

تهیه سبز و درجا گرافن اکسید GO-Cu-BTC در شرایط بدون حلال و با روش مکانوشیمیایی و بررسی ویژگی سینتیکی و هم‌دما حذف کادمیم

حمیده حمزه‌علی^{۱*}، سارا مشکوری^۲، بهشته سهرابی‌نظری^۲، محمدرضا نعیمی‌جمال^۳ و لیلا پناهی^۴

۱. استادیار شیمی تجزیه، واحد تهران شرق (قیامدشت)، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲. دکترای شیمی آلی، پژوهشگر واحد مرکز رشد دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

۳. دانشیار شیمی فیزیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

۴. استاد شیمی آلی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

۵. دکترای شیمی آلی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

دریافت: مهر ۱۳۹۸، بازنگری: دی ۱۳۹۸، پذیرش: دی ۱۳۹۸

چکیده: در این پژوهش، نانوجندسازه گرافن اکسید-مس-۱ و ۳ و ۵-بنزن تری کربوکسیلات (GO-Cu-BTC) به روش سبز، درجا، شرایط بدون حلال و با روش مکانوشیمیایی بدون نیاز به خالص‌سازی ساخته شد. با به‌کارگیری پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) ساختار نانوجندسازه را تایید شد. در راستای بررسی کاربرد نانوجندسازه که در شرایط سبز تهیه شد، حذف فلز سنگین کادمیم مورد بررسی قرار گرفت. در این پژوهش، بررسی سینتیکی و هم‌دما برای حذف فلز انجام و غلظت یون‌های کادمیم با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که ظرفیت جذب کادمیم با جذب نانوجندسازه به عامل‌هایی مانند pH و زمان تماس و اکانش وابسته است. نتایج نشان داد که داده‌های هم‌دما از مدل لانگمویر پیروی می‌کنند. در این بررسی، مشخص شد که نانوجندسازه GO-Cu-BTC توانایی بالایی برای حذف کادمیم دارد و می‌تواند به‌عنوان یک جاذب موثر به‌کارگرفته شود. برپایه شرایط بهینه، ۶ میلی‌گرم از نانوجندسازه، ۹۴٪ کادمیم محلول در آب را در pH برابر با ۸ حذف می‌کند.

واژه‌های کلیدی: GO-Cu-BTC، کادمیم، بازده حذف، هم‌دما جذب، سینتیک

مقدمه

شده است. وجود یون‌های فلزهای سنگین در پساب‌های صناعی مانند فولاد، آبکاری، رنگ، نساجی، نفت و کشاورزی موجب پیدایش مشکل‌های زیست‌محیطی زیادی مانند آلودگی خاک

با افزایش فعالیت‌های صنعتی، آلودگی‌های ناشی از فلزهای سنگین به موضوعی نگران‌کننده برای جوامع متفاوت تبدیل

مناطق نزدیک این واحدها، آلودگی رودخانه‌ها و مرگ آبی‌ها و بیماری‌های گوناگون برای ساکنین این مناطق شده است [۱]. این آلودگی‌ها بیشتر شامل ترکیب‌هایی از فلزهای سنگین مانند کادمیم، جیوه، آرسنیک و سرب هستند. در این میان کادمیم از فلزهای سمی است که موجب آسیب به کلیه و اختلال در آن، فشار خون بالا، شکستگی استخوان و تخریب گلبول‌های قرمز خون می‌شود [۲]. به طور کلی، برای از بین بردن یون‌های فلزهای سنگین از روش‌های متفاوت فیزیکی و شیمیایی استفاده می‌شود که می‌توان به روش‌های جذب، استخراج با حلال، تبادل یون، هم‌رسوبی، تخریب فتوکاتالیستی و صاف کردن اشاره کرد [۳ و ۴]. بیشتر این روش‌ها محدودیت‌هایی دارند و نیازمند تجهیزات گران‌قیمت هستند [۵]. از میان روش‌های گفته شده، روش جذب به‌عنوان یک روش مناسب در مقایسه با سایر روش‌ها، روشی اقتصادی و فناوری آن سازگار با محیط‌زیست بشمار می‌آید [۶ و ۷]. در طول دو دهه گذشته تهیه نانوجندسازهایی با ظرفیت جذب بالا رشد چشمگیری داشته است. شبکه آلی فلزی نوع جذابی از نانوجندسازها هستند که از ترکیب ساختار آلی و معدنی تشکیل شده‌اند. به‌گونه‌ای که از پیوند یون فلزی مورد نظر با لیگاندهای چنددندانه گروه‌های آلی یک شبکه بلوری سه بعدی تشکیل می‌شود [۸ و ۹]. این شبکه‌های بلوری مناطقی با سطح بسیار وسیع، تراکم کم، ریختی متنوع و اندازه منافذ قابل تنظیم دارند. در نتیجه، از شبکه آلی فلزی به‌طور گسترده در ذخیره‌سازی گازها (به‌ویژه هیدروژن) تصفیه آب، دارورسانی، طراحی دارو و ساخت کاتالیست‌های قوی استفاده می‌شود [۱۰]. شبکه‌های آلی فلزی ترکیب‌هایی هستند که از پیوندهای کووالانسی بین یون‌های فلزی با لیگاندهای آلی آروماتیک تشکیل می‌شوند و ساختار خوشه‌ای متخلخل با مساحت سطح بالا دارند [۱۱]. همچنین می‌توان به اتیلن ترفتالات برای حذف کادمیم از محلول‌های آبی اشاره کرد که ۲-هیدروکسی‌پروپیل متاکریلات به‌عنوان یک تکپار در حضور بنزوئیل پروکسید برهم‌کنش و کادمیم را از محیط حذف می‌کند [۱۲]. نتایج پژوهش‌های اخیر بر ترکیب فعال

