

حذف فلز سنگین کادمیوم (Cd) از محلول آبی توسط نانوصفحات کربن نیتريد گرافیتی دوپ شده با گوگرد: مطالعه مکانیسم جذب، سینتیک و ترمودینامیک

فاطمه عزیزآبادی^۱، حسین عزیزی توپکانلو^{۱*}، محمد افتخاری^۱، مهدی کریمی نظرآباد^{۲*}

^۱ گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه نیشابور، نیشابور، ایران

^۲ گروه شیمی، دانشکده علوم، مجتمع آموزش عالی گناباد، گناباد، ایران

چکیده:

در بین آلاینده‌های زیست محیطی، کادمیوم به علت سمیت بالا برای انسان و محیط‌زیست، یون فلزی بسیار خطرناک به شمار رفته و حذف آن از آب‌های آلوده بسیار مهم است. در این پژوهش، نانوجاذب کربن نیتريد گرافیتی ($g-C_3N_4$) دوپ شده با سولفور ($S/g-C_3N_4$) با ظرفیت جذب بسیار بالا ($710/65$ مترمربع بر گرم) برای حذف یون فلز کادمیوم به کار گرفته شد. برای شناسایی نانوصفحات $S/g-C_3N_4$ از روش‌های مختلف شامل الگوی پراش اشعه‌ی ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدان (FESEM)، آنالیز طیف تفرق پرتوی ایکس (EDX) و آنالیز BET استفاده گردید. بیشترین درصد حذف (39%) در pH برابر با ۵ و با مقدار $0/5$ گرم جاذب در لیتر محلول و غلظت اولیه 10 میلی‌گرم بر لیتر به‌دست آمد. زمان هم‌زدن 45 دقیقه و غلظت اولیه 10 میلی‌گرم بر لیتر نیز از پارامترهای بهینه می‌باشند. داده‌های حاصل از بررسی ایزوترم‌ها نشان داد که ایزوترم لانگمویر تطابق بهتری با داده‌ها داشته و بیانگر این است که جذب به صورت تک لایه اتفاق می‌افتد. همچنین مطالعات سینتیکی نشان داد که معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم تطابق بهتری با داده‌های تجربی دارد. به منظور بررسی اثر دما بر جذب یون‌های کادمیوم پارامترهای ترمودینامیکی تغییرات انرژی آزاد گیبس استاندارد (ΔG°)، تغییرات آنتالپی استاندارد (ΔH°) و تغییرات آنتروپی استاندارد (ΔS°) مورد ارزیابی قرار گرفت. مقادیر ΔH° مثبت نشان دهنده این است که فرآیند جذب یون‌های کادمیوم بر سطح جاذب گرماگیر و با توجه به اینکه مقادیر ΔG° در دماهای مورد بررسی منفی می‌باشند می‌توان نتیجه‌گیری نمود که فرآیند جذب یون‌های کادمیوم بر سطح جاذب فرآیندی خودبخودی بوده و دماهای بالاتر مطلوب‌تر می‌باشد.

واژگان کلیدی: " $S/g-C_3N_4$ "، "کادمیوم"، "ایزوترم"، "سینتیک"، "نانوجاذب"، "ترمودینامیک"

نویسندگان مسئول: h.azizi@neyshabur.ac.ir, m.karimi@gonabad.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۰۶/۰۲

