

الحمد لله الذي
خلقنا من
الحمم



دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی معدنی

سنتز و شناسایی کامپوزیت پلیمر - گرافن اکسید: جاذب یون

کادمیم از آب

نگارنده: فائزه عرب اسدی

استاد راهنما:

دکتر اسماعیل سلیمانی

اسفند ۱۴۰۰

تقدیم به:

پدر بزرگوارم

او که به من آموخت که دردهای بزرگ از آن مردان بزرگ است لیکن از آن به کوچکی یاد می کنند و دردهای کوچک از آن مردان کوچک و به من آموخت تا انتخاب کنم.

مادر مهربانم

او که فروغ نگاهش ، گرمی کلامش و روشنی رویش سرمایه های جاودانه زندگی من است و وجود پرمهرش برایم عزیزترین است . مادر ، در برابر وجود نازنینت زانوی ادب به زمین می نهم و با دلی مالامال از عشق و محبت متواضعانه بر دستانت بوسه می زنم.

همسر خوبم

که در مسیر ناهموار زندگی واژه صبر را برایم به تصویر کشید و برق امید چشمانش چراغ دلم را

روشن کرد.

سپاسگزاری:

تشکر قلبی و لسانی خود را از استاد عالی قدر جناب آقای دکتر اسماعیل سلیمانی که زحمت

راهنمایی این پایان نامه را عهده دار گردیدند و در تمامی مراحل انجام رساله از راهنمایی های مدبرانه ایشان استفاده نمودم ابراز می دارم و توفیقات روز افزون ایشان را توأم با صحت و سعادت خواستارم.

تعمدنامه

اینجانب **فائزه عرب اسدی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته **شیمی معدنی** دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه **سنتز و شناسایی کامپوزیت پلیمر- گرافن اکسید: جاذب یون کادمیم از آب** تحت راهنمایی دکتر **اسماعیل سلیمانی** متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « **Shahrood University of Technology** » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود . استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

در این پژوهش، کامپوزیت پلیمری گرافن اکسید- پلی اکریلیک اسید (GO-PAA) به روش درجا تهیه شد. کامپوزیت تهیه شده به عنوان جاذب در فرآیند جذب یون کادمیم (II) از محلول آبی استفاده گردید. کامپوزیت GO-PAA، به وسیله روش‌های متداول نظیر طیف سنجی فرو سرخ تبدیل فوری (FT-IR) و طیف سنجی رامان (Raman) شناسایی شد. فرآیند جذب یون کادمیم (II) به وسیله کامپوزیت

GO-PAA و عوامل موثر بر فرآیند جذب نظیر pH، مقدار جاذب مصرفی، غلظت محلول کادمیم، زمان تماس و دما مورد بررسی قرار گرفت. درصد جذب و ظرفیت جاذب برای یون کادمیم (II) با غلظت 40 ppm، زمان تماس 10 دقیقه، $pH = 6/0$ و $0/020$ گرم از جاذب GO-PAA، به ترتیب برابر با 92/72 % و $117/67 \text{ mg/g}$ بدست آمد. سینتیک فرآیند جذب، با استفاده از داده‌های ظرفیت جاذب نشان داد که از مدل شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند

کلمات کلیدی: گرافن اکسید، پلی اکریلیک اسید، کامپوزیت پلیمری، کامپوزیت گرافن اکسید - پلی اکریلیک اسید، جذب یون کادمیم (II)

فهرست مطالب

۱	فصل ۱: مقدمه و تئوری
۲-۱	۱-۱ کامپوزیت پلیمری
۳-۱	۲-۱ گرافن اکسید
۵-۱	۳-۱ پلی آکرلیک اسید
۶-۱	۴-۱ فلزات سنگین
۸-۱	۵-۱ یون کادمیم
۹-۱	۶-۱ روشهای حذف فلزات سنگین
۱۱-۱	۷-۱ جذب
۱۳-۱	۸-۱ مروری بر پژوهشهای گذشته
۱۵	فصل ۲: بخش تجربی
۱۶-۲	۱-۲ دستگاهها و مواد مورد استفاده
۱۶-۱-۲	۱-۱-۲ دستگاهها
۱۶-۲-۱	۲-۱-۲ مواد مورد استفاده
۱۷-۲	۲-۲ روش تهیه کامپوزیت پلیمری
۱۷-۲-۲	۱-۲-۲ تهیه پلیمر پلی آکرلیک اسید (PAA)
۱۸-۲-۲	۲-۲-۲ تهیه کامپوزیت پلیمری GO-PAA
۱۸-۳-۲	۳-۲ pH ایزوالکتریک
۱۹-۴-۲	۴-۲ جذب یون کادمیم به وسیله جاذب GO-PAA
۱۹-۵-۲	۵-۲ عوامل موثر بر جذب یون کادمیم
۱۹-۶-۲	۶-۲ تاثیر pH بر فرآیند جذب

۲۰.....	۲-۶-۲ تاثیر زمان تماس بر فرآیند جذب
۲۰.....	۲-۶-۳ تاثیر مقدار جاذب مصرفی بر فرآیند جذب
۲۱.....	۲-۶-۴ تاثیر غلظت محلول کادمیوم بر فرآیند جذب
۲۱.....	۲-۶-۵ تاثیر دما بر فرآیند جذب
۲۲.....	۲-۷ سینتیک جذب یون کادمیم به وسیله کامپوزیت GO-PAA
۲۳.....	فصل ۳: بحث و نتیجه گیری
۲۴.....	۳-۱ شناسایی کامپوزیت GO-PAA
۲۵.....	۳-۱-۱ طیف FT-IR
۲۷.....	۳-۱-۲ طیف رامان
۲۹.....	۳-۱-۳ pH ایزوالکتریک
۳۰.....	۳-۳ بررسی پارامترهای موثر بر جذب یون کادمیم
۳۱.....	۳-۳-۱ تاثیر pH بر فرآیند جذب
۳۳.....	۳-۳-۲ تاثیر زمان تماس بر فرآیند جذب
۳۶.....	۳-۳-۳ تاثیر مقدار جاذب بر فرآیند جذب
۳۸.....	۳-۳-۴ تاثیر غلظت محلول بر فرآیند جذب
۴۰.....	۳-۳-۵ تاثیر دما بر فرآیند جذب
۴۲.....	۳-۴ سینتیک فرآیند جذب در شرایط بهینه
۴۳.....	۳-۴-۱ مدل شبه درجه اول
۴۵.....	۳-۴-۲ مدل شبه درجه دوم
۴۷.....	۳-۵ مقایسه پژوهشهای انجام شده بر فرآیند جذب یون کادمیم
۴۹.....	۳-۶ نتیجه گیری
۵۰.....	۳-۷ آینده نگری

فهرست جداول

- جدول ۱-۲ فهرست مواد شیمیایی استفاده شده ۱۷
- جدول ۱-۳ مقادیر pH_1 , pH_2 ، تغییرات pH نسبت به pH اولیه ۲۹
- جدول ۲-۳ درصد جذب و ظرفیت جذب برای یون کادمیم توسط جاذب GO-PAA در pH های مختلف ۳۲
- جدول ۳-۳ درصد جذب و ظرفیت جذب برای یون کادمیم توسط جاذب GO-PAA در زمانهای تماس مختلف تا ۶۰ دقیقه ۳۴
- جدول ۳-۴ درصد جذب و ظرفیت جذب برای یونهای کادمیم در محلول توسط مقادیر متفاوتی از جاذب GO-PAA تا زمان تماس ۱۰ دقیقه ۳۷
- جدول ۳-۵: درصد جذب و ظرفیت جذب برای یونهای کادمیم در محلول آبکی توسط جاذب GO-PAA در غلظتهای متفاوتی از یونهای کادمیم ۳۹
- جدول ۳-۶ درصد جذب و ظرفیت جذب برای یونهای کادمیم در محلول آبکی توسط نانوکامپوزیت GO-PAA در دماهای مختلف ۴۱
- جدول ۳-۷: درصد جذب و ظرفیت جذب برای یونهای کادمیم در محلول آبکی توسط جاذب GO-PAA در زمان های تماس متفاوتی از جاذب در شرایط بهینه ۴۳
- جدول ۳-۸ مقادیر ظرفیت جذب در موقعیت تعادلی و در زمان t تا ۷ دقیقه ۴۴
- جدول ۳-۹ مقادیر ظرفیت جذب و t/q_t برای یونهای کادمیم در محلول آبکی توسط جاذب در زمانهای تماس متفاوت تا ۷ دقیقه ۴۶
- جدول ۳-۱۰ ثابت سرعت و ضریب همبستگی برای دو مدل سینتیک شبه درجه اول و دوم ۴۷
- جدول ۳-۱۱: مقایسه پژوهشهای انجام شده بر فرآیند جذب یون کادمیم ۴۸

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱ ساختار گرافن اکسید [۶]..... ۴
- شکل ۱-۲ ساختار پلی اکریلیک اسید [۱۰]..... ۶
- شکل ۳-۱ ساختار N و N'-متیلن بیس آکریل آمید (MBA)..... ۲۴
- شکل ۳-۲ ایجاد پیوند عرضی بین مولکول های AA توسط MBA..... ۲۵
- شکل ۳-۳ مسیر تهیه کامپوزیت پلیمری GO-PAA..... ۲۵
- شکل ۳-۴ طیف FT-IR پلیمر PAA..... ۲۶
- شکل ۳-۵ طیف FT-IR کامپوزیت پلیمری GO-PAA..... ۲۷
- شکل ۳-۶ طیف رامان GO..... ۲۸
- شکل ۳-۷ طیف رامان کامپوزیت پلیمری GO-PAA..... ۲۸
- شکل ۳-۸ نمودار تغییرات pH بر حسب pH اولیه برای کامپوزیت پلیمری GO-PAA..... ۳۰
- شکل ۳-۹ نمودار کالیبراسیون جذب اتمی کادمیم در غلظتهای ۰/۲ تا ۲/۰ ppm در دمای اتاق. .. ۳۱
- شکل ۳-۱۰ نمودار تغییرات درصد جذب یون کادمیم بر حسب pH های مختلف..... ۳۲
- شکل ۳-۱۱ نمودار تغییرات ظرفیت جذب برای یون کادمیم بر حسب pH های مختلف..... ۳۳
- شکل ۳-۱۲ نمودار تغییرات درصد جذب یون کادمیم بر حسب زمان تماس جاذب تا ۶۰ دقیقه..... ۳۵
- شکل ۳-۱۳ نمودار تغییرات ظرفیت جذب برای یون کادمیم بر حسب زمان تماس جاذب تا ۶۰ دقیقه..... ۳۵
- شکل ۳-۱۴ نمودار تغییرات درصد جذب یونهای کادمیم در محلول آبکی بر حسب مقادیر متفاوتی از جاذب GO-PAA..... ۳۷
- شکل ۳-۱۵ نمودار تغییرات ظرفیت جذب برای یونهای کادمیم در محلول آبکی بر حسب مقادیر متفاوتی از جاذب GO-PAA..... ۳۸
- شکل ۳-۱۶ نمودار تغییرات درصد جذب یونهای کادمیم در محلول آبکی توسط جاذب GO-PAA بر حسب غلظتهای متفاوتی از یونهای کادمیم..... ۳۹

شکل ۳-۱۷ نمودار تغییرات ظرفیت جاذب برای یونهای کادمیم در محلول آبکی توسط جاذب GO-PAA بر حسب غلظت‌های متفاوتی از یونهای کادمیم. ۴۰

شکل ۳-۱۸ نمودار تغییرات درصد جاذب یونهای کادمیم در محلول آبکی بر حسب دمای فرآیند جاذب. ۴۱

شکل ۳-۱۹ نمودار تغییرات ظرفیت جاذب برای یونهای کادمیم در محلول آبکی توسط جاذب بر حسب دمای فرآیند جاذب. ۴۲

شکل ۳-۲۰ نمودار تغییرات $\ln(q_e - q_t)$ بر حسب t ۴۵

شکل ۳-۲۱ نمودار تغییرات t/q_t بر حسب t ۴۶

فصل ۱ : مقدمه و تئوری

۱-۱ کامپوزیت پلیمری

کلمه کامپوزیت به معنای اختلاط ماکروسکوپی دو یا چند ماده مجزا است که دارای یک سطح مشترک قابل تشخیص می‌باشند. در واقع کامپوزیت‌ها موادی چند جزئی هستند که خواص آن از تک تک مواد تشکیل دهنده تأثیر می‌پذیرد. بنابراین، کامپوزیت‌ها به منظور دستیابی به ترکیب نهایی با خواص بهتر از فاز تقویت کننده و زمینه تولید می‌شوند. این بدان معناست که وقتی کامپوزیتی تولید می‌شود، حداقل یک خاصیت در آن نسبت به ماده زمینه اولیه تقویت می‌شود. به منظور ایجاد چنین خاصیتی باید برهم کنش بین ماده زمینه و فاز تقویت کننده به اندازه کافی باشد. ساختار کامپوزیت تولیدی علاوه بر نوع برهم کنش بین فازها، تابع عوامل دیگری نیز است. به طور کلی می‌توان گفت که با تغییر ماده زمینه و تقویت کننده می‌توان کامپوزیت‌های مختلفی را تولید کرد. خواص کامپوزیت تولیدی نیز تحت تأثیر خواص این دو فاز قرار می‌گیرد.

بطور کلی کامپوزیت‌ها از لحاظ فاز زمینه، به سه دسته زیر تقسیم می‌شوند:

۱- زمینه پلیمری (Polymer Matrix Composite)

۲- زمینه سرامیکی (Ceramic Matrix Composite)

۳- زمینه فلزی (Metal Matrix Composite)

کامپوزیت‌های زمینه پلیمری از یک رزین پلیمری (پلاستیک درشت مولکول) به عنوان زمینه و رشته‌هایی به عنوان عامل تقویت کننده تشکیل شده‌اند. این نوع کامپوزیت‌ها بر اساس نوع تقویت کننده به کامپوزیت‌های شیشه‌ای، کربنی و آرامید (پلی‌آمید آروماتیک) تقسیم می‌شوند. در کامپوزیت‌های زمینه پلیمری، الیاف تقویت کننده باید خواص مکانیکی از جمله استحکام کششی بسیار بالایی نسبت به زمینه پلیمری داشته باشند. با افزایش تقویت کننده به زمینه پلیمری استحکام کششی کامپوزیت افزایش می‌یابد. در زمان اعمال بار قسمت اعظم نیرو توسط الیاف تقویت کننده تحمل می‌شود و زمینه پلیمری در واقع ضمن حفاظت الیاف از صدمات فیزیکی و شیمیایی، کار انتقال نیرو به الیاف را انجام می‌دهد. در ضمن زمینه، الیاف را مانند یک چسب کنار هم نگه می‌دارد و البته

گسترش ترک را محدود می‌کند.

کامپوزیت‌های زمینه پلیمری نسبت به دو گروه دیگر کامپوزیت‌ها یعنی کامپوزیت‌های زمینه فلزی و سرامیکی توسعه بیشتری یافته‌اند. فرآوری و روش ساخت کامپوزیت‌های زمینه پلیمری نیاز به فشار و دمای بالا ندارد. همچنین تجهیزات لازم برای کامپوزیت‌های زمینه پلیمری ساده‌تر است. بنابراین کامپوزیت‌های زمینه پلیمری به سرعت توسعه یافتند. همچنین کامپوزیت‌های پلیمری به دلیل خواص منحصر به فرد خود نظیر استحکام زیاد، پایداری حرارتی بالا و رسانایی الکتریکی خوب به طور گسترده‌ای در صنایع هواپیماسازی، خودروسازی، ساخت وسایل ورزشی و تفریحی، الکترونیک و پزشکی مورد استفاده قرار گرفتند [۱].

به طور کلی سه روش برای تولید کامپوزیت‌های پلیمری وجود دارد. این روش‌ها شامل پلیمریزاسیون درجا، فراوری محلولی و مخلوط سازی مستقیم هستند. در روش پلیمریزاسیون درجا، محلول مونومر زمینه جاسازی کرده و سپس پلیمریزاسیون مونومر رشد کرده و مواد پرکننده را در بر می‌گیرد. بسیاری از کامپوزیت‌های زمینه پلیمری را می‌توان با این روش تولید کرد [۲].

۱-۲ گرافن اکسید

گرافن یک لایه دو بعدی از اتم‌های کربن با هیبرید sp^2 است که در یک شبکه لانه زنبوری شش ضلعی قرار دارد. گرافن به دلیل هدایت الکتریکی، پایداری حرارتی خوب و مساحت سطح بزرگ، خواص مکانیکی و نوری و همچنین خواص کاتالیزوری مطلوب، برای استفاده در کاربردهای مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. گرافن اکسید (GO)، شکل اکسید شده از ماده گرافن است که از گروه-های عاملی زیادی مانند اپوکسی، کربوکسیل، کربونیل و هیدروکسیل تشکیل شده است. وجود این گروه‌های عاملی باعث می‌شود که گرافن اکسید، آب دوست باشد و به خوبی در آب پراکنده شود؛ همچنین بارهای منفی سطحی را افزایش می‌دهد. گرافن اکسید به دلیل زیست سازگاری، مساحت سطح بالا، همچنین هزینه کم و سهولت آماده سازی، در سیستم‌های کاتالیزوری ناهمگن مفید می-

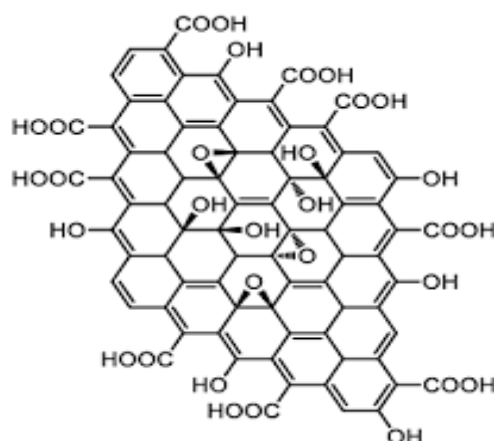
باشد [۳ - ۵].