آلی فلزی Cu-BTC نشان می‌دهد، این ترکیب ساختار بلوری مکعبی سه‌وجهی دارد که از واحدهای تتراکربوکسیلات مس دویپار^۱ شده به‌دست می‌آید. هر اتم مس با ۴ اتم اکسیژن و یک مولکول از لیگاند ۱ و ۳ و ۵-بنزن‌تری‌کربوکسیلات و یک مولکول آب پیوند کووالانسی ایجاد می‌کند. این ترکیب ساختاری ویژه، شامل دو نوع توزیع اندازه حفره به همراه مکان‌های فلزی غیر اشباع کئوردینانسیونی دارد. تخلخل‌های مربعی شکل آب‌دوست با ابعاد حدود ۰٫۹ nm که از ۱۲ واحد زیر مجموعه‌ای $\text{Cu}_2(\text{COO})_4$ تشکیل شده است، هشت‌وجهی‌هایی را تشکیل می‌دهند. سامانه دیگر تخلخل‌هایی با گوشه‌های چهاروجهی و با ابعاد حدود ۰٫۵ nm، از چهار حلقه بنزنی که در سطح داخلی جای گرفته، تشکیل شده است. با توجه به ساختار ویژه شبکه‌های آلی فلزی Cu-BTC، از آن برای حذف فلزهای سنگین و رنگ‌های صنعتی استفاده شده است [۱۳ تا ۱۶]. به‌تازگی، از گرافن اکسید به دلیل سطح ویژه بالا و گروه‌های عاملی متفاوت کربوکسیل، هیدروکسیل و اپوکسی برای جذب سطحی فلزهای سنگین و حذف آلاینده‌ها در محیط آبی بسیار استفاده می‌شود [۱۷]. در سال‌های اخیر، دانشمندان تلاش‌های بسیاری برای تهیه ایده‌آل این ترکیب انجام داده‌اند که شامل تهیه سبز در شرایط بدون حلال است. روش‌هایی که برای تهیه نانوجندسازها مورد بررسی قرارگرفت، شامل تهیه گرافن به روش هومر و تهیه ترکیب شبکه‌های آلی فلزی به‌صورت جداگانه و سپس، چندسازکردن با گرافن اکسید است [۱۸].

در این پژوهش، نانوجندساز GO-Cu-BTC به روش مکانوشیمیایی با روش آسیاب گلوله‌ای تهیه شد. به‌منظور دستیابی به مساحت سطح زیاد و تراکم بسیار پایین ساختار، از مس در ساختار شبکه‌های آلی فلزی استفاده شد. با توجه به اینکه این ترکیب در محلول‌های آبی بسیار پایدار است و در برابر آب‌کافت مقاومت خوبی را از خود نشان می‌دهد [۱۹]، قابلیت حذف کادمیم با این نانوجندساز مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، عوامل موثر بر جذب بهینه‌سازی شد.

بخش تجربی

مواد

ریخته شد و در دمای 60°C در یک حمام روغن به مدت دو ساعت هم‌زده شد. سپس، محتویات داخل بالن به مدت یک ساعت در حمام یخ فراصوت قرار داده شد. پس از مدتی که دمای مخلوط پایین آمد، بسیار آهسته پتاسیم پرمنگنات به ظرف آزمایش افزوده شد. در پایان، 50 میلی‌لیتر آب یون‌زدوده آرام به مخلوط افزوده و تا دمای 98°C به مدت 1 ساعت گرمادهی شد. سپس، محتویات داخل بالن به یک بشر یک لیتری منتقل و 50 میلی‌لیتر آب آن افزوده شد. با افزودن 10 میلی‌لیتر هیدروژن پراکسید رنگ محلول قهوه‌ای شد. سپس، 6 میلی‌لیتر HCl به همراه 12 میلی‌لیتر آب به مخلوط افزوده شد تا ناخالصی‌های موجود حذف شود. در پایان، گرافن اکسید به‌دست آمده چندین بار با آب به‌وسیله گریزانه با دور 12000 دور در دقیقه به مدت 20 دقیقه شسته شد. سپس یک بار دیگر با اتانول شسته و به مدت 12 ساعت در آون با دمای 80°C خشک شد و پودر قهوه‌ای رنگ گرافن اکسید به‌دست آمد.