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۵/۰۳/۲۷

تاریخ دریافت: ۱۴۰۵/۰۱/۲۱

۱- مقدمه

فلزات سنگین یکی از ماندگارترین آلاینده‌ها در نتیجه فعالیت‌های معدنی، صنعتی و پساب‌های کشاورزی هستند که به علت تاثیرات مضر بر زیست بوم، پایداری و غیرقابل تجزیه بودن در هنگام تخلیه در آب‌های سطحی اثرات زیست‌محیطی بر محیط زیست و سلامت انسان دارند؛ بنابراین حذف آلاینده‌های فلزی از فاضلاب‌ها قبل از تخلیه به سیستم‌های آبی ضروریست و مطالعات متعددی برای جلوگیری از ورود فلزات سنگین به محیط زیست انجام شده است. آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی توسط فلزات سنگین نظیر کادمیم (Cd) به عنوان یک چالش زیست محیطی جدی در قرن حاضر مطرح است. کادمیم با عدد اتمی ۴۸، به دلیل سمیت بالا، تجمع‌پذیری در زنجیره غذایی و اثرات سرطان‌زایی، در رده خطرناک‌ترین آلاینده‌های محیطی قرار دارد. منابع انتشار این فلز شامل فعالیت‌های صنعتی (باتری‌سازی، آبکاری، معادن و صنایع رنگ) و روان‌آب‌های کشاورزی است که غلظت‌های بالای آن ($>2 \text{ mg/L}$) در آب‌های طبیعی گزارش شده است.

امروزه تکنولوژی‌های مختلفی مخصوصاً در مقیاس‌های بزرگ و کاربردی از قبیل جذب سطحی [۱، ۲]، غشاهای [۳]، مبادله یا تبادل یون [۴]، اسمز معکوس [۵]، الکترودیالیز [۶، ۷]، صافی بسیار ریز [۸]، ترسیب شیمیایی^۴ و لخته‌سازی [۹]، ساکن‌سازی [۱۰] و تخلیه^۶ [۱۱] برای کاهش یون‌های فلزی سمی از جمله یون کادمیم از آب و فاضلاب ارائه شده است [۱۲-۱۴]. روش‌های متداول ارائه شده جهت حذف کادمیم مانند ترسیب شیمیایی، تبادل یونی و اسمز معکوس با محدودیت‌هایی نظیر هزینه بالا، تولید لجن سمی و بازده ناکافی در غلظت‌های پایین مواجه‌اند. در این میان، جذب سطحی به دلیل سادگی طراحی، کارایی بالا و قابلیت بازیابی نانوجاذب‌ها، به عنوان یک فناوری امیدوارکننده شناخته می‌شود. با این حال، توسعه نانوجاذب‌های جدید با ظرفیت جذب

بالا، انتخاب‌گری مناسب و سازگاری زیستی مطلوب همچنان در کانون توجه پژوهش‌ها است.

برای حذف یا کاهش غلظت یون فلزات سمی از نانوجاذب‌هایی نظیر کربن فعال و گرافیت [۱۵، ۱۶]، کربن نیتريد گرافیتی (g- C_3N_4) [۱۷]، نانولوله‌های چند جداره [۱۸]، ترکیب اکسیدهای فلزی، نانوجاذب‌های پلیمری [۱۹] و نانوجاذب‌های طبیعی [۲۰، ۲۱] استفاده شده است. در بین ترکیبات ذکر شده، $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ به عنوان یک ماده دو بعدی غیرفلزی، به دلیل سطح ویژه بالا، پایداری حرارتی/شیمیایی و گروه‌های عاملی غنی از نیتروژن، پتانسیل قابل توجهی در جذب فلزات سنگین نشان داده است [۲۲]. با این وجود، چالش‌های اصلی این نانوجاذب شامل محدودیت در مساحت سطح ویژه، تعداد سایت‌های فعال و همچنین نرخ بالای بازترکیب جفت الکترون-حفره باعث شده است تا ساختار نانوجاذب $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ ارتقا یابد. یکی از تکنیک‌های قابل توجه به منظور افزایش ظرفیت جذب $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ غنی‌سازی سایت‌های فعال شده توسط هیبریداسیون و دوپ کردن با هترواتم‌ها (به عنوان مثال S, O, P) است. بدین ترتیب سایت‌های فعال‌تری برای اتصال یون‌های هدف فراهم می‌کند [۲۳، ۲۴]. در این میان دوپ کردن آنیون‌ها (مانند B, F, O, S, Cl) در نظر گرفته می‌شود تا یک مسیر موثر برای اصلاح فعالیت $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ باشد. دوپ کردن غیرفلزی مانند سولفور تنها افزایش جذب Visible-light نیست، بلکه سرعت جداسازی حمل - بار را افزایش می‌دهد [۲۳]. دوپ کردن گوگرد از طریق ایجاد نقص‌های ساختاری، افزایش قطبیت سطح و تشکیل گروه‌های تیول (SH-)، امکان برهمکنش قویتر با یون‌های Cd^{+2} را فراهم می‌کند. $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ نام پایدارترین آلوتروپ کربن نیتريد در شرایط محیطی است و اهمیت گسترده‌ای در سال‌های اخیر بدست آورده است. در شکل ۱ چندین ساختار متقارن که واحدهای S-تری آژین^۸ و تری S-تری آژین^۹ نمایش داده شده است. طبق مطالعات انجام شده ساختار B پایداری بیشتری نسبت به ساختار A داشته و ساختارهای دیگر بدلیل ایجاد اشکال منحصر به فرد در واحدهای تشکیل دهنده، ترتیبی برای کنترل اندازه حفره را می‌دهند؛ برای مثال در