بسیاری از محققان تاثیر حضور گرافن اکسید بر روی پلیمر هارا بررسی کرده اند و دریافته اند که گرافن اکسید منجر به بهبود قابل توجه خواص مکانیکی کامپوزیت های پلیمری می شود. به عنوان مثال، کاتالیتزیدو^۱ و همکاران، خواص مکانیکی کامپوزیت پلیمری پلی پروپیلن $(C_3H_6)_n$ / گرافن اکسید را مورد بررسی قرار داده و مشاهده کردند که افزودن تا ۳ درصد حجمی گرافن اکسید به پلیمر پلی پروپیلن، موجب افزایش چشم گیر در مدول الاستیک، استحکام ضربه و استحکام خمشی می شود [۶].

کامپوزیت های پلیمری مبتنی بر گرافن اکسید، به طور گسترده ای برای جذب یون های فلزات سنگین از پساب های صنعتی استفاده می شوند. گزینش پذیری گرافن اکسید برای حذف فلزات سنگین را می توان با پیوند دادن گروه های پلیمری مانند پلی اکریلیک اسید (PAA)، پلی پیرول، پلی تیوفن و غیره بهبود بخشید [۷].

فان و همکاران، مخلوطی از گرافن اکسید / کیتوزان ($C_8H_{13}NO_5$) مغناطیسی را به عنوان جاذب مورد آزمایش قرار دادند و حداکثر ظرفیت جذب برای یون های سرب را ۹۶ درصد به دست آوردند [۸].

ساختار شیمیایی گرافن اکسید در شکل ۱-۱ نشان داده شده است.



شکل ۱-۱ ساختار گرافن اکسید [۶]

^۱ Kalaitzidou

۱-۳ پلی اکریلیک اسید

اکریلیک اسید (AA)، ترکیبی آلی با فرمول ($\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$) است. این ترکیب ساده ترین کربوکسیلیک اسید غیر اشباع است و از یک گروه وینیل تشکیل شده که مستقیماً به انتهای کربوکسیلیک اسید متصل می‌شود. پلی اکریلیک اسید (PAA) پلیمری با فرمول $(\text{CH}_2-\text{CHCO}_2\text{H})_n$ و مشتق شده از اسید اکریلیک می‌باشد. پلی اکریلیک اسید (PAA) دارای کاربردهای متعدد صنعتی است از جمله آن می‌تواند به عنوان جاذب برای یون های فلزی در تصفیه آب استفاده شود [۹].

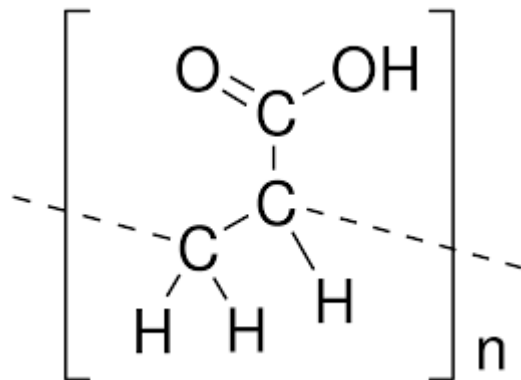
اما عدم استحکام فیزیکی این پلیمر، کاربرد آن را به عنوان یک جاذب محدود می‌کند. برای رفع این مشکل، می‌توان از ترکیب پلی اکریلیک اسید (PAA) با ترکیباتی استفاده کرد که این مشکل را بهبود بخشد. از جمله این ترکیبات می‌توان به بنتونیت (کانی رسی)، آتاپولگیت، زئولیت، مشتقات کربنی

و اشاره کرد [۱۰].

معصومه خمسه و همکارانش در سال ۱۳۹۶، کامپوزیت پلی اکریلیک اسید/ بنتونیت (کانی رسی) را تهیه کردند و برای حذف یون سرب از محلول های آبی مورد پژوهش قرار دادند. نتایج بررسی ها نشان داد که میزان جذب سرب با افزایش pH، افزایش یافت و بیشترین ظرفیت جذب سرب در pH برابر با ۴/۰، معادل ۸۳/۲۹ میلی گرم بر گرم و در pH برابر با ۶/۰، معادل ۱۰۳/۳ میلی گرم بر گرم به دست آمد [۹].

لیو و همکاران در سال ۲۰۱۴، کامپوزیت پلی اکریلیک اسید/ آتاپولگیت (خاک معدنی) را تهیه کرده و به عنوان جاذب یون های سرب و کروم به کار بردند. بر اساس نتایج به دست آمده، بیشترین ظرفیت جذب برای یون سرب معادل ۸۹/۱ میلی گرم بر گرم و برای یون کادمیوم ۹۲/۶ میلی گرم بر گرم گزارش شد [۱۰].

ساختار شیمیایی پلی آکریلیک اسید در شکل ۱-۲ قابل مشاهده است.



شکل ۱-۲ ساختار پلی اکریلیک اسید [۱۰]

۴-۱ فلزات سنگین

فلزات سنگین، عناصری با وزن اتمی ۶۳ تا ۲۰۰ هستند. برخی از فلزات سنگین که به آنها فلزات سنگین ضروری می گویند به مقدار کم، مورد نیاز ارگانیسم های زنده هستند؛ هر چند افزایش بیش از حد همین فلزات سنگین ضروری میتواند برای ارگانیسم ها مضر باشد. فلزات سنگین غیر ضروری شامل آرسنیک، آنتیمون، کادمیم، کرم، جیوه، و سرب است که این فلزات در رابطه با آلودگی خاک و آب های سطحی بسیار مهم هستند و مورد توجه قرار می گیرند. فلزات سنگین بدلیل اثرات فیزیولوژیکی آنها بر موجود زنده در غلظت های کم، حائز اهمیت شناخته شده اند. این فلزات، تا حدودی از طریق غذا، آب و هوا وارد بدن ما می شوند. برخی از فلزات سنگین مانند مس و روی برای حفظ متابولیسم بدن انسان ضروری هستند. با این حال، در غلظت های بالاتر می توانند منجر به مسمومیت شوند. آلودگی آب ناشی از یون های فلزات سنگین و آلاینده های آلی یک مسئله مهم و جدی برای بشر می باشد. آب یکی از اجزای بسیار مهم موجودات زنده است. تقریباً هفتاد درصد بدن ما را آب تشکیل می دهد. آب همچنین منبع بسیار مهمی برای تولید غذا، حفظ سلامت و پوشاک ما است. بنابراین، در دسترس بودن آب تمیز و سالم برای مصرف همه مردم جهان از اهمیت حیاتی

برخوردار است. اما تولید مقدار زیادی از پساب‌های شیمیایی سمی از صنایع و تصفیه نامناسب فاضلاب آن‌ها مشکلاتی را در تامین آب آشامیدنی سالم ایجاد کرده است و این وضعیت بحران آب را افزایش داده است [۱۱]

منابع طبیعی فلزات سنگین در محیط عبارت‌اند از فرایندهای هوازدگی پوسته زمین، فعالیت‌های آتشفشانی و آتش سوزی جنگل‌ها. منابع انسانی آلودگی محیط زیست توسط فلزات سنگین که از ابتدای عصر صنعت جهانی به طور چشمگیری افزایش یافته است؛ شامل آلاینده‌های صنایع مختلف نظیر صنایع نساجی، نهاده‌های کشاورزی (سموم و کودها)، معدن‌کاری و انواع مختلف رنگ‌ها می‌باشند.

تعدادی از فلزات ضروری برای برخی از فرآیندهای بیولوژیکی مورد نیاز هستند که شامل آهن و مس (انتقال اکسیژن)، کبالت (سنتزهای پیچیده و متابولیسم سلول)، روی (هیدروکسیلاسیون) و نیکل (رشد سلول) می‌باشند. اما سایر فلزات مانند کادمیم، سرب، آرسنیک و جیوه حتی در غلظت‌های پایین نیز سمی هستند و تمایل به تجمع در بدن دارند. بنابراین فلزات سنگین به دلیل خصوصیات زیست تخریب ناپذیر آن‌ها در سیستم‌های اکولوژیکی، تجمع زیستی در موجودات زنده و سمیت در بدن انسان به عنوان یکی از شدیدترین منابع آلودگی محیط شناخته شده‌اند. ضعف عمومی در عضلات، کاهش اشتها، تهوع، التهاب غشاهای مخاطی چشم، بینی و حنجره و همچنین ضایعات پوستی، اختلالات روانی و عصبی و بیماری‌های قلبی از عوارض مواجهه با آرسنیک است. افزایش خطر ابتلا به سرطان ریه نیز از اثرات استنشاق کادمیم می‌باشد. از عوارض نامطلوب تمرکز بیش از حد کادمیم در بدن می‌توان به بروز ناراحتی‌هایی همچون برونشیت، تخریب کلیه، افزایش فشار خون، تصلب شرایین و ناباروری اشاره کرد. سرب باعث آسیب جدی مغزی مثل عقب‌ماندگی ذهنی، اختلالات رفتاری، مشکلات حافظه و تغییرات خلقی می‌شود. مهم‌ترین اثر سرب، اختلال در نمو عصبی کودکان می‌باشد. از دیگر عوارض سرب می‌توان به اختلال بیوسنتز هموگلوبین، کم‌خونی و

سقط جنین اشاره کرد، همچنین در افراد بزرگسال نیز می‌تواند فشار خون را افزایش دهد. روی در بدن انسان، در غلظت بالا، در پروستات، عضله و کبد گزارش شده است. بعضی از عوارض نامطلوب آن عبارت‌اند از مسمومیت، تب، تهوع، استفراغ و اسهال. علاوه بر این، گیاهانی که در معرض فلزات سنگین قرار دارند، رشد آن‌ها متوقف شده و برگ‌های زرد رنگ، سلول‌های مرده و کاهش تولید کلروفیل را نشان داده‌اند. در میان بسیاری از فلزات سنگین، Cd^{2+} و Pb^{2+} دو نماینده مهم هستند که می‌توانند ساختار مولکولی پروتئین‌ها را روی موجودات زنده تغییر دهند [۱۲-۱۴].

با توجه به عوارض بسیار زیاد و خطرناک فلزات سنگین که به آن‌ها اشاره شد، پژوهش‌هایی در زمینه یافتن روش‌هایی برای خروج این فلزات از آب آشامیدنی صورت گرفته است که در ادامه به آن‌ها می‌پردازیم.

۱-۵ یون کادمیم

از آنجایی که هدف پروژه حاضر، جدا سازی یون کادمیم از محلول آبی است، به صورت جداگانه به بررسی ویژگی‌های کادمیم می‌پردازیم. کادمیم یک فلز سنگین سمی شایع در صنعت است که اغلب از طریق پساب‌های صنعتی وارد آبراه‌ها می‌شود. کادمیم موجود در خاک و آب می‌تواند توسط برخی از محصولات زراعی و آبزیان جذب شده و در زنجیره غذایی تجمع یابد. بالاترین میزان کادمیم در کلیه و کبد پستانداران که با رژیم غذایی غنی از کادمیم تغذیه می‌شوند و در گونه‌های خاصی از صدف و سخت پوستان یافت می‌شود. برخی از محصولات مانند برنج می‌توانند غلظت بالایی از کادمیم را در صورت رشد در خاک آلوده به کادمیم، جمع کنند. اسیدی شدن خاک‌های حاوی کادمیم ممکن است غلظت کادمیم را در محصولات افزایش دهد. استفاده از کودهای دامی یا برخی از کودهای تجاری نیز ممکن است سطح کادمیم را در خاک افزایش دهد. کادمیم عمدتاً در کلیه‌ها تجمع می‌یابد و نیمه عمر بیولوژیکی آن در انسان ۱۰ تا ۳۵ سال است. این تجمع ممکن است منجر به اختلال

عملکرد کلیه و افزایش دفع پروتئین‌ها با وزن مولکولی پایین در ادرار می‌شود. بنابراین، یون‌های کادمیم می‌توانند در بدن انسان باقی بمانند و باعث اختلالات متابولیکی عمده شوند. اتصال کادمیم با سیستئین ($C_3H_7NO_2S$) در داخل کبد انسان منجر به ایجاد سمیت کبدی می‌شود و فعالیت آنزیم‌های ضروری را مسدود می‌کند. همچنین می‌تواند منجر به اختلال در متابولیسم کلسیم، تشکیل سنگ کلیه و تأثیر بر استخوان شود. استئومالاسی (نرم شدن استخوان‌ها) و پوکی استخوان ممکن است در افرادی که از طریق زندگی یا کار در مناطق آلوده به کادمیم در معرض آن قرار دارند، رخ دهد. قرار گرفتن زیاد در معرض استنشاق گازهای اکسید کادمیم منجر به پنومونیت حاد (هر نوع التهاب در بافت شش‌ها) یا ادم ریوی می‌شود که ممکن است، کشنده باشد. شواهد کافی وجود دارد که قرار گرفتن در معرض ترکیبات کادمیم باعث سرطان ریه می‌شود. آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده (EPA ایالات متحده) حداکثر میزان آلاینده‌گی $0/005$ میلی‌گرم در لیتر کادمیم در آب آشامیدنی را تشخیص داده است. در مقایسه، سازمان بهداشت جهانی (WHO) حداکثر غلظت $0/003$ میلی‌گرم در لیتر را تعیین کرده است [۱۵-۱۸]. بنابراین، حذف کادمیم از آب، به ویژه از فاضلاب صنعتی ضروری است.

۱-۶ روش‌های حذف فلزات سنگین

روش‌هایی مانند فناوری های غشایی (نظیر اسمز معکوس) ، رسوب شیمیایی، تبادل یونی، اکسیداسیون شیمیایی، تصفیه الکتروشیمیایی و جذب برای حذف یون‌های فلزات سنگین استفاده می‌شود. اگرچه تمام این تکنیک‌های تصفیه فاضلاب را می‌توان برای حذف فلزات سنگین به کار برد، اما آن‌ها مزایا و محدودیت‌های ذاتی خود را دارند. فرآیند اسمز معکوس بر اساس اعمال فشار خارجی بر روی غشا که معمولاً فیلم نازکی از پلی آمید است، انجام می‌شود. حلال از بخشی که محلول با غلظت بالا وجود دارد به بخش حل شونده با غلظت کم منتقل می‌شود. از جمله معایب این روش این است که مواد معدنی قلیایی مفید نیز می‌توانند همراه با مواد مضر فیلتر شوند و آب تا حد زیادی

اسیدی شود که برای سلامت بدن مضر است. حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی به دلیل فرآیند ساده به طور سنتی توسط رسوب شیمیایی انجام می‌شود. با این حال، رسوب شیمیایی معمولاً برای تصفیه فاضلاب با غلظت بالا حاوی یون‌های فلزات سنگین سازگار است و زمانی که غلظت یون فلز کم باشد، بی‌اثر است و رسوب شیمیایی مقرون به صرفه نیست و می‌تواند مقدار زیادی لجن تولید کند که با مشکلات زیادی تصفیه شود. در تبادل یونی باید پس از اتمام آن‌ها توسط معرف‌های شیمیایی بازسازی شوند و بازسازی می‌تواند باعث آلودگی ثانویه جدی شود و گران است و نمی‌توان از آن‌ها در مقیاس بزرگ استفاده کرد. هم چنین نقطه ضعف این روش این است که نمی‌تواند محلول فلز غلیظ را کنترل کند زیرا مایع در مواد فاضلاب به راحتی رسوب می‌کند. بعلاوه تبادل یونی به pH محلول بسیار حساس است. اکسیداسیون شیمیایی از لحاظ ترمودینامیکی و سینتیکی محدود است. روش‌های الکتروشیمیایی نیازمند سرمایه گذاری اولیه بالا و تامین برق گران قیمت می‌باشد که توسعه آن را محدود می‌کند. بنابراین، به دلیل حذف محدود فلزات، تجهیزات پیشرفته، انرژی بالا و تولید لجن سمی یا محصولات نهایی که نیاز به دفع دارند، این روش‌ها دارای معایب قابل توجهی هستند. در بین همه این تکنیک‌ها، فرایند جذب بسیار رایج است زیرا جذب یک برنامه ساده، سازگار با محیط زیست، مقرون به صرفه و بسیار کارآمد است و برای حذف آلاینده‌ها از نظر زیست محیطی سازگار است. جذب فلزات سنگین از محلول‌های آبی یک فرآیند نسبتاً جدید است که برای حذف فلزات سنگین از فاضلاب بسیار امیدوارکننده است [۱۵-۱۹].

توسعه روش شناسی منحصر به فرد، منطقی و بهتر برای تصفیه فاضلاب یک زمینه مهم تحقیقاتی است. با توجه به افزایش تقاضای انرژی و هزینه آن، نمی‌توان از انرژی بیشتری برای تصفیه فاضلاب در بخش‌های صنعتی استفاده کرد. بنابراین، توسعه چنین تکنیک‌هایی که مقرون به صرفه بوده و روش‌های جایگزینی را برای تصفیه فاضلاب ارائه می‌دهند، نمی‌توان نادیده گرفت.

۱-۷ جذب

اصطلاح جذب به فرآیندی می‌پردازد که در آن مولکول‌ها در لایه سطحی انباشته می‌شوند. در واقع تغییر در غلظت یک ماده در سطح مشترک در مقایسه با فازهای دیگر به عنوان جذب شناخته می‌شود. بسته به نوع فازهای در تماس، می‌توان این فرآیند را در سیستم‌های زیر در نظر گرفت: گاز - مایع، مایع - مایع و مایع - جامد. سیستم جذب را می‌توان به عنوان یک سیستم تعادلی تعریف کرد که شامل تماس جاذب با فاز حجیم و به اصطلاح لایه سطحی است [۱۹]. جذب می‌تواند به صورت فیزیکی یا شیمیایی رخ دهد. در مواردی که جذب ناشی از نیروهای ضعیف وندروالس است، به آن جذب فیزیکی می‌گویند که یک پدیده برگشت پذیر می‌باشد. از سوی دیگر، ممکن است یک پیوند شیمیایی بین جاذب و ماده جذب شده وجود داشته باشد که جذب شیمیایی نامیده می‌شود و برگشت ناپذیر است [۲۰].