تهیه GO-Cu-BTC

در یک محفظه آسیاب گلوله‌ای فولاد ضد زنگ 10 میلی‌لیتری، مس(II) استات یک آبه (0.574 گرم، 2.875 میلی‌مول) و 5.31 گرم تری‌کربوکسیلیک اسید (0.403 گرم، 1.918 میلی‌مول) و 0.3 گرم گرافن اکسید در شرایط بدون حلال افزوده شد. همچنین، 2 عدد گلوله فولاد ضد زنگ با قطر 7 میلی‌متر درون محفظه قرار داده شد. دستگاه تحت بسامد 28 هرتز مورد استفاده قرار گرفت. به مدت 2 ساعت عمل آسیاب گلوله‌ای انجام شد. حرکات سریع رفت و برگشتی محفظه و ضربات وارد شده با گلوله‌ها، انرژی لازم برای پیشرفت فرایند را تامین می‌کند. در نهایت ماده مورد نظر از سبز تیره به قهوه‌ای سوخته همراه با بوی تند استیک اسید به‌عنوان فرآورده جانبی، تغییر یافت. سپس، فرآورده در اتانول برای یک ساعت شسته شد. پودر به‌دست آمده 2 ساعت در دمای 70°C در آون قرار داده شد.

آزمایش‌های جذب

برای بررسی عامل‌های موثر در مطالعات هم‌دما و سینتیک

از بنزن‌تری‌کربوکسیلات و مس استات تک آبه $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ و گرافن اکسید برای ساخت چهارچوب‌های فلز-آلی $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ استفاده شد. گرافن اکسید با سولفوریک اسید 98% ، گرافیت، پتاسیم پرمنگنات، هیدروژن پراکسید 30% و سدیم نیترات 99% تهیه شد. همه مواد شیمیایی مورد استفاده ساخت شرکت مرک و آلدريج بودند که بدون تغییر یا اصلاحی به‌کارگرفته شدند. آب مورد استفاده در همه مراحل آزمایش آب یون‌زدوده بود که از سامانه تصفیه خالص در دانشگاه علم و صنعت ایران تهیه شد. همچنین، برای جداسازی یون فلزی کادمیم از دستگاه جذب اتمی استفاده شد.

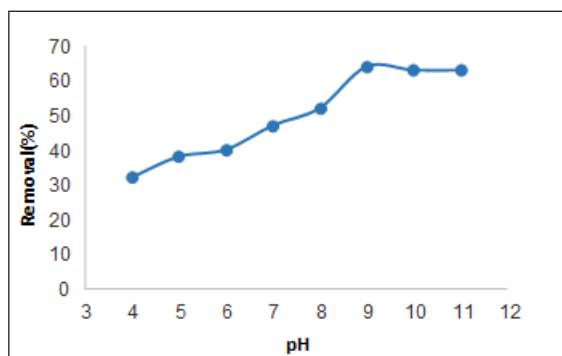
دستگاه‌ها

برای توزین مواد، ترازوی Shimadzu با دقت 0.0001 گرم و برای آسیاب کردن مواد و انجام واکنش به طریق مکانوشیمی، آسیاب گلوله‌ای مدل MM400 ساخت شرکت Retsch به‌کارگرفته شد. هم‌زدن محلول‌ها با مگنت و هم‌زن مغناطیسی مدل MR3001 ساخت شرکت Heidolph و جداسازی مواد با گریزانه مدل EBA II ساخت شرکت Hettich انجام شد. برای تهیه گرافن اکسید از حمام امواج فراصوت مدل LB52 ساخت شرکت FALC استفاده شد. تصاویر FESEM نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل (-Czech MIRA3 FEG) (SEM, Tescan) با ولتاژ 15 کیلووات تهیه شد. الگوی XRD نمونه‌های پودری با دستگاه Bruker مدل D8 ADVANCE ساخت آلمان تهیه شد. همچنین، به‌منظور بررسی مقدار دقیق یون فلزی کادمیم از طیف‌سنج پلاسمای جفت شده القایی (ICP) ساخت شرکت Shimadzu مدل ICPS-7000 ver. 2 و از دستگاه جذب اتمی مدل AA-6300 ساخت Shimadzu استفاده شد.

تهیه گرافن اکسید

با روش هومر اصلاح شده [20]، 1 گرم پودر گرافیت، 0.5 گرم NaNO_3 و 20 میلی‌لیتر H_2SO_4 در یک بالن 250 میلی‌لیتری

با محلول ۰٫۱ مولار NaOH و محلول ۰٫۱ مولار HCl تنظیم شد. یون کادمیم فلزی در pH های متفاوت به مدت ۳۰ دقیقه با سرعت ۱۰۰ دور بر دقیقه هم‌زده شد و نمونه‌های زیرصافی با دستگاه جذب اتمی بررسی شدند. در شکل ۱، درصد یون فلزی جذب‌شده بر جاذب برحسب pH نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، بیشینه مقدار کادمیم جذب شده در pH برابر ۹ است. این نتیجه را می‌توان برپایه بار سطح جاذب و درصد یون‌های هیدرونیوم در محلول تبیین کرد. به بیان دیگر، در pH های پایین‌تر از ۴ غلظت یون‌های H^+ در محیط زیاد است و در نتیجه باعث مثبت‌شدن سطح جاذب می‌شود. رقابت بین یون‌های H^+ و یون‌های فلزی بر سطح جاذب از یک طرف و دافعه ایجادشده یون‌های فلزی و نیز ذره‌های جاذب با بار مثبت از سویی دیگر، موجب کاهش جذب با استفاده از جاذب می‌شود. کاهش مقدار جذب در pH های بالاتر به علت افزایش یون‌های OH^- در محیط و نیز ایجاد رسوب‌های هیدروکسیدهای فلزی است [۲۲].



