methionine capped magnetite nanoparticles for adsorption of pollutant Rhodamine B. *Journal of Molecular Liquids*, 224, 713-720.

- [27] Kumar, A., & Khandelwal, M. (2014). Amino acid mediated functionalization and reduction of graphene oxide—synthesis and the formation mechanism of nitrogen-doped graphene. *New Journal of Chemistry*, 38(8), 3457-3467.
- [28] Hosseini, S. G., Khodadadipoor, Z., & Mahyari, M. (2018). CuO nanoparticles supported on three-dimensional nitrogen-doped graphene as a promising catalyst for thermal decomposition of ammonium perchlorate. *Applied Organometallic Chemistry*, 32(1), e3959.
- [29] Hummers Jr, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the american chemical society*, 80(6), 1339-1339.
- [30] Belachew, N., Devi, D. R., & Basavaiah, K. (2016). Facile green synthesis of l-methionine capped magnetite nanoparticles for adsorption of pollutant Rhodamine B. *Journal of Molecular Liquids*, 224, 713-720.
- [31] Sikder, M., Hosokawa, T., Saito, T., & Kurasaki, M. (2012). Application of α , β and γ cyclodextrin polyurethanes in the removal of size specific copper derivatives. *Water Soc*, 153, 243.
- [32] Tie, S. L., Lin, Y. Q., Lee, H. C., Bae, Y. S., & Lee, C. H. (2006). Amino acid-coated nano-sized magnetite particles prepared by two-step transformation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 273(1-3), 75-83.
- [33] Barth, A. (2000). The infrared absorption of amino acid side chains. *Progress in biophysics and molecular biology*, 74(3-5), 141-173.
- [34] Abedi, Mohammad, Salmani, & Raeesi. (2013). Removal of cadmium from aqueous solutions by iron oxide magnetized biosorbent. *Applied Chemistry*, 8(28), 91-105. (in persion)
- [35] Zafari, Seyyed Hamed, Saadatjoo, Naghi, & Shabani. (2020). Fe-Cu binary oxides as low-cost adsorbents and their application in photocatalytic removal of Acid 14 Red, Methyl Orange and Malachite Green in aqueous solutions. *Applied Chemistry*, 15(57), 29-44.
- [36] Basavaiah, K., Pavan Kumar, Y., & Prasada Rao, A. V. (2013). A facile one-pot synthesis of polyaniline/magnetite nanocomposites by micelles-assisted method. *Applied nanoscience*, 3, 409-415.
- [37] Qiu, H., Liang, C., Zhang, X., Chen, M., Zhao, Y., Tao, T. & Liu, G. (2015). Fabrication of a biomass-based hydrous zirconium oxide nanocomposite for preferable phosphate removal and recovery. *ACS applied materials & interfaces*, 7(37), 20835-20844.
- [38] Wang, L., Shi, C., Pan, L., Zhang, X., & Zou, J. J. (2020). Rational design, synthesis, adsorption principles and applications of metal oxide adsorbents: a review. *Nanoscale*, 12(8), 4790-4815.
- [40] Goharshadi, E. K., & Moghaddam, M. B. (2015). Adsorption of hexavalent chromium ions from aqueous solution by graphene nanosheets: kinetic and thermodynamic studies. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12, 2153-2160.
- [41] Qiu, H., Lv, L., Pan, B. C., Zhang, Q. J., Zhang, W. M., & Zhang, Q. X. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University-Science A*, 10(5), 716-724.

- [42] Kyzas, G. Z., Travlou, N. A., Kalogirou, O., & Deliyanni, E. A. (2013). Magnetic graphene oxide: effect of preparation route on reactive black 5 adsorption. *Materials*, 6(4), 1360-1376.
- [43] Rosli, F. (2011). Statistical analysis for removal of cadmium from aqueous solution at high pH. *Aust. J. Basic Appl. Sci*, 5(6), 440-446.
- [44] Akl, M. A., & Abou-Elanwar, A. M. (2015). Adsorption studies of cd (II) from water by acid modified multiwalled carbon nanotubes. *J Nanomed Nanotechnol*, 6(6), 1.
- [45] Goel, J., Kadirvelu, K., Rajagopal, C., & Garg, V. K. (2006). Cadmium (II) uptake from aqueous solution by adsorption onto carbon aerogel using a response surface methodological approach. *Industrial & engineering chemistry research*, 45(19), 6531-6537.
- [46] Deng, X., Lü, L., Li, H., & Luo, F. (2010). The adsorption properties of Pb (II) and Cd (II) on functionalized graphene prepared by electrolysis method. *Journal of hazardous materials*, 183(1-3), 923-930.