جذب با توجه به سادگی عملکرد، راندمان بالا و مقرون به صرفه بودن به عنوان یکی از موثرترین روش‌ها برای تصفیه آب به شمار می‌رود و در بسیاری از موارد پساب تصفیه‌شده با کیفیت بالا تولید می‌کند. از آنجا که جذب گاهی اوقات برگشت پذیر است، جاذب‌ها را می‌توان با فرآیند دفع مناسب بازسازی کرد و بسیاری از فرآیندهای دفع دارای هزینه نگهداری کم، راندمان بالا و سهولت عملیات هستند. بنابراین، فرآیند جذب به عنوان یکی از تکنیک‌های اصلی حذف فلزات سنگین از آب/پساب به خط مقدم تبدیل شده است. همچنین تعداد زیادی جاذب برای حذف یون‌های فلزات سنگین نظیر پلیمرها، پسماندهای زیستی، مواد مبتنی بر کربن و نانومواد به کار گرفته شده‌اند. با این حال، راندمان جذب بستگی به نوع جاذب دارد. جاذب ایده آل برای این منظور باید دارای سطح زیاد، ظرفیت جذب بالا و پایدار بوده و به راحتی بازسازی شود [۲۱-۲۳].

همچنین پارامترهایی مانند pH، غلظت محلول، دما، زمان تماس و میزان جاذب نیز تأثیر قابل توجهی بر اثربخشی جذب دارند. pH یکی از مهم‌ترین عوامل موثر در فرایند جذب می‌باشد؛ زیرا باعث تغییر حالت یونی فلزات، یونیزاسیون و بار سطح جاذب می‌شود که این حالت بر روی واکنش

بین جاذب و ماده جذب شونده تاثیر می‌گذارد. در غلظت‌های بالای محلول یون فلزی، راندمان حذف کاهش می‌یابد که به این علت است که جایگاه‌های فعال جذب که روی سطح جاذب قرار دارند، توسط فلزات سنگین اشباع شده‌اند. جرم جاذب از عوامل دیگری است که در آزمایشات جذب مورد بررسی قرار می‌گیرد. افزایش مقدار جاذب باعث می‌شود که تعداد جایگاه‌های فعال جذب در محلول و در نتیجه سطح تماس میان جاذب و آلاینده افزایش پیدا کرده و باعث افزایش راندمان حذف آلاینده می‌شود. زمان مورد نیاز برای تعامل بین ماده جاذب و جذب شونده یک عامل موثر است که باید در مطالعات جذب بررسی شود. با افزایش زمان تماس، راندمان حذف فلزات سنگین افزایش پیدا می‌کند؛ این امر ناشی از آن است که با افزایش زمان، یون فلزی فرصت بیشتری برای تماس با سطح جاذب دارد و با گذشت زمان میزان جذب به تعادل می‌رسد. افزایش سرعت جذب در زمان‌های اولیه به این علت است که جایگاه‌های فعال بیشتر و گروه‌های عاملی بیشتری در زمان‌های اولیه در دسترس می‌باشد [۲۴].

پسماندهای کشاورزی متعددی به عنوان جاذب کم هزینه برای حذف یون کادمیم (II) از فاضلاب مورد بررسی قرار گرفته است. برخی از آن‌ها شامل ضایعات بادام زمینی، پسماند گل آفتابگردان و پوست برخی میوه‌ها است. این مواد زائد کشاورزی به شکل طبیعی خود و یا پس از اصلاح فیزیکی یا شیمیایی برای افزایش عملکرد آن‌ها مورد استفاده قرار گرفته است [۲۵].

هم چنین از برخی جاذب‌های کربنی نظیر کربن فعال، گرافن اکسید و ... نیز برای حذف یون‌های کادمیم (II)، سرب (II)، نیکل (II) و ... استفاده شده است.

برای مثال، مانجالادوی و همکارانش در سال ۲۰۱۷ در پژوهشی، حذف یون‌های نیکل (II)، کادمیوم (II)، کروم (II) و سرب (II) از پساب‌های صنعتی به وسیله نانو جاذب کربن فعال را بررسی کردند. پارامترهای بررسی شده در این پژوهش، زمان تماس، pH، میزان جاذب و غلظت یون‌ها بود. شرایط بهینه برای این پژوهش $pH = 3$ و غلظت یون ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر و جاذب ۲۵۰ میلی گرم و زمان ۶ دقیقه بود [۲۶].

۸-۱ مروری بر پژوهش‌های گذشته

سیتکو و همکاران، جذب یون‌های فلزی از محلول‌های آبی با استفاده از گرافن اکسید را بررسی کردند. پارامترهای زمان تماس، pH و ... مورد آزمایش قرار گرفت. نتیجه مشاهدات به این صورت بود که حداکثر جذب در pH ۴ تا ۸ برای کادمیوم و pH ۳ تا ۷ برای سرب به دست می‌آید. زمان تماس بهینه در این پژوهش ۱۳ دقیقه بود [۲۷].

ویرااقوان^۱ و همکارش، در سال ۲۰۰۲ جذب کادمیم از محلول‌های آبی توسط پرلیت (سنگ آتشفانی سیلیکاته) را مورد بررسی قرار دادند. pH بهینه برای جذب کادمیم برابر با ۶/۰ بود. غلظت باقیمانده کادمیم در ۶ ساعت به تعادل رسید و سرعت جذب کادمیم توسط پرلیت در ساعت اول زمان واکنش سریع بود. حداکثر جذب کادمیم برابر با ۵۵ درصد و ظرفیت جذب پرلیت برای کادمیوم برابر با ۰/۴۲ میلی‌گرم بر گرم جاذب بود. مدل شبه مرتبه دوم، سینتیک واکنش را به بهترین شکل توصیف کرد. همچنین نتایج نشان داد که الگوی جذب از مدل ایزوترم فروندلیچ پیروی می‌کند [۲۸].

دهقان و همکارانش، در سال ۲۰۱۸ جذب یون‌های کادمیم را با استفاده از جاذب پلی اوره فرمالدئید ($C_3N_2H_4O$) مورد بررسی قرار دادند. نتایج مطالعه نشان داد که حداکثر ظرفیت جذب برابر با ۷۶/۳ میلی‌گرم بر گرم در $pH = 5/5$ بود. داده‌های جذب آزمایشگاهی بیشتر با مدل ایزوترم فروندلیچ مطابقت داشت ($R^2 = 0/999$) که نشان داد جذب یون‌های کادمیم بر روی سطوح هتروژن پلی اوره فرمالدئید با مکانیسم جذب شیمیایی اتفاق می‌افتد [۲۹].

کومار و همکاران، در بررسی حذف یون‌های سرب و آرسنیک با استفاده از صفحات گرافن اکسید، مشاهده کردند که گرافن اکسید کارایی بسیار بالایی در حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی دارد [۳۰].

داس و همکارانش در سال ۲۰۲۰ پلیمر نانو هیدروژل کیتوزان-PVA آغشته به اکسید گرافن را تهیه کردند و کاربرد آن برای حذف یون‌های کادمیوم و سرب را مورد بررسی قرار دادند. درصد حذف

¹ Viraraghavan

کادمیوم با دوز ۶ گرم بر لیتر و در شرایط pH خنثی، ۸۱٪ و درصد حذف سرب ۷۹٪ بود. مدل سینتیک شبه مرتبه دوم توافق بهتری با داده‌های آزمایشگاهی به دست داد. در $pH = 2/0$ ، راندمان حذف برابر با ۸۸/۱۷ درصد به دست آمد و فرآیند جذب از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند [۳۱].

نبوی و همکارش، در سال ۱۳۹۶ نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین-گرافن اکسید تهیه کردند و سپس توانایی نانوکامپوزیت تهیه شده را در حذف یون Cr^{6+} مورد بررسی قرار دادند. بیشترین درصد حذف یون Cr^{6+} توسط نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین-گرافن اکسید، ۹۷ درصد و ظرفیت جذب برای این نانوکامپوزیت ۳۹۵ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. مطالعات سینتیک نشان داد که فرآیند جذب توسط نانوکامپوزیت تهیه شده از مدل سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند [۳۲].

باتوجه به خطرات جبران ناپذیری که فلزات سنگین برای انسان و محیط زیست دارند، حذف آن‌ها از پساب امری ضروری می‌باشد.

در این پروژه کامپوزیت پلیمری (GO-PAA) به روش پلیمریزاسیون درجا از منومر آکرلیک اسید و در مجاورت گرافن اکسید تهیه شد و سپس به عنوان جاذب در فرآیند جذب یون‌های کادمیم از محلول آبی استفاده شد. عوامل موثر بر جذب یون کادمیم نظیر pH، دما، مقدار جاذب، غلظت محلول کادمیم، زمان تماس و دما مورد مطالعه قرار گرفت و شرایط بهینه برای جذب یون‌های کادمیم تعیین شد. در آخر، سینتیک جذب نیز مورد بررسی قرار گرفت.

فصل ۲: بخش تجربی

۱-۲ دستگاه‌ها و مواد مورد استفاده

۱-۱-۲ دستگاه‌ها

طیف‌های مادون قرمز با استفاده از دستگاه طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز مدل WQF-510A FT-IR از شرکت Rayleigh ثبت شده است. طیف‌های رامان توسط دستگاه طیف سنج رامان مدل uRaman-532-ci با طول موج ۵۳۲ نانومتر ثبت شد. جذب‌ها توسط دستگاه جذب اتمی Shimadzu مدل AA-670 با شعله گاز استیلن اندازه‌گیری شده است. pH محلول‌ها توسط pH متر محصول شرکت Metrohm انجام شد. از سانتیفریوژ با مدل hastaran teb برای جداسازی استفاده و از همزن مغناطیسی مدل MR Hei-Standard به منظور گرم کردن و هم زدن محلول استفاده شد. جهت خشک کردن مواد تهیه شده از آون مدل BM 55 E و برای اندازه‌گیری مواد از ترازو Sartorius استفاده شد.

۲-۱-۲ مواد مورد استفاده

مواد شیمیایی مورد نیاز در این پروژه در جدول ۱-۲ ذکر شده و مورد استفاده قرار گرفتند.

جدول ۲-۱ فهرست مواد شیمیایی استفاده شده

نام	فرمول شیمیایی	نشانه اختصاری	درصد خلوص	نام شرکت
اکریلیک اسید	$C_3H_4O_2$	AA	۹۹/۰۰	مرک
کادمیم (II) نیترات چهار آبه	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$		۹۹/۵	مرک
N و N'-متیلن بیس آکریل آمید	$C_7H_{10}N_2O_2$	MBA	۹۸/۵	آلدريج
پتاسیم پراکسو دی سولفات	$K_2S_2O_8$	KPS	۹۹/۰۰	مرک
سدیم هیدروکسید	NaOH		۹۹/۰۰	مرک
هیدروکلریک اسید	HCl		۳۷/۰۰	مرک
گرافن اکسید		GO	۱۰۰	مرک
اتانول	C_2H_5OH	EtOH	۹۹/۰۰	مرک

۲-۲ روش تهیه کامپوزیت پلیمری

۲-۲-۱ تهیه پلیمر پلی آکرلیک اسید (PAA)

۵/۰ میلی لیتر آکرلیک اسید و ۰/۰۲۰ گرم N و N'-متیلن بیس آکریل آمید (MBA) و ۰/۱۰ گرم پتاسیم پراکسو دی سولفات (KPS) را به ۱۰۰ میلی لیتر محلول اتانول (۱:۱) اضافه و مخلوط حاصل طی ۳۰ دقیقه تحت جو خنثی گاز نیتروژن همزده شد. مخلوط طی ۵ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد حرارت داده شد و سپس سانتریفیوژ و با آب شسته و خشک شد [۳۳].

۲-۲-۲ تهیه کامپوزیت پلیمری GO-PAA

۰/۳۰ گرم گرافن اکسید به ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول اتانول (۱:۱) اضافه و به مدت ۹۰ دقیقه با التراسونیک همزده تا سوسپانسیون یکنواختی به دست آید. سپس ۵/۰ میلی‌لیتر آکرلیک اسید، ۰/۰۲۰ گرم

N و N'-متیلن بیس آکریل آمید (MBA) و ۰/۱ گرم پتاسیم پراکسو دی سولفات (KPS) به سوسپانسیون فوق افزوده و مخلوط حاصل طی ۳۰ دقیقه تحت جو خنثی گاز نیتروژن همزده می‌شود. مخلوط طی ۵ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد. مخلوط سانتریفیوژ و با ۵ میلی لیتر آب شسته و سپس خشک شد [۳۴].

۲-۳ pH ایزوالکتریک

نقطه ایزوالکتریک^۱ (pH_{zpc}) نشان دهنده pH محلولی است که بار جاذب در آن صفر می‌باشد. در حالتی که pH محلول از pH_{zpc} بزرگتر باشد، بار سطح جاذب منفی و زمانی که pH محلول از pH_{zpc} کوچکتر باشد، بار سطح جاذب مثبت می‌باشد. برای تعیین pH_{zpc} ابتدا ۵۰/۰ میلی‌لیتر از محلول نیترات پتاسیم ۰/۱۰ مولار به هر ارلن منتقل می‌شود (۷ تا ارلن). سپس pH این محلول‌ها با افزودن محلول هیدروکلریک اسید ۰/۰۱ مولار و سدیم هیدروکسید ۰/۰۱ مولار با استفاده از دستگاه pH متر در محدوده ۳/۰، ۴/۰، ۵/۰، ۶/۰، ۷/۰، ۸/۰ تنظیم می‌گردد (pH_1). سپس به هر یک از محلول‌های آماده شده، ۰/۱۰ گرم از جاذب GO-PAA افزوده و بعد از ۴ ساعت همزدن محلول در حضور جاذب، pH هر یک از محلول‌ها مجدداً اندازه گیری می‌شود (pH_2).

برای تعیین pH_{zpc} ابتدا نمودار تغییرات ΔpH براساس pH_1 رسم می‌گردد. pH محلول که در آن تغییرات ΔpH برحسب pH_1 برابر صفر می‌باشد، به عنوان نقطه ایزوالکتریک در نظر گرفته می‌شود.

¹ Zero Point Charge

۴-۲ جذب یون کادمیم به وسیله جاذب GO-PAA

۵۰ میلی‌لیتر محلول ۵۰ ppm نسبت به یون کادمیم، از ترکیب کادمیم (II) نیترات چهار آبه $(\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ تهیه و به آن ۰/۰۱۰ گرم جاذب GO-PAA اضافه شد. سپس محلول سوسپانسیونی، حداکثر تا یک ساعت بوسیله همزن مغناطیسی همزده می‌شد. طی این مدت در زمان‌های تماس ۱، ۳، ۵، ۷، ۱۰، ۱۵، ۳۰ و ۶۰ دقیقه از جاذب با محلول، هر بار ۱ میلی‌لیتر از محلول برداشته و به یک لوله آزمایش منتقل و سپس سانتریفیوژ می‌شدند. پس از هر بار برداشتن حجم از محلول، ۱ میلی لیتر آب به محلول اضافه می‌شد تا تغییر حجمی صورت نگیرد. در نهایت میزان کادمیم هر یک از محلول‌ها در زمان‌های تماس متفاوت جاذب، به وسیله دستگاه جذب اتمی شعله‌ای اندازه گیری و درصد حذف یون کادمیم و ظرفیت جاذب محاسبه گردید.

۵-۲ عوامل موثر بر جذب یون کادمیم

به منظور تعیین بهترین شرایط جذب یون کادمیم توسط جاذب GO-PAA، عوامل تاثیر گذار مانند: pH، زمان تماس، مقدار جاذب مصرف شده، غلظت محلول کادمیم و دمای محلول جهت بهینه سازی، مورد بررسی قرار گرفتند.

۶-۲-۱ تاثیر pH بر فرآیند جذب

به منظور بررسی اثر pH در فرآیند جذب، ۴ محلول از یون کادمیم با غلظت ۵۰/۰ ppm و حجم ۵۰/۰ میلی‌لیتر تهیه شد. pH محلول‌ها در محدوده ۴/۰ تا ۷/۰ با افزودن محلول هیدروکلریک اسید ۰/۰۱ مولار و محلول سدیم هیدروکسید ۰/۰۰۱ مولار، تنظیم گردید. سپس ۰/۰۱۰ گرم جاذب GO-PAA، به هر یک از محلول‌ها اضافه و بر روی همزن مغناطیسی طی ۶۰ دقیقه، قرار داده شدند. میزان کادمیم محلول‌های سوسپانسیونی در pH های متفاوت، با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری و

درصد حذف یون کادمیم و ظرفیت جاذب GO-PAA محاسبه گردید.

۲-۶-۲ تاثیر زمان تماس بر فرآیند جذب

جهت بررسی اثر زمان تماس جاذب با یون کادمیم، ابتدا ۵۰/۰ میلی لیتر محلول یون کادمیم با غلظت ۵۰/۰ ppm و pH بهینه تهیه شد. بعد از آن، ۰/۰۱۰ گرم جاذب GO-PAA به محلول اضافه و به وسیله همزن مغناطیسی طی زمان های تماس متفاوت همزده می شود. بعد از زمان های تماس ۱، ۳، ۵، ۷، ۱۰، ۱۵، ۳۰ و ۶۰ دقیقه از جاذب، میزان کادمیم محلول های سوسپانسیونی به روش جذب اتمی اندازه گیری و سپس درصد حذف یون کادمیم و ظرفیت جاذب در زمان های تماس متفاوت محاسبه شد.

براساس نتایج: درصد حذف یون کادمیم و ظرفیت جاذب، زمان تماس بهینه جاذب GO-PAA تعیین گردید.

۳-۶-۲ تاثیر مقدار جاذب مصرفی بر فرآیند جذب

جهت بررسی تاثیر مقدار جاذب، ابتدا ۴ تا ارلن که هر کدام حاوی ۵۰/۰ میلی لیتر محلول یون کادمیم با غلظت ۵۰/۰ ppm بودند در pH بهینه تهیه شدند. سپس مقادیر معینی از جاذب GO-PAA در محدوده ۰/۰۰۵ تا ۰/۰۳۰ گرم به هر یک از محلول ها افزوده و محلول های سوسپانسیونی حاصل بر روی یک همزن مغناطیسی طی زمان تماس بهینه همزده می شدند. سرانجام میزان کادمیم محلول-های سوسپانسیونی با مقادیر متفاوتی از جاذب، به روش جذب اتمی اندازه گیری و سپس درصد حذف یون کادمیم و ظرفیت جاذب محلولها محاسبه گردید.