⁶ settling

⁷ discharge

⁸ s- triazine

⁹ Tri-s-triazine

¹ reverse osmosis

² electrodialysis

³ ultrafiltration

⁴ chemical precipitation

⁵ flocculation

دوپ کردن گوگرد ($52/63 \text{ mg g}^{-1}$) در مقایسه با $\text{g-C}_3\text{N}_4$ به تنهایی ($31/25 \text{ mg g}^{-1}$) در $\text{pH} = 4/5$ داشت. بر این اساس، توانایی جذب بالاتر برای $\text{S/g-C}_3\text{N}_4$ به معنی تعداد بیشتر جایگاه‌های اتصالش (به عنوان لیگاند نرم S) برای پوشاندگی با Pb(II) نسبت به $\text{g-C}_3\text{N}_4$ است [۲۶]. با وجود پژوهش‌های متعدد در زمینه‌ی حذف کادمیم با جاذب‌های کربنی، چالش‌هایی نظیر ظرفیت جذب پایین، عدم شناسایی دقیق مکانیسم‌های جذب و عملکرد ضعیف در شرایط محیطی واقعی همچنان پابرجاست. در این راستا، در مطالعه حاضر کربن نیتريد گرافیتی دوپ شده با گوگرد ($\text{S/g-C}_3\text{N}_4$) از طریق فرآیند حرارتی ملامین و تیواوره تهیه و ویژگی‌های ساختاری، مورفولوژیکی و سطحی آن با استفاده از XRD، FESEM، EDX و BET بررسی شد. نوآوری اصلی این پروژه در سه محور خلاصه می‌شود: (۱) سنتز هدفمند و بهینه‌سازی درصد دوپ شده گوگرد، (۲) تحلیل کمی سهم مکانیسم‌های مختلف جذب (الکترواستاتیک، کمپلکس‌دهی و تبادل یونی) با استفاده از مدل‌های ایزوترم ترکیبی، و (۳) مطالعه‌ی همزمان اثر دما و pH بر پایداری و بازیابی جاذب در چرخه‌های متوالی. هدف نهایی این کار، ارائه‌ی یک نانوجاذب کم‌هزینه، پایدار و با قابلیت بازیابی بالا برای کاربردهای واقعی تصفیه‌ی آب است.