شکل ۱ اثر pH بر کارایی حذف کادمیم

بهینه‌سازی مدت تماس بین جاذب و جذب‌شونده

در این پژوهش، مقدار ۶ میلی‌گرم از جاذب در زمان‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵ و ۴۰ دقیقه در تماس با محلول ۵ میلی‌گرم بر لیتر کادمیم در pH برابر ۹ قرار گرفت و درصد جذب یون فلزی با جاذب در زمان‌های یادشده با دستگاه جذب اتمی بررسی شد. بررسی زمان تماس نشان می‌دهد که جاذب در مدت

نانوچندسازه گرافن اکسید، ابتدا جاذب GO-Cu-BTC در آن به مدت یک شبانه‌روز خشک شد. از نمک فلزی کادمیم نیترات چهار آبه $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ برای تهیه محلول کادمیم استفاده شد. ابتدا یک محلول مادر از $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری تهیه شد. سپس، از این محلول، پنج محلول استاندارد با غلظت‌های ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ میلی‌گرم بر لیتر از کادمیم ساخته شد. مقدار ۶ میلی‌گرم از جاذب به ۱۵ میلی‌لیتر از هر کدام از استانداردها، به‌طور جداگانه در ارلن‌های ۵۰ میلی‌لیتری، افزوده شد. پس از آن به مدت یک ساعت در دمای اتاق با سرعت ۱۸۰ دور در دقیقه هم‌زده شد. در همه آزمایش‌ها جاذب هر غلظت در ۲ ارلن جداگانه تهیه و فرایندهای بعدی بر آن‌ها انجام و میانگین نتایج ثبت شد. پس از پایان هم‌زدن، محلول درون ارلن‌ها در گریزان با سرعت ۱۰۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه گذاشته شد تا فاز جامد و مایع از یکدیگر به‌طور کامل جدا شوند. پس از صاف کردن، نمونه با آب مقطر به حجم ۵۰ میلی‌لیتر رسانده شد و غلظت کادمیم پیش و پس از جذب با یک دستگاه جذب اتمی (واریان ۲۴۰) اندازه‌گیری شد. همه آزمایش‌ها در دمای آزمایشگاه انجام شد. بدیهی است که هرچه مقدار C_0 افزایش یابد، مقدار جذب بر جاذب نیز افزایش می‌یابد. مقدار جذب کادمیم برپایه معادله ۱، ۳۸٪ به‌دست آمد [۲۱].

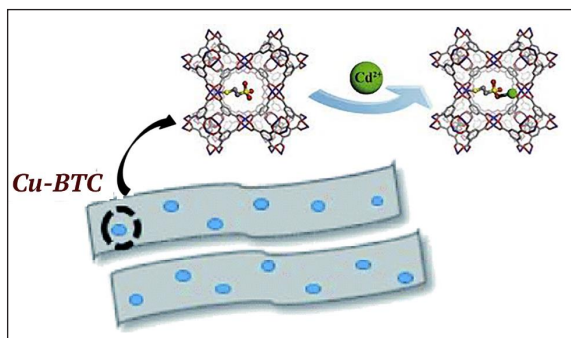
$$RE(\%) = \frac{(C_0 - C_1)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

که در آن، RE مقدار جذب (%)، C_0 غلظت اولیه یون فلز موردنظر (mg/l)، C_1 غلظت فلز موردنظر در زمان طی شده (mg/l) است.

بهینه‌سازی اثر pH

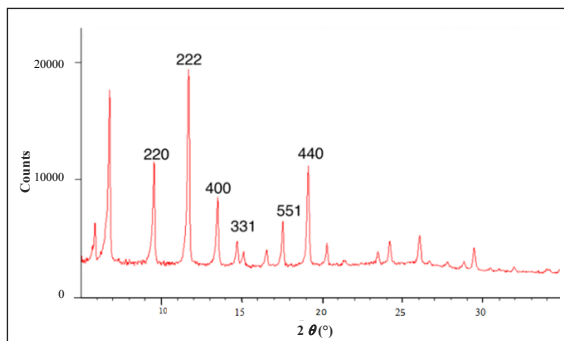
برای بررسی تأثیر pH محلول آبی بر کارایی جاذب، ابتدا ۶ میلی‌گرم از جاذب مورد بررسی با ۱۵ میلی‌لیتر از محلول ۵ میلی‌گرم در لیتر یون فلزی مخلوط شد. pH محلول موردنظر

ترکیب GO-Cu-BTC به دلیل داشتن ساختار گرافن اکسید (GO)، سطح ویژه بالا و گروه‌های عاملی متفاوت کربوکسیل، هیدروکسیل و اپوکسی منجر به کئوردینه شدن با یون کادمیم می‌شود. ساختار Cu-BTC نیز به دلیل داشتن حفره‌ها موجب درگیری فلز کادمیم در ساختار خود می‌شود (شکل ۳).