براساس نتایج: درصد حذف یون کادمیم و ظرفیت جاذب، مقدار بهینه جاذب GO-PAA تعیین شد.

۲-۶-۴ تاثیر غلظت محلول کادمیوم بر فرآیند جذب

جهت بررسی تاثیر غلظت محلول یون کادمیم بر فرآیند جذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول های یون کادمیوم با غلظت های اولیه ۴۰/۰، ۵۰/۰، ۷۵/۰ و ۱۰۰/۰ ppm و در pH بهینه تهیه شدند. سپس مقدار بهینه از جاذب GO-PAA به هر یک از این ۴ تا محلول ها افزوده شد و محلول های سوسپانسیونی حاصل بر روی همزن مغناطیسی طی زمان تماس بهینه همزده می شدند. میزان کادمیم محلول های سوسپانسیونی در غلظت های متفاوت به روش جذب اتمی اندازه گیری و سپس درصد حذف یون کادمیم و ظرفیت جاذب محلولها محاسبه شدند.

براساس نتایج: درصد حذف یون کادمیم و ظرفیت جاذب، غلظت بهینه یون کادمیم تعیین گردید.

۲-۶-۵ تاثیر دما بر فرآیند جذب

جهت بررسی تاثیر دما بر فرآیند جذب یون کادمیم بر روی جاذب GO-PAA ، فرآیند جذب در دماهای ۱۵، ۲۵، ۳۵ و ۴۵ °C بررسی شد. ابتدا ۴ تا ارلن که هر کدام حاوی ۵۰/۰ میلی لیتر محلول یون کادمیم با غلظت بهینه و در pH بهینه بودند، تهیه گردید. سپس مقدار بهینه از جاذب GO-PAA به هر یک از محلول ها افزوده شد و محلول های سوسپانسیونی حاصل بر روی یک همزن مغناطیسی طی زمان تماس بهینه در دماهای متفاوت ۱۵، ۲۵، ۳۵ و ۴۵ °C همزده می شدند. میزان کادمیم محلول های سوسپانسیونی در دماهای متفاوت به روش جذب اتمی اندازه گیری و سپس درصد حذف یون کادمیم و ظرفیت جاذب محلولها محاسبه شدند.

براساس نتایج: درصد حذف یون کادمیم و ظرفیت جاذب GO-PAA، دمای بهینه فرآیند جذب تعیین شد.

با توجه به نتایج به دست آمده از مراحل قبل، شرایط بهینه برای فرآیند جذب یون کادمیم: ۰/۰۲۰ گرم کامپوزیت پلیمری GO-PAA در نقش جاذب، محلول یون کادمیم با غلظت ۴۰/۰ ppm ، زمان

تماس (تعادل) ۱۰ دقیقه ، pH برابر با ۶/۰ و دمای ۴۵ °C می باشد.

۷-۲ سینتیک جذب یون کادمیم به وسیله کامپوزیت GO-PAA

۵۰/۰ میلی لیتر محلول یون کادمیم با غلظت ۴۰ ppm و در pH = ۶/۰ تهیه شد. ۰/۰۲ گرم جاذب GO-PAA به محلول افزوده و محلول سوسپانسیونی حاصل به وسیله یک همزن مغناطیسی همزده می شد. طی زمان های تماس صفر، ۱، ۳، ۵، ۷ و ۱۰ دقیقه از جاذب GO-PAA ، میزان کادمیم محلول سوسپانسیونی به روش جذب اتمی اندازه گیری و سپس درصد حذف یون کادمیم و ظرفیت جاذب محاسبه گردید.

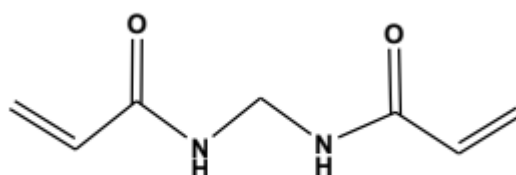
از داده های ظرفیت جاذب (q_e) در زمان های متفاوت، سینتیک فرآیند جذب یون کادمیم توسط جاذب GO-PAA بررسی می شود و نتایج آن در بخش بحث و نتیجه گیری آورده می شود.

فصل ۳ : بحث و نتیجه گیری

۱-۳ شناسایی کامپوزیت GO-PAA

از واکنش مونومر آکریلیک اسید (AA) با گرافن اکسید (GO) در حضور پتاسیم پراکسو دی سولفات (KPS)، اتصال دهنده عرضی N و N'-متیلن بیس آکریل آمید (MBA) و حلال اتانول، کامپوزیت پلیمری (GO-PAA) تهیه شد. سپس با استفاده از تکنیک‌های دستگاهی FT-IR و Raman کامپوزیت پلیمری (GO-PAA) مورد شناسایی قرار گرفت.

شکل ۱-۳ ساختار N و N'-متیلن بیس آکریل آمید (MBA) را نشان می‌دهد.

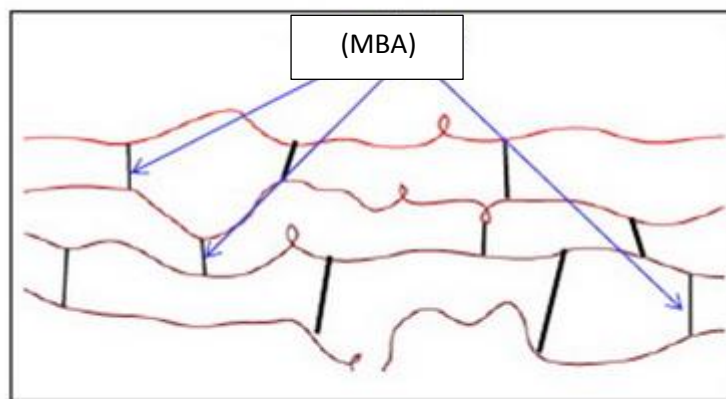


شکل ۱-۳ ساختار N و N'-متیلن بیس آکریل آمید (MBA)

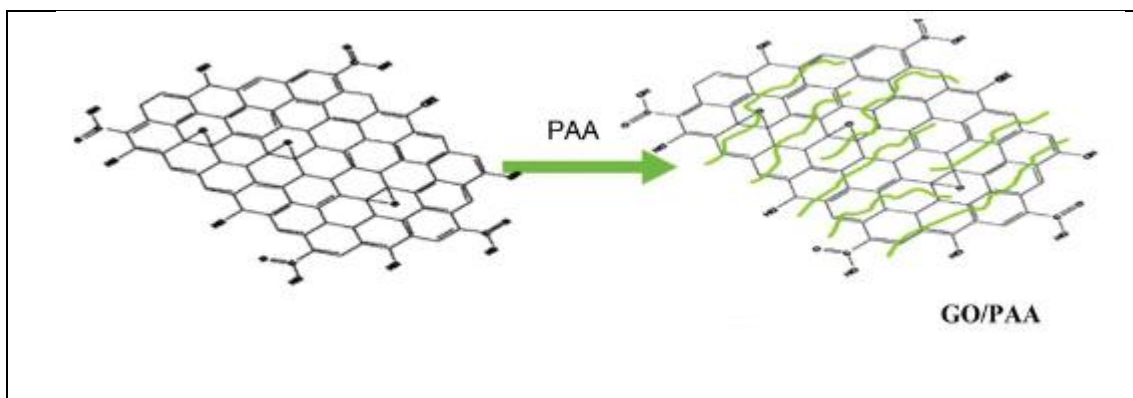
شکل ۲-۳ ایجاد پیوند عرضی بین مولکولهای AA توسط MBA و شکل ۳-۳ مسیر تهیه کامپوزیت پلیمری GO-PAA را نشان می‌دهد.

N و N'-متیلن بیس آکریل آمید (MBA) به عنوان اتصال دهنده عرضی بین پلیمر، با ایجاد پیوند های عرضی بین مولکول های آکریلیک اسید به طوری که یک سر مولکول MBA به یک مولکول آکریلیک اسید و سر دیگر آن، به مولکول بعدی آکریلیک اسید متصل می شود و شبکه عظیم پلیمری را بر روی بستر گرافن اکسید به وجود می آورد. گروه های NH موجود در MBA به فرآیند جذب یون کادمیوم کمک می‌کند.





شکل ۳-۲ ایجاد پیوند عرضی بین مولکول های AA توسط MBA

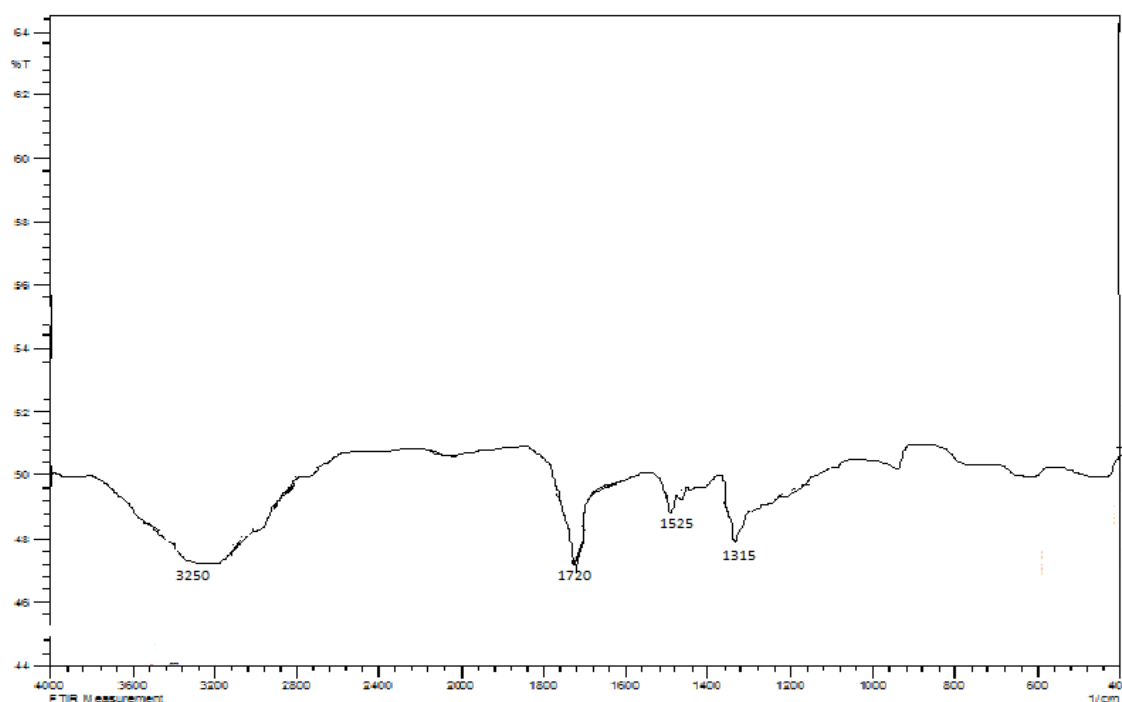


شکل ۳-۳ مسیر تهیه کامپوزیت پلیمری GO-PAA.

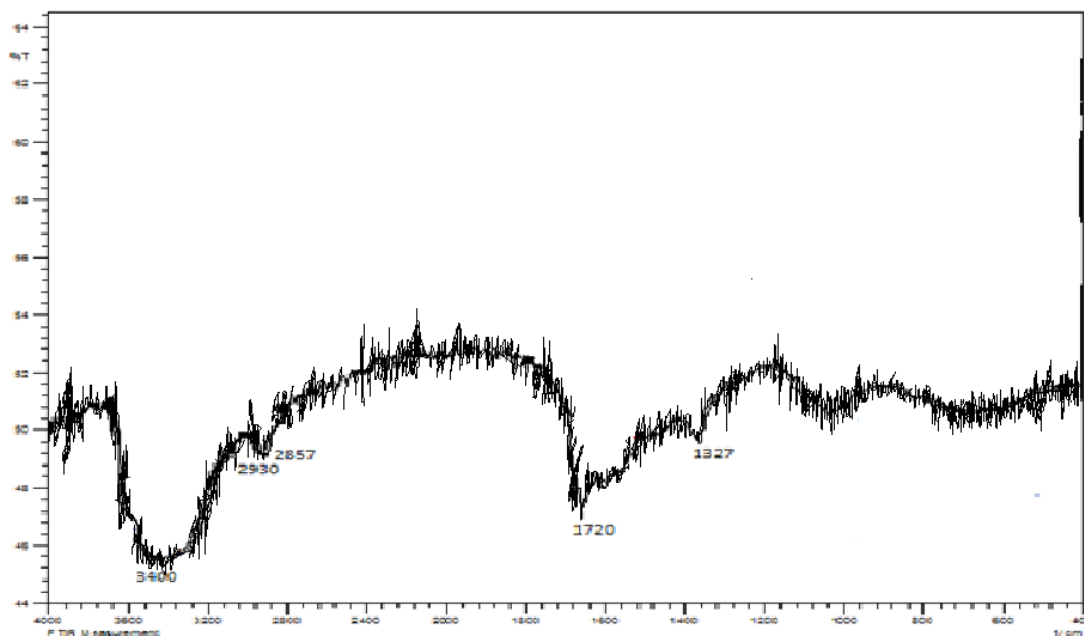
۳-۱-۱ طیف FT-IR

طیف FT-IR از PAA و کامپوزیت GO-PAA تهیه شده، به ترتیب در شکل های ۳-۴ و ۳-۵ نشان داده شده است. در طیف FT-IR مربوط به PAA، پیک پهن ظاهر شده در ناحیه 3250 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی OH اسیدی در پلی آکریلیک اسید (PAA) می باشد. فرکانس کششی CH_2 توسط این پیک پوشانده شده است. نوار موجود در 1720 cm^{-1} را می توان به ارتعاش کششی C=O در گرافن اکسید و پلی آکریلیک اسید نسبت داد. نوار موجود در 1525 cm^{-1} را می توان به فرکانس خمشی N-H در اتصال دهنده عرضی MBA در زنجیره پلیمر نسبت داد.

پیک در 1315 cm^{-1} مربوط به C-O در بخش اسیدی PAA می‌باشد. در طیف FT-IR مربوط به کامپوزیت GO-PAA، پیک پهن در ناحیه 3400 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی OH اسیدی می‌باشد. نوارهای موجود در 2930 و 2857 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی CH_2 پلیمر PAA می‌باشند. نوارهای موجود در 1720 و 1327 cm^{-1} را می‌توان به فرکانس‌های ارتعاشی C=O و C-C نسبت داد و پیک ظاهر شده در 1054 cm^{-1} را می‌توان به ارتعاش کششی C-O-C (اپوکسی) در گرافن اکسید نسبت داد [۳۵-۳۷].



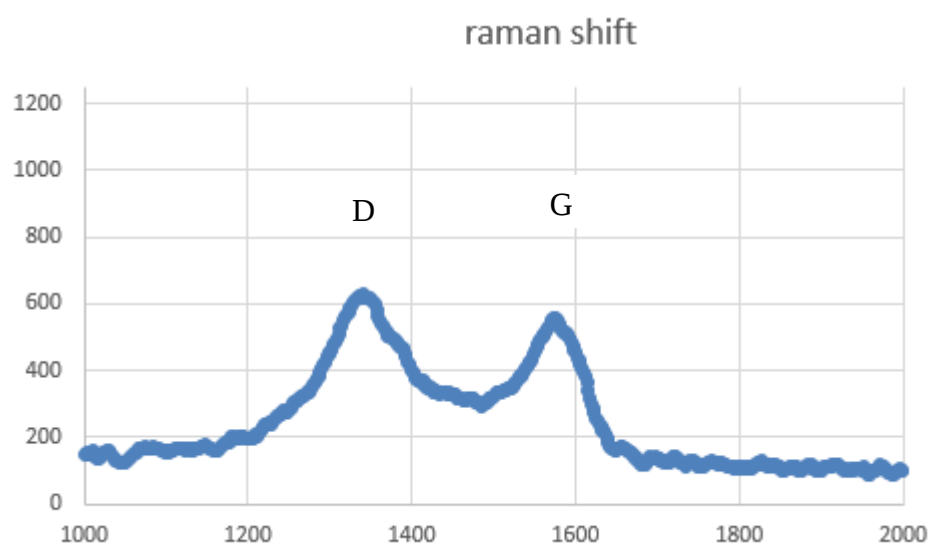
شکل ۳-۴ طیف FT-IR پلیمر PAA



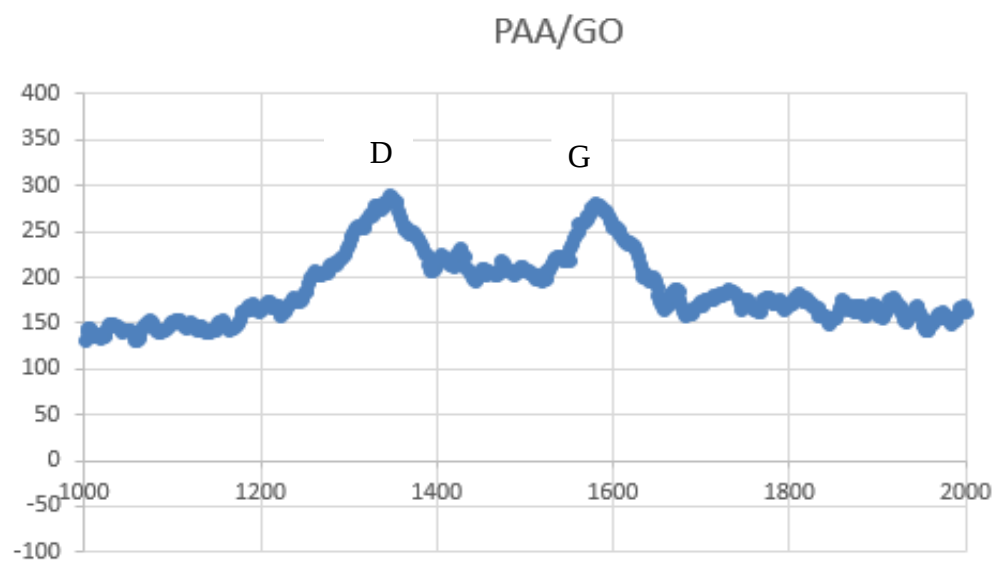
شکل ۳-۵ طیف FT-IR کامپوزیت پلیمری GO-PAA

۳-۱-۲ طیف رامان

طیف‌های رامان GO و GO-PAA به ترتیب در شکل‌های ۳-۶ و ۳-۷ نشان داده شده است. در طیف رامان GO، دو پیک در نواحی ۱۳۴۷ و 1581 cm^{-1} ظاهر شده‌اند که به ترتیب مربوط به نوارهای D و G نسبت داده می‌شوند. نوارهای D و G به ترتیب به تقارن A_{1g} و E_{2g} شیوه ارتعاشی کششی پیوندهای دوگانه بین اتم‌های کربن با هیبریداسیون sp^2 مربوط می‌شوند. در طیف رامان GO-PAA وجود دو پیک با شدت کمتر در نواحی ۱۳۴۷ و 1581 cm^{-1} به ترتیب مربوط به نوارهای D و G مشاهده می‌شوند که وجود گرافن اکسید در بافت پلیمری پلی آکرلیک اسید را اثبات می‌کند [۳۸].