۲- بخش تجربی

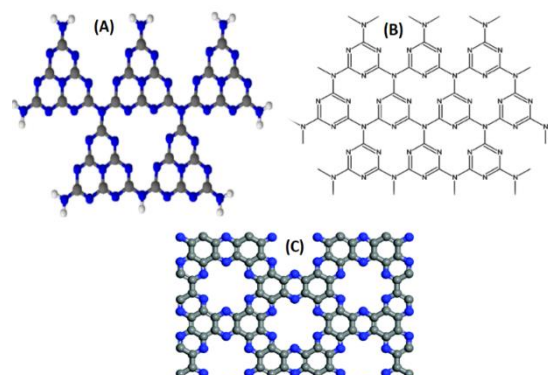
۲-۱ مواد و دستگاه‌ها

مواد و تجهیزات مورد استفاده جهت سنتز نانوجاذب‌ها در این پروژه شامل: اسید نیتريك رقیق^{۱۱}، سود رقیق^{۱۲}، نمک کادمیم نیترات^{۱۳}، ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۰۱ مدل ALN220 ساخت کشور لهستان، دستگاه همزن مغناطیسی^{۱۴} مدل RH Basic۲ ساخت کشور آلمان، دستگاه سانتریفیوژ مدل Andreas Hettich D72, Tuttlingen ساخت کشور آلمان، دستگاه pH متر مدل Metrohm 827 ساخت کشور سوئیس، دستگاه جذب اتمی مدل Perkin Elmer Analyst 700 مدل ۴۱۰۰ بودند.

همچنین مشخصه‌یابی نانوجاذب‌های سنتز شده با دستگاه‌های زیر انجام گرفت:

۱- آنالیز فازهای پودری با استفاده از دستگاه پراش سنج panALYTICAL\XPERT با استفاده از تابش تک‌رنگ

ساختار C آرایش متناوب ایجاد شده اتم‌های C – N بدلیل اتصال حلقه‌های S- تری آزين از طریق کربودی ایمیدها شکل گرفته است که می‌تواند ساختاری لایه‌ای نیز داشته باشد و حتی با در نظر داشتن انعطاف‌پذیری و اندازه‌های مختلف برای حفره، فازهای در هم تنیده نیز می‌تواند وجود داشته باشد [۲۳، ۲۵]. ساختار $\text{g-C}_3\text{N}_4$ به صورت یک حفره الکترونی و N متصل شده " پلی(تری-S- ترازین)" می‌باشد. میزان چگالش و ساختار حلقه تری-S- ترازین با ایجاد یک باند شکاف میانه ساختار الکترونی جذابی را تشکیل داده است [۲۳، ۲۵]. از سویی دیگر، درون ساخت گروه‌های عاملی $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ، $-\text{NH}_2$ / $-\text{NH}-$ / $=$ ، N هستند که مکان اصلی برای حذف مولکول‌های سمی به طور انتخاب‌پذیر را می‌دهد. این گروه‌ها هم چنین لیگاندهای مشخصه خوب برای نمایش ظرفیت جذب بسیار برای یون فلزات سنگین از طریق تشکیل کمپلکس یا واکنش‌های اکسایش / کاهش را داراست. اگرچه برای بهبود دانش ما در زمینه کاربرد $\text{g-C}_3\text{N}_4$ به عنوان یک نانوجاذب برای حذف ترکیبات آروماتیک و یون فلزات سنگین از محلول‌های آبی هنوز نیاز به تحقیقات بیشتری است [۲۳، ۲۵].



شکل ۱. ساختارهای کربن نیتريد

لی^{۱۰} و همکاران سنتز نانوجاذب کربن نیتريد گرافیتی داپت شده با گوگرد ($\text{S/g-C}_3\text{N}_4$) را گزارش کردند و نشان دادند که با دوپ کردن گوگرد بر این نانوجاذب ویژگی‌های آن را ارتقا داده و یک راهبرد فشرده و سازگار با محیط‌زیست برای سنتز نانو صفحات متخلخل $\text{S/g-C}_3\text{N}_4$ با قابلیت جذب Pb(II) را نمایش دادند. نتایج آزمایش‌های آنها بر روی دو گونه $\text{g-C}_3\text{N}_4$ و $\text{S/g-C}_3\text{N}_4$ نشان از افزایش ظرفیت جذب سیستم همراه با