شکل ۳ ساختار نانوجندسازه GO-Cu-BTC در حذف کادمیم

الگوی XRD نانوجندسازه تهیه شده در شکل ۵ نشان داده شده است. پیک شاخص گرافن اکسید در 2θ برابر با ۹٫۵ و پیک‌های ظاهر شده در (۴۰۰) ۱۳٫۵، (۳۳۱) ۱۴٫۷، (۵۱۱) ۱۷٫۵، (۴۴۰) ۱۹٫۱ مربوط به ساختار Cu-BTC است (JCPDS No.: ۰۰-۰۶۲-۱۱۸۳) [۲۴ و ۲۵]. از این رو، این الگو نشان‌دهنده تهیه سبز و درجا نانوجندسازه در شرایط بسیار راحت و ارزان است.



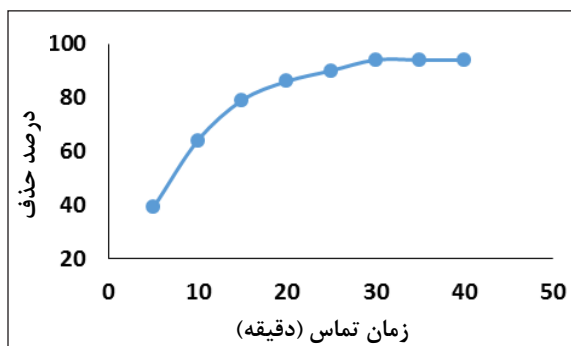
شکل ۵ الگوی XRD مربوط به نانوجندسازه GO-Cu-BTC

تصاویر FESE نانوجندسازه تهیه شده در شکل ۴ نشان داده

۳۰ دقیقه ۹۴ درصد جذب تعادلی داشته است (شکل ۲). این ویژگی را می‌توان به بالا بودن مساحت سطح جاذب GO-Cu-BTC که گروه‌های عاملی فعال برای کمپلکس شدن با یون‌های فلزهای دارد، نسبت داد. با افزایش زمان تماس، به دلیل افزایش فرصت و شانس برخورد یون‌های فلزی با ذرات جاذب، مقدار جذب افزایش می‌یابد. درصد حذف یون‌های فلزی با افزایش مدت زمان بیشتر شده و پس از ۳۰ دقیقه مقدار جذب یون‌های فلزی با جاذب، ثابت می‌شود. علت این روند ایجاد تعادلی پایدار بین یون‌های فلزی جذب شده با جاذب و محلول در تماس با آن است که پس از زمان تعادل، تأثیر چندانی بر مقدار جذب نخواهد داشت. بیشترین ظرفیت جذب مطابق با معادله ۲، برای یون فلزی کادمیم برابر با ۱۱٫۶۲۵ میلی‌گرم بر گرم است [۲۳].

$$q_e = ((C_0 - C_e)V)/m \quad (2)$$

که در آن، q_e مقدار فلز جذب شده به ازای واحد وزن جاذب، C_e غلظت اولیه یون‌های فلزی در محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر، C_0 غلظت تعادلی یون‌های فلزی در محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر، V حجم محلول بر حسب میلی‌لیتر و m وزن جاذب بر حسب گرم است.



شکل ۲ بهینه‌سازی مدت زمان تماس بین جاذب و جذب شونده

نتیجه‌ها و بحث

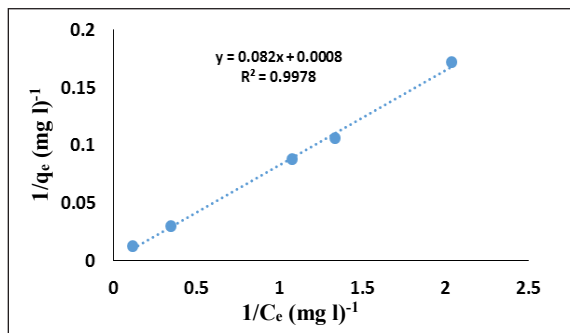
بررسی ساختار GO-Cu-BTC

شده است. در این تصویر صفحه‌های گرافن اکسید با ساختار Cu-BTC پوشیده شده‌اند.



شکل ۴ تصویر FESEM نانوجندسازه GO-Cu-BTC

برحسب میلی‌مول بر گرم و K_L ثابت جذب لانگمویر برحسب لیتر بر میلی‌مول است. نتایج به‌دست آمده برپایه هم‌دما جذب لانگمویر در شکل ۶ نمایش داده شده است. مقدار ضریب R^2 معادله خطی برای روند جذب یون کادمیم بر پایه مدل لانگمویر برابر ۹۸٪ است که نشان‌دهنده تناسب خوب مدل تک‌لایه‌ای لانگمویر برای جذب کادمیم با جاذب GO-Cu-BTC است.