شکل ۳-۶ طیف رامان GO



شکل ۳-۷ طیف رامان کامپوزیت پلیمری GO-PAA

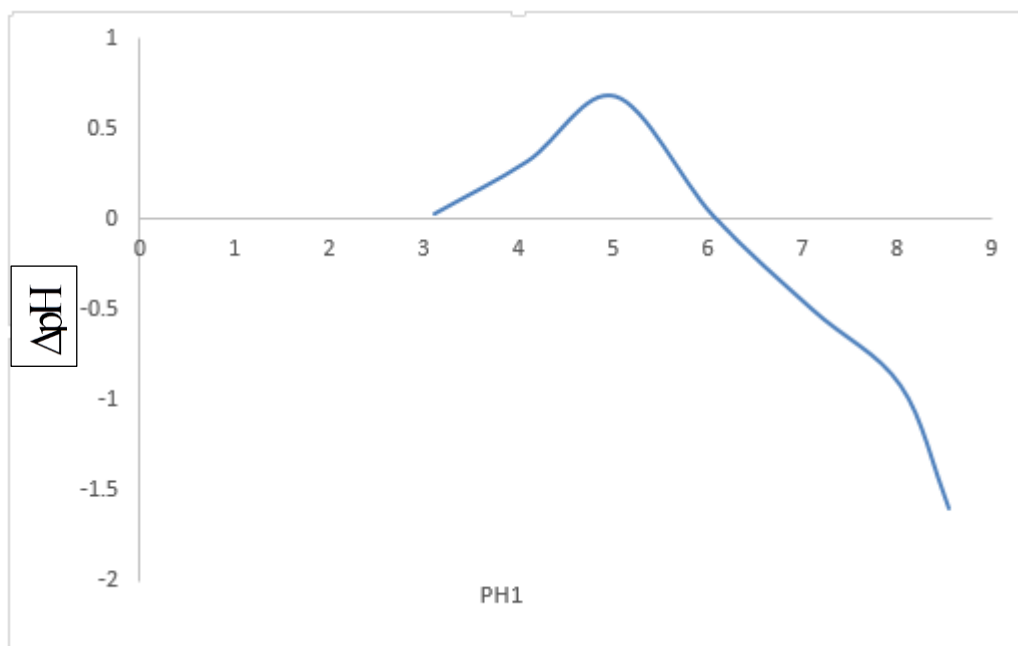
۳-۱-۳ pH ایزوالکتریک

آزمایش مربوط به نقطه ایزوالکتریک، مطابق با بخش ۳-۲ انجام شد و تغییرات pH در جدول ۱-۳ ذکر شده است. نمودار تغییرات pH برحسب pH اولیه در شکل ۳-۸ رسم گردید. نقطه ایزوالکتریک، pH از محلول است که در آن تغییرات pH برابر با صفر می‌باشد. بنابراین، بار سطحی جاذب GO-PAA تهیه شده در pH برابر با ۶/۰۰، صفر می‌باشد. در pH های بالاتر از ۶/۰۰ بار سطحی جاذب منفی است و در pH های کمتر از ۶/۰۰، سطح جاذب دارای بار مثبت می‌باشد.

جدول ۱-۳ مقادیر pH₁، pH₂، تغییرات pH نسبت به pH اولیه

شماره آزمایش	pH ₁	pH ₂	ΔpH
۱	۳/۱۱	۳/۱۴	۰/۰۳
۲	۴/۰۹	۴/۴۱	۰/۳۲
۳	۵/۰۲	۵/۷	۰/۶۸
۴	۶/۰۵	۶/۰۷	۰/۰۲
۵	۷/۱	۶/۶۰	-۰/۵
۶	۸/۰۳	۷/۱۱	-۰/۹۲
۷	۸/۵۴	۶/۹۴	-۱/۶

شرایط: ۵۰/۰ میلی لیتر محلول KNO₃ با غلظت ۰/۱ M و ۰/۰۱۰ g جاذب GO-PAA.



شکل ۳-۸ نمودار تغییرات pH بر حسب pH اولیه برای کامپوزیت پلیمری GO-PAA. شرایط: جاذب GO-PAA با مقدار ۰/۰۱ g و ۵۰/۰ میلی لیتر محلول KNO₃ با غلظت ۰/۱ M در دمای اتاق.

۳-۳ بررسی پارامترهای موثر بر جذب یون کادمیم

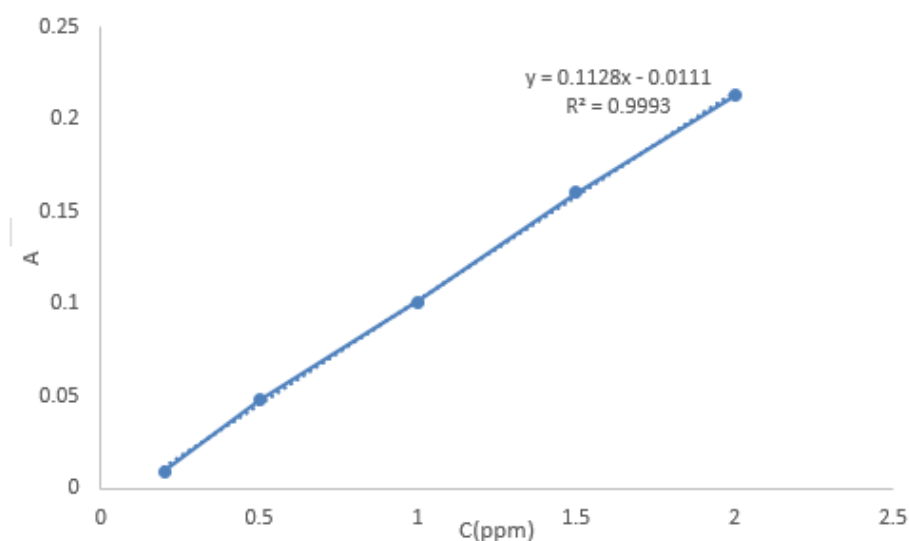
پارامترهای موثر بر جذب یون کادمیم در حضور جاذب GO-PAA، شامل pH، مدت زمان تماس، مقدار جاذب مصرفی، غلظت محلول یون کادمیم و دمای فرآیند جذب می‌باشند. این پارامترها، جهت تعیین شرایط بهینه برای جذب یون کادمیم توسط جاذب GO-PAA، مورد بررسی قرار گرفتند. میزان جذب یون کادمیم تحت شرایط مختلف اندازه گیری شد و پارامترهای درصد جذب (%R) و ظرفیت جاذب (q_t) با توجه به روابط ۳-۱ و ۳-۲ محاسبه شدند.

$$\%R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (۳-۱)$$

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \times V \quad (۳-۲)$$

در این روابط C₀، غلظت اولیه یون کادمیم بر حسب میلی گرم بر لیتر، C_t، غلظت یون کادمیم در لحظه t بر حسب میلی گرم بر لیتر، m مقدار جاذب GO-PAA بر حسب گرم، V حجم محلول حاوی یون کادمیم بر حسب لیتر و q_t ظرفیت جاذب بر حسب میلی گرم کادمیم بر گرم جاذب می‌باشند.

از نمودار کالیبراسیون جذب اتمی کادمیم، به منظور تبدیل جذب اتمی عنصر کادمیم در محلول به غلظت کادمیم و محاسبه غلظت یون کادمیم برحسب ppm استفاده گردید. برای رسم نمودار کالیبراسیون، محلول‌های استاندارد یون کادمیم با غلظت‌های مختلف در محدوده‌ی ۰/۲ تا ۲/۰ ppm تهیه و جذب اتمی کادمیم آن‌ها بوسیله دستگاه جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. نمودار تغییرات جذب در غلظت‌های مختلف محلول یون کادمیم در شکل ۳-۹ نشان داده شده است.



شکل ۳-۹ نمودار کالیبراسیون جذب اتمی کادمیم در غلظت‌های ۰/۲ تا ۲/۰ ppm در دمای اتاق.

۳-۳-۱ تاثیر pH بر فرآیند جذب

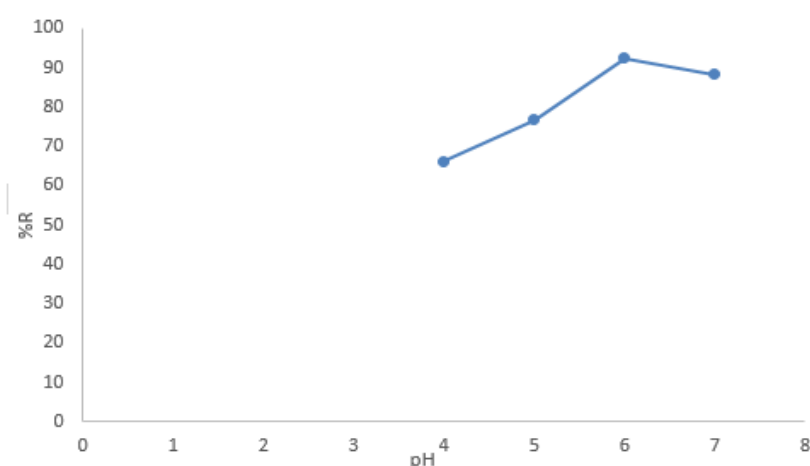
برای بررسی تاثیر pH در فرآیند جذب یون کادمیم، pH محلول‌های یون کادمیم در محدوده ۴/۰ تا ۷/۰ تنظیم گردید. در هر ۵۰/۰ میلی لیتر محلول یون کادمیم با غلظت ۵۰/۰ ppm و pH مشخص، بعد از افزودن جاذب GO-PAA طی زمان تماس ۶۰ دقیقه، میزان یون کادمیم محلول‌های سوسپانسیونی با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری و سپس درصد جذب و ظرفیت جاذب محاسبه گردید. نتایج حاصله در جدول ۳-۲ و شکل‌های ۳-۱۰ و ۳-۱۱ نشان داده شده است. با توجه به نتایج، درصد جذب با افزایش pH از ۴/۰ تا ۶/۰ زیاد شده و از ۶۶/۱۲ به ۹۲/۳۶ رسیده و سپس با افزایش pH از ۶/۰ تا ۷/۰ کم شده و به ۸۸/۲ رسیده است. هم چنین ظرفیت جاذب نیز با افزایش pH

از ۴/۰ تا ۶/۰ از ۱۶۵/۳ به ۲۳۰/۹ رسیده و با افزایش pH از ۶/۰ تا ۷/۰ به ۲۲۰/۳ کاهش یافته است. بنابراین، بالاترین درصد جذب یون کادمیم توسط جاذب GO-PAA، برابر با ۹۲/۳۶٪ و نیز بالاترین ظرفیت جذب برابر با ۲۳۰/۹ میلی گرم بر گرم جاذب که هر دو در $pH = ۶/۰$ انجام گرفته است. بنابراین pH بهینه در فرآیند جذب یون کادمیم توسط جاذب GO-PAA برابر ۶/۰ است.

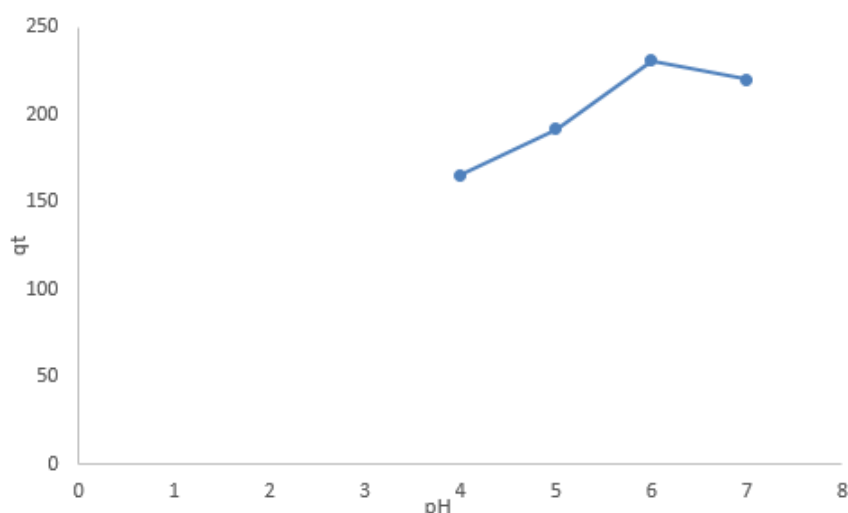
جدول ۳-۲ درصد جذب و ظرفیت جاذب برای یون کادمیم توسط جاذب GO-PAA در pH های مختلف.

pH	A	C رقیق شده	ضریب رقت	C	q_t	%R
۴	۰/۱۸	۱/۶۹۴	۱۰	۱۶/۹۴	۱۶۵/۳	۶۶/۱۲
۵	۰/۱۲۱	۱/۱۶	۱۰	۱۱/۶	۱۹۲	۷۶/۸
۶	۰/۰۳۲	۰/۳۸۲	۱۰	۳/۸۲	۲۳۰/۹	۹۲/۳۶
۷	۰/۰۵۶	۰/۵۹۴	۱۰	۵/۹۴	۲۲۰/۳	۸۸/۲

شرایط: جاذب GO-PAA با مقدار ۰/۰۱ g، محلول کادمیم با غلظت ۵۰/۰ ppm و حجم ۵۰/۰ mL و در زمان تماس ۶۰ دقیقه.



شکل ۳-۱۰ نمودار تغییرات درصد جذب یون کادمیم بر حسب pH های مختلف. شرایط: جاذب GO-PAA با مقدار ۰/۰۱ g، محلول کادمیم با غلظت ۵۰/۰ ppm و حجم ۵۰/۰ mL و در زمان تماس ۶۰ دقیقه.



شکل ۳-۱۱ نمودار تغییرات ظرفیت جذب برای یون کادمیم بر حسب pH های مختلف.
شرایط: جاذب GO-PAA با مقدار ۰/۰۱ g، محلول کادمیم با غلظت ۵۰/۰ ppm و حجم ۵۰/۰ mL و در زمان تماس ۶۰ دقیقه.

۳-۳-۲ تاثیر زمان تماس بر فرآیند جذب

به منظور بررسی تاثیر زمان تماس جاذب GO-PAA بر خروج یون کادمیم از محلول آبی در pH=۶/۰، در زمان‌های تماس ۱، ۳، ۵، ۷، ۱۰، ۱۵، ۳۰ و ۶۰ دقیقه از جاذب، میزان کادمیم محلول-های سوسپانسیونی بعد از سانتریفوژ با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری و درصد جذب کادمیم و ظرفیت جذب محاسبه گردید. نتایج در جدول ۳-۳ و شکل‌های ۳-۱۲ و ۳-۱۳ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که به طور کلی، با افزایش زمان از صفر تا ۶۰ دقیقه، درصد جذب افزایش می‌یابد. در زمان تماس ۱۰ دقیقه، درصد جذب و ظرفیت جذب به ترتیب برابر با ۹۲/۲٪ و ۲۳۰/۵ میلی گرم بر گرم می‌باشد و افزایش زمان بعد از ۱۰ تا ۶۰ دقیقه، تاثیر بسیار ناچیزی بر افزایش درصد جذب و ظرفیت جذب دارد. پس از ۱۰ دقیقه تماس بین جاذب و محلول یون کادمیم، جذب سطحی به تعادل می‌رسد. بنابراین می‌توان بهینه زمان تماس را ۱۰ دقیقه در نظر گرفت و این زمان تماس مناسب برای این جاذب GO-PAA در خروج یون کادمیم می‌باشد.

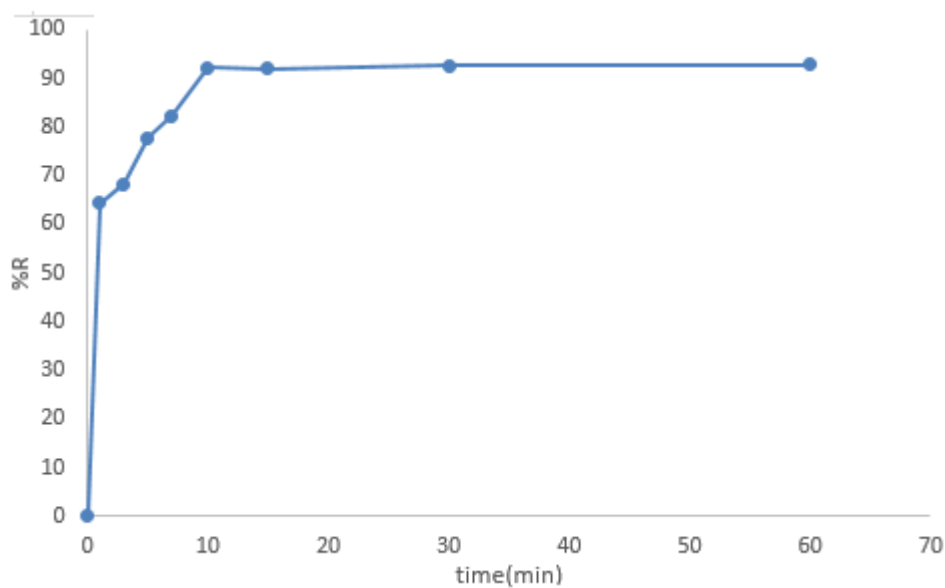
با افزایش زمان تماس بین جاذب و یون کادمیم، احتمال برخورد یون‌های کادمیم با سطح جاذب

افزایش می‌یابد و بعد از اشباع شدن سطح جاذب، با زیاد شدن زمان تماس بین جاذب و یون کادمیم، مقدار جذب یون کادمیم تغییری پیدا نمی‌کند.