¹³ $\text{Cd(NO}_3)_2$

¹⁴ Heater Stirrer

¹⁰ Li

¹¹ HNO_3

¹² NaOH

از تفاضل دو رابطه بالا، مقدار ماده جذب شده بر حسب میلی گرم بدست می آید. سپس با استفاده از رابطه زیر، میلی گرم به گرم نمایش می - Q ماده نانوجاذب تبدیل می شود که این مقدار را با دهیم:

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (3)$$

در این معادله، q مقدار ماده جذب شده در حالت تعادل بر روی نانوجاذب بر حسب میلی گرم بر گرم نانوجاذب، C_0 و C_e به ترتیب، غلظت های اولیه و تعادلی ماده جذب شونده بر حسب میلی گرم بر لیتر، V حجم محلول بر حسب لیتر و m جرم نانوجاذب بر حسب گرم می باشد. همچنین برای محاسبه درصد جذب موثر از معادله ذیل (معادله ۴) استفاده گردید:

$$\% \text{Efficiency} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (4)$$

۲-۴- آزمایش های جذب

آزمایش های جذب کادمیوم در دمای 25°C انجام شد و از محلول سود ۰/۱ مولار و اسید نیتریک ۰/۱ مولار برای تنظیم pH استفاده گردید. در هر مرحله مقدار مشخصی از نانوجاذب به نمونه ها اضافه و پس از مدت زمان مشخص که محلول هم زده شد، توسط دستگاه سانتریفیوژ با سرعت ۵۰۰۰ دور بر دقیقه در زمان ۱۰ دقیقه جداسازی انجام شد و محلول فوقانی به منظور اندازه گیری غلظت کادمیوم باقیمانده به دستگاه اسپکتروسکوپی جذباتمی تزریق گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی طیف پراش پرتوی ایکس

الگوی پراش اشعه ی ایکس اطلاعات ساختار بلور را از طریق مطالعه ی شدت پراکندگی پرتوی ایکس برهم کنش کننده با نمونه به صورت تابعی از زاویه ی پراش، قطبش پذیری و طول موج یا انرژی به دست می دهد. الگوی پراش اشعه ی ایکس نانوصفحات S/g-C₃N₄ در شکل ۲ نمایش داده شده است. طیف ثبت شده برای نانوصفحات S/g-C₃N₄ هیچ پیک اضافی را نشان نمی دهد و نشان دهنده ی عدم وجود ناخالصی در نانو مواد تهیه شده است. دو پیک ظاهر شده در 2θ و $12/6^\circ$ الگوی S/g-C₃N₄ تشکیل این ماده را تأیید می کند. پیک پرشدت تر در 2θ مربوط به صفحه ی (۰۰۲) در کربن نیتريد گرافیتی نتیجه ی انباشتگی لایه ها در سامانه های آروماتیکی است. پیک $12/6^\circ$ مربوط به ساختار متراکم لایه ای

CuK α (طول موج ۱/۵۴ آنگستروم) در گستره ی 2θ بین 20° تا 100° با گام 0.4° به دست آمد.

۲- عکس های میکروسکوپ الکترونی پویشی انتشار میدان (FESEM) با دستگاه MIRA3TESCAN-XMU گرفته شد. آنالیز طیف تفرق پرتوی ایکس (EDX) و همچنین نقشه های عنصری نیز با همین دستگاه ثبت شدند. ۳- مساحت سطح BET با استفاده از ایزوترم های جذب نیتروژن و دستگاه Belsorp mini ژاپن ثبت گردید.

۲-۲- تهیه ی نانوصفحات S/g-C₃N₄

نانوصفحات S/g-C₃N₄ با گرم کردن ملامین و تیواوره تهیه شد [۲۷-۳۰]. در این سنتز، ۰/۲۶۵ مول ملامین و ۰/۰۵۴۸ مول تیواوره با استفاده از یک هاون مخلوط شده و سپس در یک بوتله چینی قرار داده شدند. مخلوط فوق در یک کوره قرار گرفته و طبق برنامه ذیل به آن گرما داده شد [۳۰]:

از دمای اتاق تا 300°C با سرعت گرم شدن 8°C min^{-1} ، از 300°C تا 500°C با سرعت گرم شدن 2°C min^{-1} ، از 500°C تا 550°C با سرعت گرم شدن 1°C min^{-1} ، سرانجام در دمای 550°C برای ۲ ساعت گرما داده شد. سپس بوتله چینی در دمای اتاق سرد شد. محصولات جمع آوری شده و به صورت پودر کنار گذاشته شدند.