شکل ۶ هم‌دما جذب یون کادمیم برپایه مدل لانگمویر

هرچند مدل جذب تک‌لایه‌ای لانگمویر برای توصیف داده‌های تجربی به‌دست آمده از آزمایش جذب کادمیم مناسب است، با این حال فرایند جذب با مدل فروندلیچ نیز بررسی شد. شکل ریاضی مدل فروندلیچ با معادله ۴، نمایش داده می‌شود.

$$\ln Q_e = b_F \ln C_e + \ln K_F \quad (4)$$

که در آن، K_F برحسب میلی‌مول بر گرم ثابت فروندلیچ است که ظرفیت جذب را بیان می‌کند. b_F برحسب لیتر بر گرم درجه غیرخطی بین غلظت ماده جذب‌شونده در محلول و مقدار ماده جذب‌شده در شرایط تعادل است. نتایج به‌دست آمده برپایه هم‌دما جذب فروندلیچ در شکل ۷ ارائه شده است. ضریب R^2 معادله خطی برای روند جذب یون کادمیم بر پایه مدل فروندلیچ، برابر با ۹۶٪ است. با مقایسه R^2 در مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ، هم‌دما لانگمویر نسبت به هم‌دما فروندلیچ همخوانی بیشتری با داده‌های تجربی دارد.

بررسی هم‌دما جذب

عمومی‌ترین مدل‌های هم‌دمای جذب با مدل جذب تک‌لایه‌ای لانگمویر و مدل جذب چندلایه‌ای فروندلیچ بیان می‌شود. در هم‌دما لانگمویر فرض بر این است که جذب در مکان‌های همگن بر جاذب اتفاق می‌افتد. در مقابل هم‌دما فروندلیچ برای تشریح سامانه‌های ناهمگون کاربرد دارد. در این آزمایش، مقادیر متفاوتی از جاذب (۴، ۵، ۶، ۷ و ۸ میلی‌گرم بر لیتر) به مدت ۳۰ دقیقه در تماس با ۵۰ میلی‌لیتر محلول ۳۰ میلی‌گرم در لیتر کادمیم قرار گرفت تا جذب به مقدار تعادلی خود برسد. سپس، برپایه معادله‌های هم‌دما جذب لانگمویر و فروندلیچ [۲۶] محاسبه‌های مربوط انجام شد. مدل جذب لانگمویر با معادله ۳ بیان می‌شود.

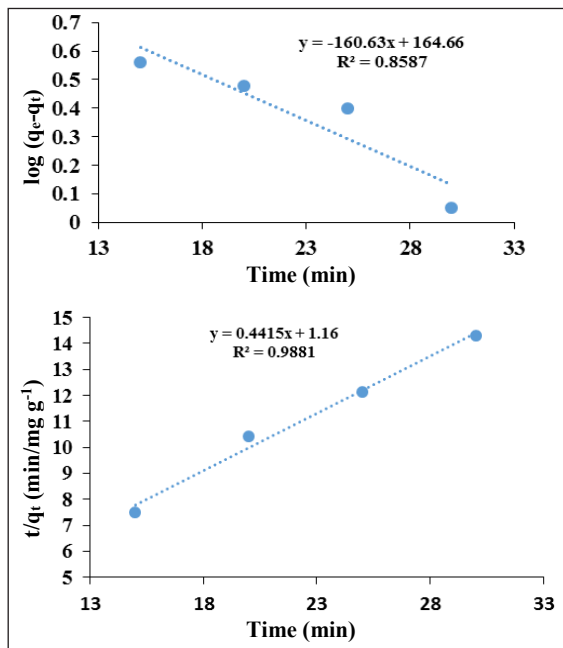
$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_L} + \frac{1}{Q_L K_L} \quad (3)$$

که در آن، C_e غلظت یون فلز در محلول در شرایط تعادل برحسب میلی‌مول در لیتر، Q_L غلظت یون فلز بر جاذب در شرایط تعادل برحسب میلی‌مول بر گرم، Q_e ظرفیت جذب تک‌لایه‌ای جاذب

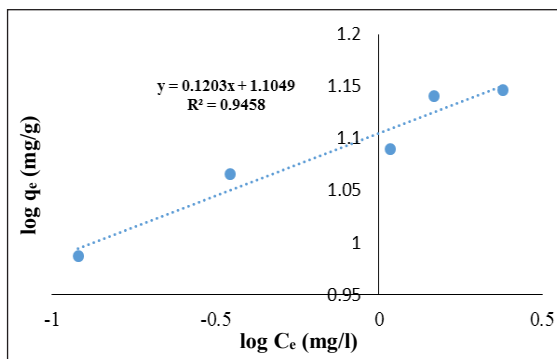
میلی گرم بر گرم، q_t مقدار کادمیم جذب شده در زمان t برحسب میلی گرم بر گرم و K_1 ثابت سرعت جذب تعادل درجه یک و K_2 ثابت سرعت جذب تعادل درجه دو بر مبنای یک بر دقیقه است. ضرایب R^2 برای معادله‌های سینتیک شبه‌درجه یک و دو به ترتیب برابر با ۸۰٪ و ۹۸٪ است. برپایه نتایج به‌دست آمده از تجزیه و بررسی سینتیک، جذب از مدل سینتیک شبه درجه دو پیروی می‌کند. تجزیه و بررسی سینتیک جذب کادمیم با معادله‌های سرعت شبه درجه یک و دو در شکل ۸ نشان داده شده است. همچنین، داده‌های زمان-غلظت در جدول ۱ ارایه شده است. با توجه به اینکه با افزایش زمان درصد حذف کادمیم کاهش می‌یابد تنها زمان‌های موثر گزارش شده است.