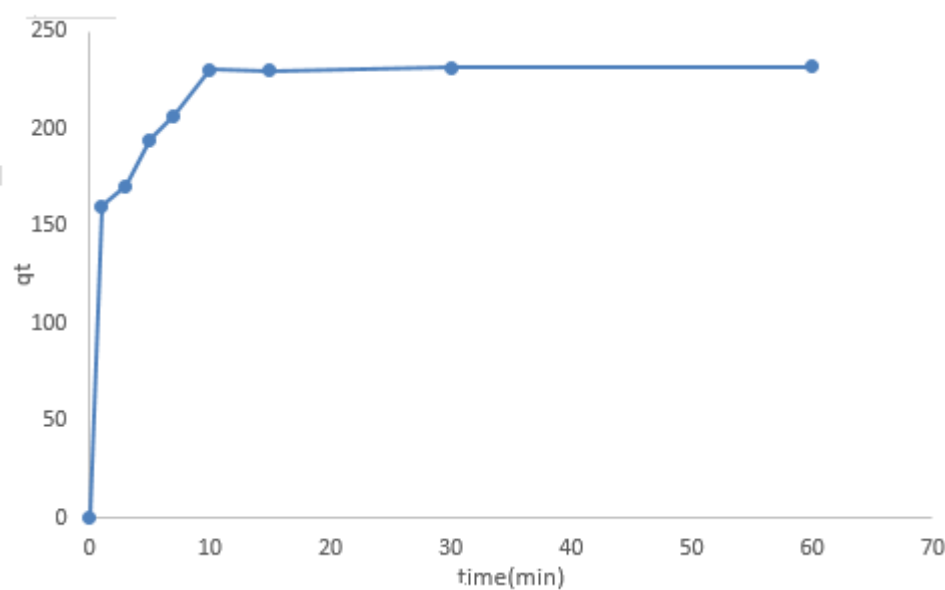
جدول ۳-۳ درصد جذب و ظرفیت جاذب برای یون کادمیم توسط جاذب GO-PAA در زمان‌های تماس مختلف تا ۶۰ دقیقه.

زمان تماس (دقیقه)	A (جذب)	C (رقیق شده)	ضریب رقت	C (ppm)	q _t	%R
۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰
۱	۰/۱۹۱	۱/۷۹۱	۱۰	۱۷/۹۱	۱۶۰/۴۵	۶۴/۴۱
۳	۰/۱۶۸	۱/۵۸۷	۱۰	۱۵/۸۷	۱۷۰/۶۵	۶۸/۲۶
۵	۰/۱۱۵	۱/۱۱۷	۱۰	۱۱/۱۷	۱۹۴/۱۵	۷۷/۶۶
۷	۰/۰۸۷	۰/۸۶۹	۱۰	۸/۶۹	۲۰۶/۵۵	۸۲/۲۶
۱۰	۰/۰۳۳	۰/۳۹۰	۱۰	۳/۹۰	۲۳۰/۵	۹۲/۲
۱۵	۰/۰۳۴	۰/۳۹۹	۱۰	۳/۹۹	۲۳۰/۰۵	۹۲/۰۲
۳۰	۰/۰۳۱	۰/۳۷۳	۱۰	۳/۷۳	۲۳۱/۳۵	۹۲/۵۴
۶۰	۰/۰۳۰	۰/۳۶۴	۱۰	۳/۶۴	۲۳۱/۸	۹۲/۷۲

شرایط: جاذب GO-PAA با مقدار ۰/۰۱ g، محلول کادمیم با غلظت ۵۰/۰ ppm و حجم ۵۰/۰ mL و pH = ۶/۰.



شکل ۳-۱۲ نمودار تغییرات درصد جذب یون کادمیم بر حسب زمان تماس جاذب تا ۶۰ دقیقه.
شرایط: جاذب GO-PAA با مقدار ۰/۰۱ g، محلول کادمیم با غلظت ۵۰/۰ ppm و حجم ۵۰/۰ mL و pH = ۶/۰.



شکل ۳-۱۳ نمودار تغییرات ظرفیت جذب برای یون کادمیم بر حسب زمان تماس جاذب تا ۶۰ دقیقه.
شرایط: جاذب GO-PAA با مقدار ۰/۰۱ g، محلول کادمیم با غلظت ۵۰/۰ ppm و حجم ۵۰/۰ mL و pH = ۶/۰.

۳-۳-۳ تاثیر مقدار جاذب بر فرآیند جذب

به منظور بررسی اثر مقدار جاذب GO-PAA بر خروج یون کادمیم از محلول آبکی در $\text{pH} = 6/0$ ، مقادیر متفاوتی از جاذب ($0/005$ ، $0/01$ ، $0/02$ و $0/03 \text{ g}$) به $50/0$ میلی لیتر محلول یون کادمیم با غلظت $50/0 \text{ ppm}$ افزوده و بعد از 10 دقیقه زمان تماس، میزان کادمیم محلول‌های سوسپانسیونی بعد از سانتریفوژ با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری و درصد جذب کادمیم و ظرفیت جاذب محاسبه گردید. نتایج در جدول ۳-۴ و شکل‌های ۳-۱۴ و ۳-۱۵ نشان داده شده است.

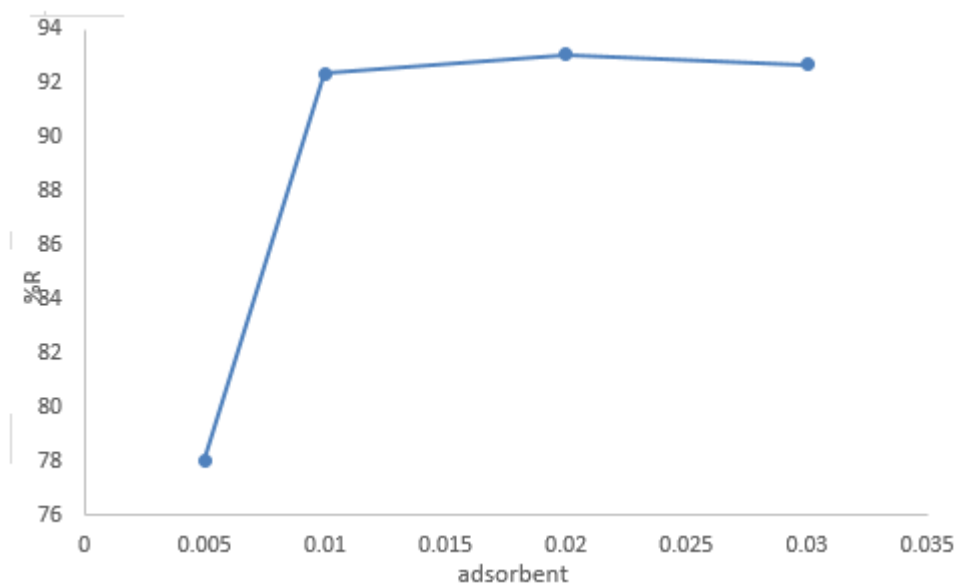
نتایج حاصله، نشان می‌دهد که با افزایش مقدار جاذب GO-PAA از $0/005$ تا $0/020$ گرم ، در بهینه زمان تماس 10 دقیقه و $\text{pH} = 6/0$ ، درصد جذب یون‌های کادمیم در محلول بیشتر می‌شود، اما با مقدار بیشتر جاذب تا $0/030$ گرم، تغییر محسوسی در افزایش درصد جذب یون‌های کادمیم مشاهده نمی‌شود. بنابراین بهینه مقدار جاذب GO-PAA برای خروج یون‌های کادمیم از محلول آبکی برابر $0/020$ گرم می‌باشد. با افزایش مقدار جاذب، درصد جذب یون‌های کادمیم به دلیل افزایش جایگاه‌های فعال موجود در سطح جاذب نسبت به غلظت ثابت یون‌های کادمیم، افزایش می‌یابد.

از آن سو با افزایش مقدار جاذب از $0/005$ تا $0/03$ گرم، ظرفیت جاذب GO-PAA برای یون‌های کادمیم در محلول آبکی کاهش می‌یابد. زیرا در رابطه ظرفیت جاذب (q_t)، مقدار جاذب در مخرج رابطه قرار دارد که با بزرگ‌تر شدن مقدار مخرج به خاطر زیاد شدن مقدار جاذب، ظرفیت جاذب کاهش می‌یابد.

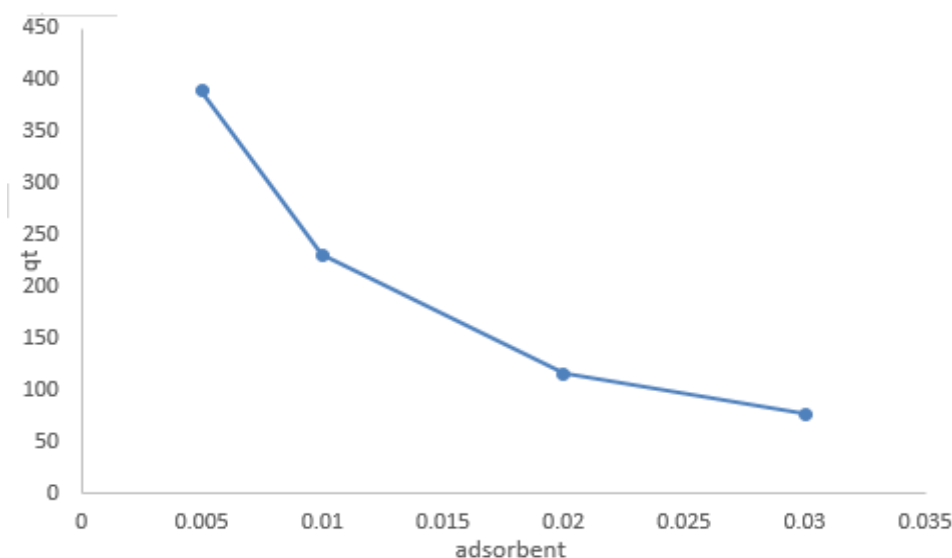
جدول ۳-۴ درصد جذب و ظرفیت جذب برای یون‌های کادمیم در محلول توسط مقادیر متفاوتی از جاذب GO-PAA تا زمان تماس ۱۰ دقیقه.

مقدار جاذب (g)	A	C رقیق شده	ضریب رقت	C	qt	%R
۰/۰۰۵	۰/۱۱۵	۱/۰۹۸	۱۰	۱۰/۹۸	۳۹۰/۲	۷۸/۰۴
۰/۰۱	۰/۰۳۲	۰/۳۸۲	۱۰	۳/۸۲	۲۳۰/۹	۹۲/۳۶
۰/۰۲	۰/۰۲۸	۰/۳۴۶	۱۰	۳/۴۶	۱۱۶/۳۵	۹۳/۰۸
۰/۰۳	۰/۰۳۰	۰/۳۶۴	۱۰	۳/۶۴	۷۷/۲۶	۹۲/۷۲

شرایط: محلول کادمیم با غلظت ۵۰/۰ ppm، حجم ۵۰/۰ ml، pH = ۶/۰ و زمان تماس ۱۰ دقیقه.



شکل ۳-۱۴ نمودار تغییرات درصد جذب یون‌های کادمیم در محلول آبکی برحسب مقادیر متفاوتی از جاذب GO-PAA. شرایط: محلول یون‌های کادمیم با غلظت ۵۰/۰ ppm، حجم ۵۰/۰ mL، pH = ۶/۰ و زمان تماس ۱۰ دقیقه.



شکل ۳-۱۵ نمودار تغییرات ظرفیت جاذب برای یون‌های کادمیم در محلول آبکی برحسب مقادیر متفاوتی از جاذب GO-PAA. شرایط: محلول کادمیم با غلظت ۵۰/۰ ppm، حجم ۵۰/۰ mL، pH = ۶/۰ و زمان تماس ۱۰ دقیقه.

۳-۳-۴ تاثیر غلظت محلول بر فرآیند جذب

جهت بررسی اثر غلظت یون‌های کادمیم در محلول آبکی بر فرآیند جذب، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول یون‌های کادمیم با غلظت‌های متفاوت ۴۰، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ ppm تهیه و در pH = ۶/۰ تنظیم گردیدند و به هر کدام از محلول‌ها، مقدار ۰/۰۲ گرم جاذب GO-PAA اضافه شد. بعد از گذشت ۱۰ دقیقه زمان تماس با جاذب، میزان کادمیم محلول‌های سوسپانسیونی بعد از سانتریفوژ با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری و درصد جذب کادمیم و ظرفیت جاذب محاسبه گردید. نتایج مربوطه در جدول ۳-۵ و شکل‌های ۳-۱۶ و ۳-۱۷ نشان داده شده است.

درصد جذب یون‌های کادمیم در محلول آبکی، با افزایش غلظت یون‌های کادمیم از ۴۰ به ۱۰۰ ppm کاهش می‌یابد و از ۹۴/۱۲ به ۸۷/۵ درصد می‌رسد. علت این کاهش درصد جذب، ثابت بودن مقدار جاذب GO-PAA مصرفی و در نتیجه اشباع شدن محل‌های فعال جاذب می‌باشد [۳۹]. بنابراین بهینه غلظت یون‌های کادمیم در محلول آبکی ۴۰ ppm است.

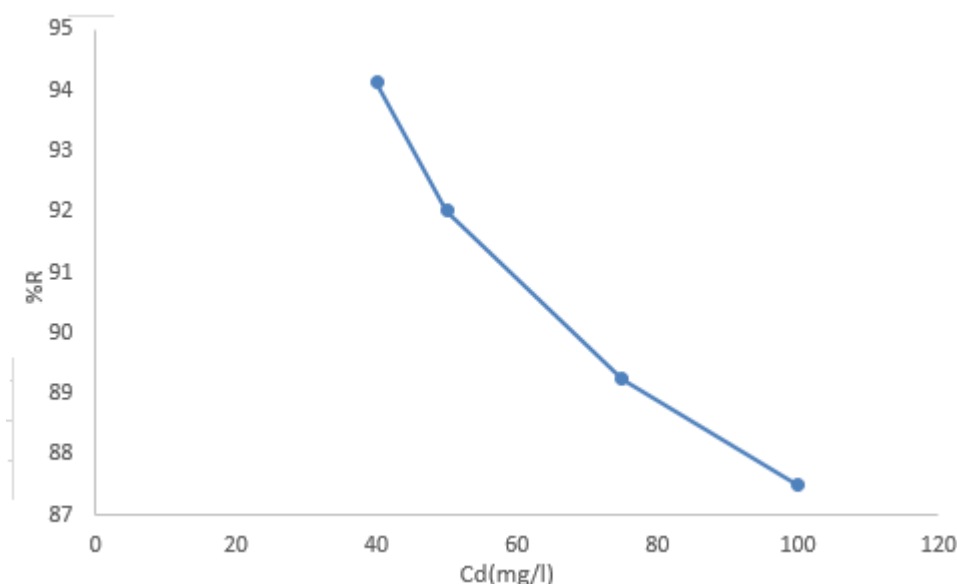
هم چنین با افزایش غلظت یون‌های کادمیم در محلول آبکی از ۴۰ به ۱۰۰ ppm، ظرفیت جاذب

GO-PAA افزایش پیدا می‌کند و در نهایت به ۲۱۸/۷۵ میلی‌گرم بر گرم جاذب می‌رسد. زیرا در رابطه ظرفیت جاذب، غلظت ماده جاذب شونده (یون‌های کادمیم) با ظرفیت جاذب رابطه مستقیم دارد.

جدول ۳-۵: درصد جذب و ظرفیت جاذب برای یون‌های کادمیم در محلول آبی توسط جاذب GO-PAA در غلظت‌های متفاوتی از یون‌های کادمیم.

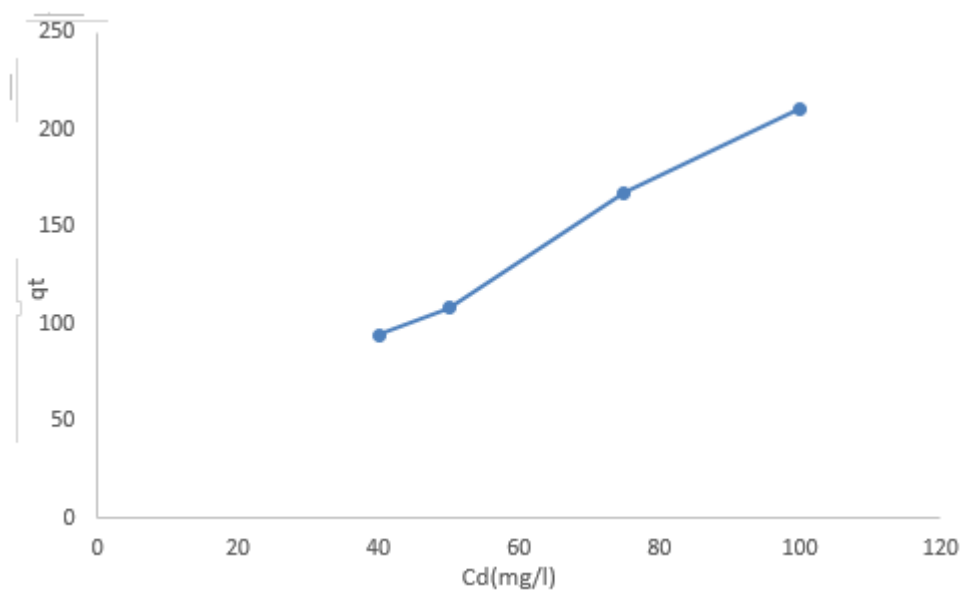
C_0 (ppm) (غلظت اولیه یون های کادمیم)	A(جذب)	Cرقیق شده	ضریب رقت	C(ppm)	qt	%R
۴۰	۰/۰۴۲	۰/۴۷۰	۵	۲/۳۵	۹۴/۱۲	۹۴/۱۲
۵۰	۰/۰۳۴	۰/۴۳۵	۱۰	۴/۳۵	۱۱۵/۲۵	۹۲/۰۲
۷۵	۰/۰۸	۰/۸۰۷	۱۰	۸/۰۷	۱۶۷/۳۲	۸۹/۲۴
۱۰۰	۰/۱۳	۱/۲۵	۱۰	۱۲/۵	۲۱۸/۷۵	۸۷/۵

شرایط: مقدار ۰/۰۲ گرم از جاذب GO-PAA ، ۵۰/۰ mL محلول یون‌های کادمیم با غلظت‌های متفاوت در $pH = ۶/۰$ و زمان تماس ۱۰ دقیقه.