۲-۳- آماده سازی محلول اولیه کادمیوم

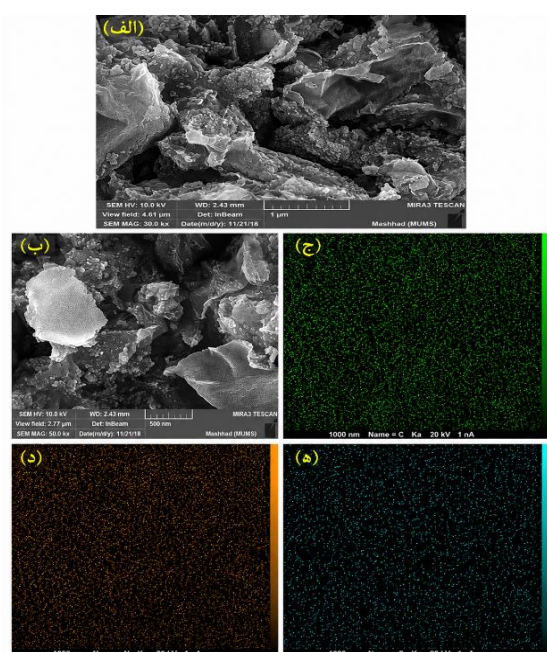
برای آماده سازی محلول اولیه کادمیوم، از کادمیوم نیترات چهار آبه $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ با جرم مولکولی $308/41 \text{ g mol}^{-1}$ ساخت شرکت مرک آلمان استفاده شد. سپس برای تهیه محلول 1000 mg ml^{-1} مقدار ۰/۲۷۴ گرم از نمک کادمیوم نیترات را به یک بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری اضافه نموده و با استفاده از آب مقطر محلول سازی اولیه انجام شد. در هر مرحله از آزمایش نیز مقدار دقیقی از محلول مورد نظر مورد استفاده می گرفت. در هر مرحله از آزمایش های جذب، داده های جذب تعادلی با استفاده از تعادل جرم سیستم جذب محاسبه می شود و مقدار مشخصی از نانوجاذب در تماس با محلول حاوی جذب شونده قرار گرفته و بر این اساس داریم:

$$m(g) = V(l) \times C_0 (\text{mg l}^{-1}) \quad (1)$$

$$m(g) = V(l) \times C_e (\text{mg l}^{-1}) \quad (2)$$

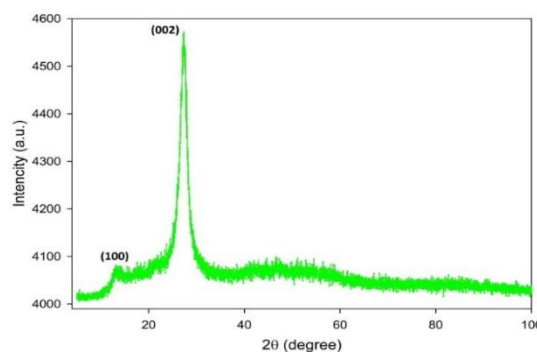
$S/g-C_3N_4$ تقریباً صاف به نظر می‌رسد که به صورت نانوصفحات انباشته شده وجود دارند.