جدول ۱ درصد حذف کادمیم با نانوجندسازه تهیه شده در مدت‌های متفاوت

درصد حذف	مدت (دقیقه)	غلظت ثانویه (میلی گرم بر لیتر)	غلظت اولیه (میلی گرم بر لیتر)
۹۴	۱۰	۱٫۳۰	۵
۸۳	۱۵	۱٫۰۵	۵
۷۹	۲۰	۰٫۸۵	۵
۷۴	۲۵	۰٫۳۰	۵



شکل ۸ نمودار سینتیک جذب درجه یک و دو



شکل ۷ هم‌دما جذب یون کادمیم برپایه مدل فروندلیچ

بررسی سینتیک جذب

برای پیش‌بینی مقدار یون‌های جذب شده کادمیم در طول زمان (تعیین زمان تماس بهینه) از سینتیک جذب استفاده شد. به همین منظور، داده‌های به‌دست آمده با مدل‌های سینتیک شبه‌درجه یک و دو بررسی شد. اگر فرایند جذب فلز تنها وابسته به تعداد یون‌های فلزی حاضر در زمان خاص در محلول باشد، سینتیک معادله از شبه درجه یک پیروی خواهد کرد، ولی اگر فرایند جذب فلز افزون بر تعداد یون‌های فلزی در محلول، به مکان‌های جذب آزاد بر سطح جاذب نیز بستگی داشته باشد، سینتیک معادله در بیشتر حالات از نوع شبه‌درجه دو است. برای بررسی سینتیک، در هر آزمون، ۶ میلی‌گرم از نانوجاذب GO-Cu-BTC به ۱۵ میلی‌لیتر از محلول ۵ میلی‌گرم بر لیتر یون فلزی کادمیم افزوده و در زمانی معین (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵ و ۴۰ دقیقه) به خوبی هم‌زده شد. سپس، ماده به‌دست آمده به مدت ۱۰ دقیقه در گریزان به دور ۱۰۰۰۰ دور بر دقیقه جداسازی شد. پس از آن به کمک دستگاه جذب اتمی مقدار کادمیم موجود در محلول اندازه‌گیری شد. نتایج بر معادله‌های سینتیک برآزش شد. سینتیک جذب شبه درجه یک و دو را می‌توان به صورت معادله‌های ۵ و ۶ بیان کرد [۲۷].

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - (K_1 / 2.303) t \quad (5)$$

$$(t/q_t) = (1/q_e) t + (1/K_2 q_e^2) \quad (6)$$

که در آن‌ها، q_e ظرفیت جذب نانوجاذب در حالت تعادل برحسب

نتیجه گیری

می‌کنند. عامل‌های موثر مانند pH و زمان تماس واکنش نیز بررسی شدند. بازده بهینه حذف کادمیم در pH برابر ۸ برابر با ۹۴ درصد به دست آمد.

سیاسگزاری

در این طرح پژوهشی داخلی از حمایت‌های دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شرق تشکر می‌شود.

در این پژوهش، نانوجندسازه گرافن اکسید-مس-۱ و ۳-۵- بنزن تری کربوکسیلات با روش مکانوشیمیایی و در شرایط بدون حلال و سبز، درجا و در زمان کوتاه به دست آمد. این نانوجندسازه به عنوان جاذب فلز کادمیم مورد بررسی قرار گرفت. بررسی‌های هم‌دما و سینتیکی برای حذف یون فلز انجام شد. غلظت یون‌های کادمیم با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که داده‌های هم‌دما از مدل لانگمویر پیروی