شکل ۳-۱۶ نمودار تغییرات درصد جذب یون‌های کادمیم در محلول آبی توسط جاذب GO-PAA برحسب غلظت‌های متفاوتی از یون‌های کادمیم.

شرایط: مقدار ۰/۰۲ گرم از جاذب GO-PAA ، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول یون‌های کادمیم با غلظت‌های متفاوت در $pH = ۶/۰$ و زمان تماس ۱۰ دقیقه.



شکل ۳-۱۷ نمودار تغییرات ظرفیت جاذب برای یون‌های کادمیم در محلول آبکی توسط جاذب GO-PAA برحسب غلظت‌های متفاوتی از یون‌های کادمیم.
شرایط: مقدار ۰/۰۲ گرم از جاذب GO-PAA، ۵۰/۰ میلی لیتر محلول یون‌های کادمیم با غلظت‌های متفاوت در pH = ۶/۰ و زمان تماس ۱۰ دقیقه.

۳-۳-۵ تاثیر دما بر فرآیند جاذب

جهت بررسی اثر دما بر فرآیند جاذب یون‌های کادمیم در محلول آبکی توسط جاذب، ۴ تا ارلن حاوی ۵۰ میلی لیتر محلول یون‌های کادمیم با بهینه غلظت ۴۰ ppm تهیه و در pH برابر با ۶/۰ تنظیم شد و به آن ۰/۰۲ گرم جاذب GO-PAA اضافه شد.

بعد از گذشت ۱۰ دقیقه زمان تماس با جاذب، میزان کادمیم محلول‌های سوسپانسیونی بعد از سانتریفوژ، با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری و درصد جذب کادمیم و ظرفیت جاذب محاسبه گردید. نتایج حاصله در جدول ۳-۶ و شکل‌های ۳-۱۸ و ۳-۱۹ نشان داده شده است.

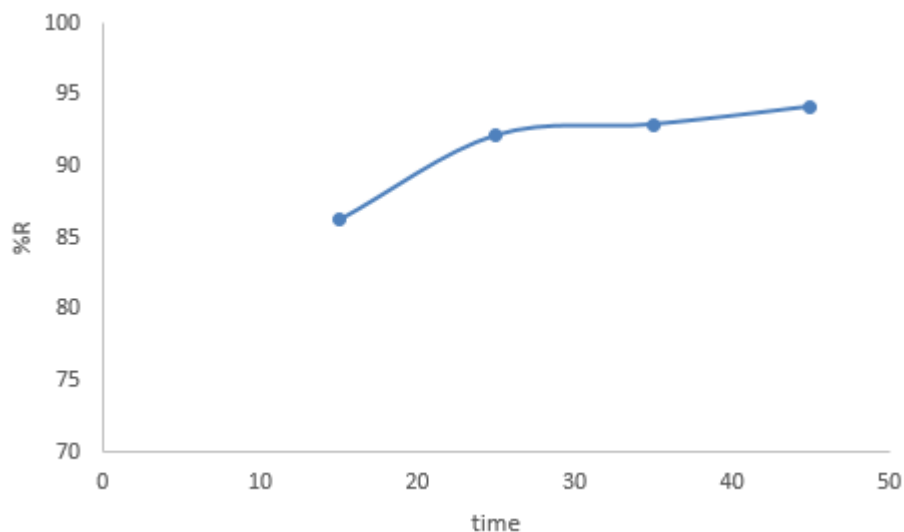
با افزایش دمای فرآیند جاذب یون‌های کادمیم در محلول آبکی توسط جاذب از ۱۵ تا ۴۵ °C، درصد جذب و ظرفیت جاذب برای یون‌های کادمیم افزایش می‌یابند، این نتایج گرماگیر بودن فرآیند جذب را تأیید می‌کند، با این اوصاف، به دلیل اینکه فرآیند جذب در دمای ۴۵ °C مقرون به صرفه نیست،

آزمایش‌های مربوط به جذب یون‌های کادمیم در دمای اتاق انجام می‌گرفت.

جدول ۳-۶ درصد جذب و ظرفیت جذب برای یون‌های کادمیم در محلول آبکی توسط نانوکامپوزیت GO-PAA در دماهای مختلف.

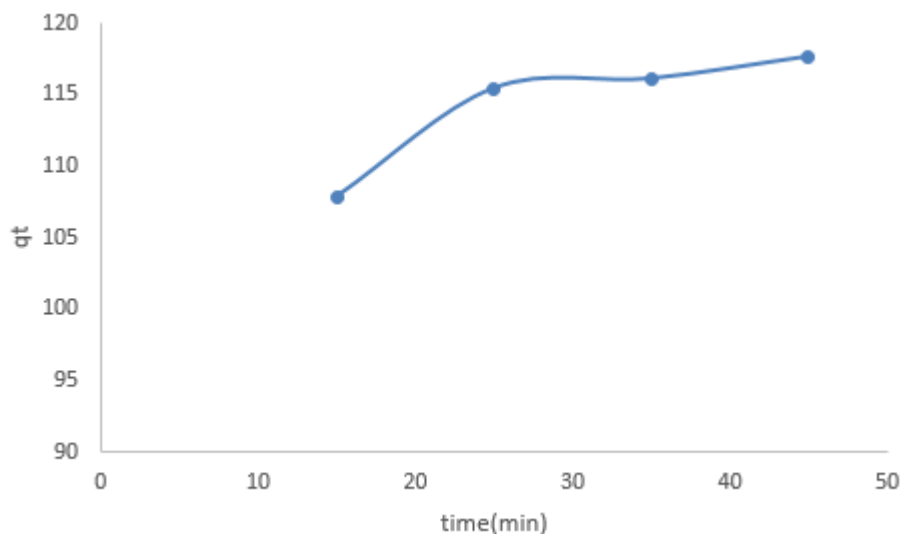
دما ($^{\circ}\text{C}$)	A (جذب)	C رقیق شده	ضریب رقت	C(ppm)	qt	%R
۱۵	۰/۰۶۵	۰/۶۸۶	۱۰	۶/۸۶	۱۰۷/۸۵	۸۶/۲۸
۲۵	۰/۰۳۲	۰/۳۹۲	۱۰	۳/۹۲	۱۱۵/۴۵	۹۲/۱۶
۳۵	۰/۰۲۹	۰/۳۶۵	۱۰	۳/۵۵	۱۱۶/۱۲	۹۲/۹۱
۴۵	۰/۰۲۲	۰/۲۹۳	۱۰	۲/۹۳	۱۱۷/۶۷	۹۴/۱۴

شرایط: مقدار ۰/۰۲ گرم از جاذب GO-PAA و ۵۰/۰ میلی لیتر محلول یون‌های کادمیم با غلظت ۴۰ ppm در $\text{pH} = ۶/۰$ و زمان تماس ۱۰ دقیقه



شکل ۳-۱۸ نمودار تغییرات درصد جذب یون‌های کادمیم در محلول آبکی بر حسب دمای فرآیند جذب.

شرایط: مقدار ۰/۰۲ گرم از جاذب GO-PAA و ۵۰/۰ میلی لیتر محلول یون‌های کادمیم با غلظت ۴۰ ppm در $\text{pH} = ۶/۰$ و زمان تماس ۱۰ دقیقه



شکل ۳-۱۹ نمودار تغییرات ظرفیت جاذب برای یون‌های کادمیم در محلول آبکی توسط جاذب بر حسب دمای فرآیند جذب. شرایط: مقدار ۰/۰۲ گرم از جاذب GO-PAA و ۵۰/۰ میلی لیتر محلول یون‌های کادمیم با غلظت ۴۰ ppm در $pH = ۶/۰$ و زمان تماس ۱۰ دقیقه

۳-۴ سینتیک فرآیند جذب در شرایط بهینه

سینتیک فرآیند جذب یون‌های کادمیم در محلول آبکی توسط کامپوزیت پلیمری GO-PAA در نقش جاذب مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی سینتیک جذب، مدل‌های مختلفی وجود دارد که برای هر کدام مکانیسم خاصی بیان می‌شود. در این پژوهش، سینتیک فرآیند با استفاده از مدل‌های شبه مرتبه اول و دوم بررسی شد.

با توجه به نتایج حاصل، شرایط بهینه برای فرآیند جذب محلول کادمیم توسط جاذب GO-PAA به قرار زیر است: محلول یون‌های کادمیم با غلظت ۴۰ ppm توسط ۰/۰۲ گرم کامپوزیت GO-PAA در نقش جاذب و نیز pH برابر با ۶/۰ و زمان تماس جاذب برابر ۱۰ دقیقه در دمای اتاق می‌باشد که در این شرایط بهینه، سینتیک شبه مرتبه اول و دوم جاذب مورد بررسی قرار گرفت.

درصد جذب و ظرفیت جذب برای یون‌های کادمیم در محلول آبی توسط جاذب GO-PAA در شرایط بهینه، طی زمان‌های تماس متفاوتی از جذب تا ۱۰ دقیقه، در جدول ۳-۷ آورده شده است.

جدول ۳-۷: درصد جذب و ظرفیت جذب برای یون‌های کادمیم در محلول آبی توسط جاذب GO-PAA در زمان های تماس متفاوتی از جذب در شرایط بهینه

زمان (دقیقه)	A (جذب)	C رقیق شده	ضریب رقت	C (ppm)	qt	%R
۱	۰/۱۷۸	۱/۶۷۶	۱۰	۱۶/۷۶	۸۳/۱۰	۶۶/۴۸
۳	۰/۱۵۹	۱/۵۰۷	۱۰	۱۵/۰۷	۸۷/۳۲	۶۹/۸۶
۵	۰/۰۹۷	۰/۹۵۸	۱۰	۹/۵۸	۱۰۱/۰۵	۸۰/۸۴
۷	۰/۰۷۵	۰/۳۲۸	۱۰	۷/۶۳	۱۰۵/۹۲	۸۴/۷۴
۱۰	۰/۰۳۰	۰/۳۶۴	۱۰	۲/۹۳	۱۱۷/۶۷	۹۲/۷۲

شرایط: مقدار ۰/۰۲ گرم از جاذب GO-PAA و ۵۰/۰ میلی لیتر محلول یون‌های کادمیم با غلظت ۴۰ ppm در pH = ۶/۰ و زمان تماس ۱۰ دقیقه.

۳-۴-۱ مدل شبه درجه اول

رابطه سرعت شبه درجه اول به صورت زیر می‌باشد:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (۴-۳)$$

فرم خطی انتگرال گیری شده رابطه بالا به صورت زیر در می‌آید:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln (q_e) - K_1 t \quad (۵-۳)$$

که در این معادلات، q_e و q_t به ترتیب ظرفیت‌های جاذب GO-PAA برای یون‌های کادمیم در محلول

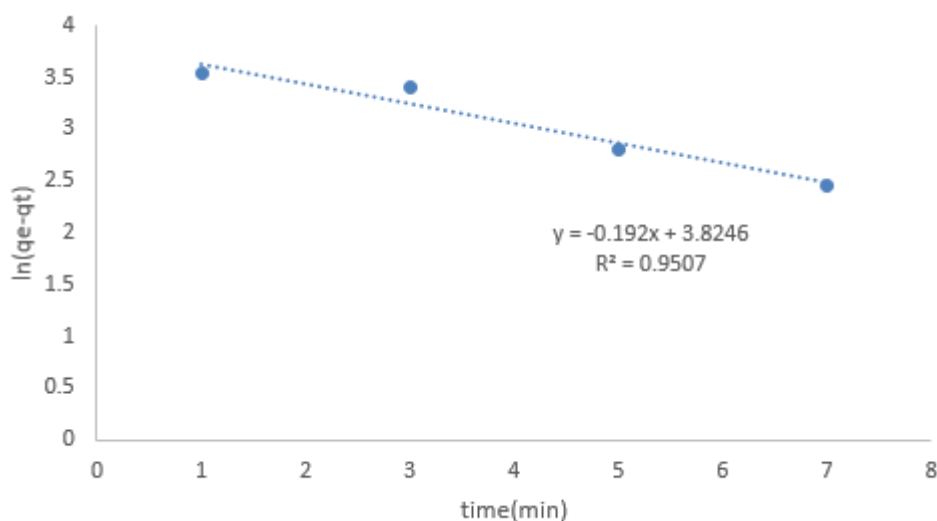
آبکی در زمان تعادل و زمان t (دقیقه) برحسب میلی گرم بر گرم هستند. K_1 ثابت سرعت شبه درجه اول برحسب min^{-1} است. ثابت سرعت مدل شبه درجه اول با رسم نمودار $\ln(q_e - q_t)$ بر حسب t به دست می آید.

در جدول ۳-۸ مقادیر ظرفیت‌های جاذب q_e و q_t در زمان‌های مختلف نمایش داده شده است. هم چنین نمودار $\ln(q_e - q_t)$ بر حسب t در شکل ۳-۲۰ قابل مشاهده است.

جدول ۳-۸ مقادیر ظرفیت جاذب در موقعیت تعادلی و در زمان t تا ۷ دقیقه

زمان (دقیقه)	$q_t(\text{mg/g})$	$q_e - q_t$	$\ln(q_e - q_t)$
۱	۸۳/۱۰	۳۴/۵۷	۳/۵۴۲
۳	۸۷/۳۲	۳۰/۳۵	۳/۴۱۲
۵	۱۰۱/۰۵	۱۶/۶۲	۲/۸۱۰
۷	۱۰۵/۹۲	۱۱/۷۵	۲/۴۶۳

شرایط: مقدار ۰/۰۲ گرم از جاذب GO-PAA و ۵۰/۰ میلی لیتر محلول یون‌های کادمیم با غلظت ۴۰ ppm در $\text{pH} = ۶/۰$ و زمان تماس تا ۷ دقیقه.



شکل ۳-۲۰ نمودار تغییرات $\ln(q_e - q_t)$ بر حسب t

شرایط: مقدار ۰/۰۲ گرم از جاذب GO-PAA و ۵۰/۰ میلی لیتر محلول یون‌های کادمیم با غلظت ۴۰ ppm در pH = ۶/۰ و زمان تماس تا ۷ دقیقه.

۳-۴-۲ مدل شبه درجه دوم

رابطه سرعت شبه درجه دوم به سرعت زیر بیان می‌شود:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (۳-۶)$$

که در این معادلات، q_e و q_t به ترتیب ظرفیت‌های جاذب GO-PAA برای یون‌های کادمیم در محلول آبکی در زمان تعادلی و زمان t (دقیقه) بر حسب میلی گرم بر گرم هستند. K_2 ثابت سرعت شبه درجه دوم جذب می‌باشد. فرم انتگرال گیری معادله بالا به صورت زیر در می‌آید:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) t \quad (۳-۷)$$

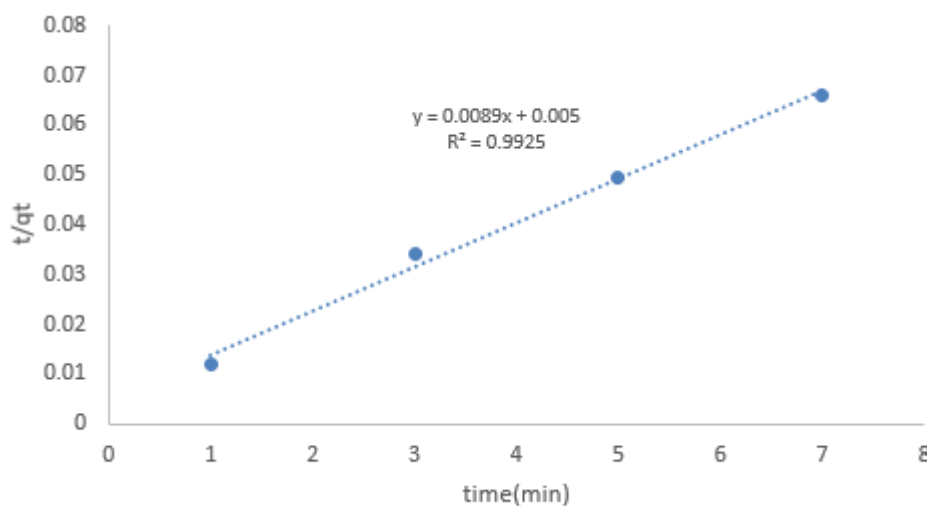
ثابت سرعت شبه درجه دوم با رسم نمودار t/q_t بر حسب t به دست می‌آید [۴۰]. در جدول ۳-۹ مقادیر q_t و t/q_t در زمان‌های مختلفی از تماس جاذب تا ۱۰ دقیقه نشان داده شده است.

هم چنین در شکل ۳-۲۱ نمودار تغییرات t/q_t بر حسب t (تا زمان تماس ۱۰ دقیقه از جاذب) ترسیم شده است.

جدول ۳-۹ مقادیر ظرفیت جاذب و t/q_t برای یون‌های کادمیم در محلول آبی توسط جاذب در زمان‌های تماس متفاوت تا ۷ دقیقه

زمان (دقیقه)	$q_t(\text{mg/g})$	t/q_t
۱	۸۳/۱۰	۰/۰۱۲۰
۳	۸۷/۳۲	۰/۰۳۴۳
۵	۱۰۱/۰۵	۰/۰۴۹۴
۷	۱۰۵/۹۲	۰/۰۶۶۰

شرایط: مقدار ۰/۰۲ گرم از جاذب GO-PAA و ۵۰/۰ میلی لیتر محلول یون‌های کادمیم با غلظت ۴۰ ppm در $\text{pH} = ۶/۰$ و زمان تماس تا ۷ دقیقه.



شکل ۳-۲۱ نمودار تغییرات t/q_t بر حسب t

شرایط: مقدار ۰/۰۲ گرم از جاذب GO-PAA و ۵۰/۰ میلی لیتر محلول یون‌های کادمیم با غلظت ۴۰ ppm در $\text{pH} = ۶/۰$ و زمان تماس تا ۷ دقیقه.

جدول ۳-۱۰ ثابت سرعت و ضریب همبستگی برای دو مدل سینتیک شبه درجه اول و دوم.

سینتیک واکنش	R^2	K
شبه مرتبه اول	۰/۹۵۰۷	۰/۱۹۲
شبه مرتبه دوم	۰/۹۹۲۵	۰/۰۱۵۸

شرایط: مقدار ۰/۰۲ گرم از جاذب GO-PAA و ۵۰/۰ میلی لیتر محلول یون‌های کادمیم با غلظت ۴۰ ppm در pH = ۶/۰ و زمان تماس تا ۷ دقیقه در دمای اتاق.

در جدول ۳-۱۰ مقدار ثابت سرعت در معادله شبه درجه دوم برابر ۰/۰۱۵۸ می باشد. با توجه به مقادیر ضریب هم بستگی به دست آمده ، ضریب هم بستگی ۰/۹۹۲۵ مربوط به سینتیک شبه مرتبه دوم بهتر از ضریب هم بستگی ۰/۹۵۰۷ مربوط به سینتیک شبه مرتبه اول می باشد. بنابراین، سینتیک فرآیند جذب هماهنگی بهتری با سینتیک شبه مرتبه دوم دارد.

۳-۵ مقایسه پژوهش‌های انجام شده بر فرآیند جذب یون کادمیم

علی آبادی و همکارانش در سال ۲۰۱۳، غشای نانوفیبر الکتروریسی شده PEO/کیتوزان را تهیه کردند. آن‌ها درصد جذب و ظرفیت جاذب برای محلول یون‌های کادمیم با غلظت ۵۰ ppm و زمان تعادلی ۱۲۰ دقیقه برابر ۷۹ درصد و ۲۴۸/۱ میلی گرم بر گرم گزارش کردند [۴۰].

چن^۱ و همکارانش در سال ۲۰۱۲، با استفاده از کیتوزان/ TiO_2 حذف کادمیم را مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها درصد جذب و ظرفیت جاذب را برابر ۹۸ درصد و ۲۵۶/۴۱ میلی گرم بر گرم گزارش کردند [۴۱].

جیو^۲ و همکارانش در سال ۲۰۱۴، جذب یون کادمیم با غلظت ۵ ppm را توسط ۰/۰۱ گرم کامپوزیت

^۱ Chen

^۲ Guo

گرافن مغناطیسی عامل‌دار آمینو مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها ظرفیت جاذب برای محلول کادمیوم با غلظت ppm ۵ با مقدار جاذب ۱۰ گرم را برابر ۲۷/۸۳ میلی‌گرم بر گرم گزارش کردند [۴۲].

در جدول ۳-۱۱ مقایسه ای بر پژوهش‌های انجام شده بر فرایند جذب یون کادمیم صورت گرفته است.

جدول ۳-۱۱: مقایسه پژوهش‌های انجام شده بر فرایند جذب یون کادمیم

نوع جاذب	غلظت یون کادمیم (ppm)	زمان تماس (دقیقه)	مقدار جاذب (g/L)	ظرفیت جاذب (mg/g)	درصد حذف (%)	مرجع
غشای PEO/ کیتوزان	۵۰	۱۲۰	۰/۱	۲۴۸/۱	۷۲	۴۰
کیتوزان / TiO ₂	۲۵	۱۲۰	۰/۰۱	۲۵۶/۴۱	۹۸	۴۱
کامپوزیت گرافن مغناطیسی عامل‌دار آمینو	۵	-	۰/۰۱	۲۷۸/۳	۹۳	۴۲
کامپوزیت GO/PAA	۴۰	۱۰	۰/۰۲	۱۱۷/۶۷	۹۲/۷۶	پژوهش حاضر

با توجه به داده‌های جدول ۳-۱۳، در این پروژه، مقدار جاذب مصرف شده ۰/۰۲ گرم می‌باشد که از همه کارهای پژوهشی مشابه در جذب یون کادمیم از محلول آبی کمتر است؛ همچنین درصد جذب برابر ۹۲/۷۶ میلی گرم بر گرم می باشد و نسبت به مرجع ۴۰ که درصد جذب در آن ۷۲ است، مطلوب تر است. برتری دیگر این کار، زمان تماس ۱۰ دقیقه نسبت به پژوهش‌های قبل است.

۳-۶ نتیجه گیری

در این پژوهش، کامپوزیت پلیمری (GO-PAA) از واکنش مونومر آکریلیک اسید (AA) با گرافن اکسید (GO) در حضور آغازگر (KPS)، اتصال دهنده عرضی (MBA) و حلال اتانول به روش درجا تهیه و شناسایی شد. کامپوزیت پلیمری (GO-PAA) در نقش جاذب برای خروج یون‌های کادمیم از محلول آبی مورد استفاده قرار گرفت. برای خروج ۵۰ میلی لیتر محلول یون‌های کادمیم با غلظت ۴۰ ppm، بوسیله ۰/۰۲ گرم جاذب کامپوزیتی (GO-PAA) در زمان تماس ۱۰ دقیقه و pH برابر با ۶/۰، درصد حذف یون کادمیم برابر با ۹۲/۷۲ است. این نتایج نشان می دهد که جاذب کامپوزیتی (GO-PAA) عملکرد خوبی دارد. سینتیک فرآیند جذب یون کادمیم بوسیله این جاذب کامپوزیتی نشان می دهد که این فرآیند جذب از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می کند.

۷-۳ آینده نگری

✓ از کامپوزیت پلیمری GO-PAA می‌توان برای حذف سایر فلزات سنگین مانند سرب و جیوه از محلول آبی استفاده کرد.

✓ از بسترهای کربنی نظیر گرافن، کربن فعال، نانولوله‌های کربنی به همراه پلی آکرلیک اسید، می‌توان در تهیه کامپوزیت‌های جاذب یون‌های فلزات سنگین مانند کادمیوم، جیوه، سرب و ... استفاده کرد.

✓ از نانوکامپوزیت‌های پلیمری اکسیژن‌دار مانند پلی آکرلیک اسید، بر بستر گرافن اکسید می‌توان برای خروج یون‌های فلزات سنگین نظیر کادمیوم، سرب، جیوه و ... از محیط آبی استفاده کرد.

- [1] Wang, W., Li, A., Zhang, J., Wang, A., (2007) Study on superabsorbent composite. XI. Effect of thermal treatment and acid activation of attapulgite on water absorbency of poly (acrylic acid)/attapulgite superabsorbent composite, *Poly. Comp.*, 28, 397-404.
- [2] Hajji, P., David, L., Gerard, J., Kaddami, H., Pascault, J., Vigier, G., (1999) Synthesis-morphology-mechanical properties relationships of polymer-silica nanocomposite hybrid materials, *MRS Online Proc. Lib.*, 576, 357-362.
- [3] Chen, X., Chen, B., (2015) Macroscopic and spectroscopic investigations of the adsorption of nitroaromatic compounds on graphene oxide, reduced graphene oxide, and graphene nanosheets, *Environ. Sci. Technol.*, 49, 6181-6189.
- [4] Noreen, S., Tahira, M., Ghamkhar, M., Hafiz, I., Bhatti, H. N., Nadeem, R., Younas, F., (2021) Treatment of textile wastewater containing acid dye using novel polymeric graphene oxide nanocomposites (GO/PAN, GO/PPy, GO/PSty), *J. Mater. Res. Technol.*, 14, 25-35.
- [5] Lee, M., Yang, S., Kim, K. J., Kim, S., Lee, H., (2014) Comparison of the catalytic oxidation reaction on graphene oxide and reduced graphene oxide, *J. Phys. Chem.*, 118, 1142-1147.
- [6] Kalaitzidou, K., Fukushima, H., Drzal, L., (2007) Mechanical properties and morphological and morphological characterization of exfoliated graphite–polypropylene nanocomposites, *Poly. Comp.*, 38, 1675-1682.
- [7] Fu, W., Wang, X., Huang, Z., (2019) Remarkable reusability of magnetic Fe₃O₄-encapsulated C₃N₃S₃ polymer/reduced graphene oxide composite: a highly effective adsorbent for Pb and Hg ions, *Sci. Total. Environ.* 659, 895-904
- [8] Fan, L., Luo, C., Sun, M., Li, X., Qiu, H., (2013) Highly selective adsorption of lead ions by water-dispersible magnetic chitosan/graphene oxide composites, *Colloids Surfaces B.*, 103, 523-29.

[۹] خمسه، ر.، مهابادی، و.، شیروانی، م.، مصدقی، ا.، (۱۳۹۶) توانایی کامپوزیت پلی اکریلیک اسید _

سطحی بر بنتونیت در حذف سرب از محلول های آبی در شرایط بسته و ستون. نشریه علوم آب و

خاک، ۱۳، ۱-۲۴.

- [10] Liu, P. L., Jiang, L., Wang, A. (2014) Novel approach for attapulgite/poly(acrylic acid) (ATP/PAA) nanocomposite microgels as selective adsorbent for Pb(II) ion, *React. Funct. Poly.*, 74: 72-80.
- [11] Noreen, S., Tahira, M., Ghamkhar, M., Hafiz, I., Bhatti, H. N., Nadeem, R., Younas, F. (2021) Treatment of textile wastewater containing acid dye using novel polymeric graphene oxide nanocomposites G)O/PAN, GO/PPy, GO/PSty), *J. Mater. Res. Technol.*, 14, 25-35.
- [12] Adelabu, I. O., Saleh, T. A., Garrison, T. F., Al Hamouz, O. S. (2020) Synthesis of polyamine-CNT composites for the removal of toxic cadmium metal ions from wastewater, *J. Mol. Liq.*, 297, 111827.
- [13] Komjarova, I., Blust, R. (2009) Multimetal interactions between Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn uptake from water in the zebrafish *Danio rerio*, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 7225-7229.
- [14] Xiang, X., Pan, F., Li, Y. (2018) Flower-like bismuth metal-organic frameworks grown on carbon paper as a free-standing electrode for efficient electrochemical sensing of Cd^{2+} and Pb^{2+} in water, *Eng. Sci.*, 3, 77-83.
- [15] Mathialagan, T., Viraraghavan, T. (2002) Adsorption of cadmium from aqueous solutions by perlite, *J. Hazard. Mater.*, 94, 291-303.
- [16] Alyasi, H., Mackey, H. R., McKay, G. (2020) Kinetics study on removal of cadmium from wastewater, *Comput. Aided Chem. Eng.*, 48, 397-402.
- [17] Kayranli, B. (2022) Cadmium removal mechanisms from aqueous solution by using recycled lignocelluloses, *Alex. Eng. J.*, 61, 443-457.
- [18] Kwikima, M. M., Mateso, S., Chebude, Y. (2021) Potentials of Agricultural wastes as the ultimate alternative adsorbent for Cadmium removal from wastewater, A review. *Sci. Afric.*, 13, 00934.
- [19] Dąbrowski, A. (2001) Adsorption—from theory to practice, *Adv. Colloid Int. Sci.*, 93, 135-224.
- [20] Fu, F., Wang, Q. (2011) Removal of heavy metal ions from wastewaters, A review. *J. Environ. Manag.*, 92, 407-418.
- [21] Sanghi, R., Bhattacharya, B. (2002) Review on decolorization of aqueous dye solutions by low cost adsorbents, *Color. Technol.*, 118, 256-269.
- [22] Pyrzynska, K. (2019) Removal of cadmium from wastewaters with low-cost adsorbents, *J. Environ. Chem. Eng.*, 7, 102795.

[23] Hua, M., Zhang, S. Pan, B., Zhang, W., Lv, L., Zhang, Q. (2012) Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides, A review. *J. Hazar. Mater.*, 211, 317-331.

[۲۴] احرام پوش, ر., سلمانی, م., زارعی, ع., سلمان, ح., ابراهیمی, ا., عسکری شاهی, م., صفدری, ح. (۱۳۹۲). بررسی عوامل موثر بر کارایی نانو ذرات روی اکسید در حذف کادمیوم از محلول‌های آبی. *طلوع بهداشت*, ۱۳, ۱-۱۰.

[25] Dąbrowski, A. (2001) Adsorption—from theory to practice, *Adv. Colloid Int. Sci.*, 93, 135-224.

[26] Manjuladevi, M., Sri, M. (2017) Heavy metals removal from industrial wastewater by nano adsorbent prepared from cucumis melopeel activated carbon, *J. Nano. Res.*, 5, 102.

[27] Sitko, R., Turek, E., Zawisza, B., Malicka, E., Talik, E., Heimann, J. (2013) Adsorption of divalent metal ions from aqueous solutions using graphene oxide, *Dalton Trans.*, 42, 5682-89.

[28] Mathialagan, T., Viraraghavan, T. (2002) Adsorption of cadmium from aqueous solutions by perlite, *J. Hazar. Mater.*, 94, 291-303.

[29] Dehghani, M. H., Tajik, S., Panahi, A., Khezri, M., Zarei, A., Heidarinejad, Z., Yousefi, M. (2018) Adsorptive removal of noxious cadmium from aqueous solutions using poly urea-formaldehyde, A novel polymer adsorbent, *Methods X.*, 5, 1148-1155.

[30] Kumar, S., Nair, R. R., Pillai, P. B., Gupta, S. N., Iyengar, M., Sood, A. (2014) Graphene oxide–MnFe₂O₄ magnetic nanohybrids for efficient removal of lead and arsenic from water, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 6, 17426-36.

[31] Das, L., Das, P., Bhowal, A., Bhattacharjee, C. (2020) Synthesis of hybrid hydrogel nano-polymer composite using Graphene oxide, Chitosan and PVA and its application in waste water treatment, *Environ. Technol. Innovat.*, 18, 100664.

[۳۲] نبوی, ا., شمسی, س. (۱۳۹۶). تهیه و مشخصه یابی نانوکامپوزیت پلی آنیلین/گرافن اکسید و بررسی کارایی آن در حذف یون کروم از محیط‌های آبی. *مجله علمی-پژوهشی شیمی کاربردی*, ویژه نامه دومین سمینار شیمی کاربردی ایران، دوره ۱۲، ۲۹-۴۱.

- [33] Qiaoqiao, H., Wenxiao, Li., Zhiyong, Z., Zhou, F., Lei, C., Zhiwei, X., Xiaoming, Q. (2019) Graphene Oxide/ Polyacrylic acid-based double network skeleton for enhanced cationic dye adsorption, *Poly-Plastics Technol. Mater.*, 58, 1638-1648
- [34] Ayesha, K. (2021) Poly (acrylic acid) nanocomposites: Design of advanced materials, *J. Plastic Film Sheet.*, 37, 409-428.
- [35] Sawut, A., Yimit, M., Sun, W., Nurulla, I. (2014) Photopolymerisation and characterization of maleylated cellulose-g-poly (acrylic acid) superabsorbent polymer, *Carbohydr. Poly.*, 101, 231-239.
- [36] Raj, S., Mali, S. C., Trivedi, R. (2018) Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using *enicostemma axillare* (Lam.) leaf extract, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 503, 2814-2819.
- [37] Topala, I., Dumitrascu, N., Popa, G. (2009) Properties of the acrylic acid polymers obtained by atmospheric pressure plasma polymerization, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sec. B.*, 267, 442-445.
- [38] Chen, J., Poon, C. S. (2009) Photocatalytic construction and building materials: from fundamentals to applications, *Build. Environ.*, 44, 1899-1906.
- [39] Mahdavi, S., Jalali, M., Afkhami, A. (2013) Heavy metals removal from aqueous solutions using TiO₂, MgO, and Al₂O₃ nanoparticles, *Chem. Eng. Comm.*, 200, 448-470.
- [40] Aliabadi, M., Irani, M., Ismaeili, J., Piri, H., Parnian, M. J. (2013) Electrospun nanofiber membrane of PEO/Chitosan for the adsorption of nickel, cadmium, lead and copper ions from aqueous solution, *Chem. Eng. J.*, 220, 237-243.
- [41] Chen, A., Zeng, G., Chen, G., Hu, X., Yan, M., Guan, S., Xie, G. (2012) Novel thiourea-modified magnetic ion-imprinted chitosan/TiO₂ composite for simultaneous removal of cadmium and 2, 4-dichlorophenol, *Chem. Eng. J.*, 191, 85-94.
- [42] Guo, X., Du, B., Wei, Q., Yang, J., Hu, L., Yan, L., Xu, W. (2014) Synthesis of amino functionalized magnetic graphenes composite material and its application to remove Cr⁶⁺, Pb²⁺, Hg²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ from contaminated water, *J. Hazar. Mater.*, 278, 211-220.

Abstract

In this research, graphene oxide-polyacrylic acid (GO-PAA) polymer composite was prepared by in situ method. The prepared composite was used as an adsorbent in the process of adsorption of cadmium(II) ion from aqueous solution. GO-PAA composite was detected by conventional methods such as Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and Raman spectroscopy. The adsorption process of cadmium(II) ion was investigated by GO-PAA composite and the factors affecting the adsorption process such as pH, amount of adsorbent consumed, cadmium solution concentration, contact time and temperature. Percentage and adsorption capacity of cadmium(II) ion with a concentration of 40 mg / L, contact time of 10 minutes and pH equal to 6.0 and 0.02 g of GO-PAA adsorbent, respectively equal to 92.72% and 117.67 mg/g was obtained. The adsorption process kinetics, using adsorption capacity data, showed that it follows a pseudo-second-order model.

Keywords: Graphene oxide, Polyacrylic acid, Polymer composite, Graphene oxide-polyacrylic acid composite, Adsorption of cadmium(II) ion.



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

M.Sc. Thesis in Inorganic Chemistry

**Synthesis and characterization of polymer-
graphene oxide composite: Adsorbent of cadmium
ion from water**

Student:

Faezeh Arabasadi

Supervisor:

Dr. Esmail Soleimani

March 2022