مراجع

- [1] Cho, S.J.; Rhee, D.K.; Pyo, S.; J. Nutrition 22, 1177-1184, 2006.
- [2] Holan, Z.; Volesky, B.; Biotechnol. Bioeng. 43, 1001-1009, 1994.
- [3] Abtahi, M.; Mesdaghinia, A.; Saeedi, R.; Nazmara, S.; Desalin water treat 51, 3224-3229, 2013.
- [4] Naddafi, K.; Rastkari, N.; Nabizadeh, R.; Saeedi, R.; Gholami, M.; Sarkhosh M.; Desalin Water Treat 57, 89-99, 2016.
- [5] Gupta, V.K.; Ali, I.; J. Colloid Interface Sci. 28, 271-321, 2004.
- [6] Ghaneian, M.T.; Ehrampoush, M.H.; Jamshidi, B.; Soudaiezadeh, H.; Askarishahi, M.; Dehviri, M.; ChemPhysChem 15, 205-211, 2013.
- [7] Dąbrowski, A.; Adv. Colloid Interface Sci, 93, 135-224, 2001.
- [8] Ahuja, P.; Gupta, R.; Saxena, R.; Process Biochem. 34, 81-85, 1999.
- [9] Hao, L.; Song, H.; Zhang, L.; Wan, X.; Tang, Y.; J. Colloid Interface Sci. 369, 381-387, 2012.
- [10] Bae, J.; Lee, E.J.; Jeong, N.C.; Chem. Commun. 54, 6458, 2018.
- [11] Xiang, Z.; Yang, W.; Cao, D.; Int. J. Hydrogen Energy 37, 946, 2012.
- [12] Borzou, A.; Kalbasi, M.; Hoodaji, M.; Abdouss, M.; Mohammadi, A.; Pelagia Research Library 4(2), 136-142, 2014.
- [13] Vishnyakov, A.; Ravikovitch, P.I.; Neimark, A.V.; Nano Lett. 3, 713, 2003.
- [14] Krawiec, P.; Kramer, M.; Sabo, M.; Kunschke, R.; Adv. Eng. Mater. 8, 293, 2006.
- [15] Lamia, N.; Jorge, M.; Granato, M.A.; Chem. Eng. Sci. 6, 3240, 2009.
- [16] Li, H.; Cao, X.; Zhang, C.; Yu, Q.; Zhao, Z.; Niu, X.; Sun, X.; Liu, Y.; Ma, L.; Li, Z.; RSC Adv. 7, 16273-16281, 2017.
- [17] Lian, X.; Yan, B.A.; RSC Adv. 6, 11570-11576, 2016.
- [18] Yu, S.; Wang, J.; Song, S.; Sun, Li, K.J.; Wang, X.G.; Chen, Z.S.; Wang, X.; Sci. China Chem. 60(3), 415-422, 2017.
- [19] Zhang, Y.; Liu, J.W.; Chen, X.W.; Wang, J.H.; J. Mater. Chem. B. 3, 983-989, 2007.
- [20] Dey, R.S.; Hajra, S.; Sahu, R.K.; Raj, C.R.; Panigrahi, M.K.; Chem. Commun. 48, 1787-1789, 2012.
- [21] Ahmed, I.; Khan, N.A.; Hasan, Z.; Jhung,

- S.H.; J. Hazard. Mater. 37, 250–251, 2013.
- [22] Ruddock, P.S.; Liao, M.; J. Phytotherapy Research. 19, 327–336, 2005.
- [23] Qian, X.; Yadian, B.; Wu, R.; Long, Y.; Zhou, K.; Zhu, B.; Huang, Y.; Int. J. Hydrog. Energy. 38, 16710–16715, 2013.
- [24] Cheng, J.; Xuan, X.; Yang, X.; Zhou, J.; Cen, K.; RSC Adv. 76, 832-839, 2018.
- [25] Li, Y.; Xie, M.; Zhang, X.; Liu, Q.; Lin, D.; Xu, C.; Xie, F.; Sun, X.; Sensors Actuators B Chem. 278, 126–132, 2019.
- [26] Dhir, B.; Kumar, R.; Int. J. Environ. Res. 4, 427-328, 2010.
- [27] Farooq, U.; Kozinski, J.A.; Khan, M.A.; Athar, M.; Int. J. Environ. Res. 101, 5043-53, 2010.

Synthesis of GO-Cu-BTC graphene oxide at the Green and in situ under solvent-free conditions by the mechanochemical methods and evaluation of kinetic and isotherm properties of cadmium removal

Hamideh Hamzehali^{1,*}, Sara Mashkouri², Beheshte Sohrabi Nazari³, M. Reza Naimi-Jamal⁴ and Leila Panahi⁵

1. Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Department of chemistry, East Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
2. Ph.D of Organic Chemietry, Research incubator at the Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran
3. Associate Prof. of Physical Chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran
4. Professor of Organic Chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran
5. Ph.D of Organic Chemietry, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

Recieved: October 2017, Revised: December 2017, Accepted: December 2017

Abstract: In this research, GO-Cu-BTC nanocomposite was prepared at the green, in situ under solvent-free by using the mechanical method without purification. XRD and FESEM demonstrated the structure of nanocomposite. In order to investigate the application of the nanocomposites synthesized in green conditions, cadmium heavy metal removal was studied. Here, kinetic and isotherm studies of metal removal were performed and the concentration of cadmium ions was measured by atomic absorption spectrometry. The results showed that the adsorption capacity of the cadmium by the nanocomposite adsorbent was dependent on parameters such as pH and reaction time. Optimal conditions showed that 6 mg of nanocomposite removed 94% of water-soluble cadmium at pH 8. The results showed that the isotherm data followed the Langmuir model. In this study, it is found that GO-Cu-BTC has a high ability to adsorb cadmium and can be used as a low-cost adsorbent.

Keywords: GO-Cu-BTC, Cadmium, Removal Efficiency, Adsorption Isotherm, Kinetics Isotherm