تصاویر مربوط به نقشه‌های عنصری نانوصفحات تهیه شده $S/g-C_3N_4$ تایید می‌کنند که چه عناصری در نمونه‌های سنتز شده وجود دارد. در شکل ۳ ج، د و ی به ترتیب نقشه عنصری مربوط به عناصر نانوصفحه‌ای $S/g-C_3N_4$ شامل کربن، نیتروژن و گوگرد را نشان می‌دهد. همان‌طور که از این شکل می‌توان فهمید تمامی عناصر از جمله عنصر داپت شده‌ی گوگرد با درصد‌های مختلف و به طور یکنواخت و همگن پخش شده است.



شکل ۳. الف) تصویر FESEM نانوصفحات $S/g-C_3N_4$ و ب) نقشه عنصری نانوصفحات $S/g-C_3N_4$ ج) کربن، د) نیتروژن و ی) گوگرد

واحدهای تری-اس - تری آزین^{۱۵} که مربوط به صفحه‌ی (۱۰۰) در JCPDS 87-1526 است [۲۸، ۳۱، ۳۲]. همان‌طور که از این شکل مشاهده می‌گردد، با مقایسه‌ی الگوی پراش پرتوی ایکس $S/g-C_3N_4$ و الگوی پراش $g-C_3N_4$ از کارهای قبلی گروه حاضر و دیگران [۳۳-۳۵] متوجه می‌شویم که تفاوت چندانی بین این دو الگو به دلیل درصد پایین گوگرد وجود ندارد.



شکل ۲. الگوهای پراش پرتوی ایکس نمونه نانوجاذب $S/g-C_3N_4$

با نگاهی دقیق‌تر تنها تفاوتی که مشاهده می‌گردد این است که موقعیت دو پیک اصلی ظاهر شده نسبت به موقعیت پیک‌های ظاهر شده در طیف پراش اشعه ایکس $g-C_3N_4$ کمی به سمت زاویه‌های پایین‌تر جابجا شده است. به عنوان مثال پیک مربوط به صفحه‌ی (۰۰۲) $g-C_3N_4$ از 27.6° به 27.4° در $S/g-C_3N_4$ کاهش یافته است. دلیل این جابجایی می‌تواند به جایگزینی اتم‌های N توسط اتم‌های S نسبت داده شود.

۳-۲- تصاویر FESEM و نقشه‌ی عنصری

تصاویر FESEM و نقشه‌ی عنصری نانوصفحات $S/g-C_3N_4$ به ترتیب در شکل ۳ الف و ب تا ی نشان داده شده است. تصاویر FESEM نانوصفحات $S/g-C_3N_4$ در شکل ۳ الف (با بزرگنمایی ۳۰۰۰ برابر) و ۳ ب (با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر)، مورفولوژی ورقه‌ای و لایه‌ای $S/g-C_3N_4$ را نشان می‌دهد. این دو شکل به طور واضح نشان می‌دهد که نمونه‌ی نانوماده سنتز شده کاملاً به صورت نانوصفحات انباشته شده هستند. به عبارت بهتر، مورفولوژی سطح

۳-۳- آنالیز طیف تفرق پرتوی ایکس (EDX)

آنالیز EDX برای تعیین ساختار شیمیایی نمونه‌ها انجام گرفت (شکل ۴). همان‌طور که نتایج جدول ۱ نشان می‌دهد، نتایج آزمون EDX و همچنین نقشه‌های عنصری که قبلاً بحث گردید، تشکیل نانوماده $S/g-C_3N_4$ را تایید می‌کند. با توجه به داده‌های

¹⁵ Tri- s- triazine

۳-۵- بررسی تاثیر pH بر میزان حذف کادمیوم

به منظور بررسی اثر pH بر حذف کادمیوم، محلول‌های با pHهای مختلف در محدوده ۲ تا ۸ مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج حاصل و شرایط عملیات حذف در جدول ۳ نشان داده شده است.

pH	C ₀ (mg L ⁻¹)	C _e (mg L ⁻¹)	q (mg g ⁻¹)	Efficiency %
pH=۲	۱۰	۹/۹	۰/۲	۱
pH=۳	۱۰	۹/۹	۰/۲	۱
pH=۴	۱۰	۸/۸	۲/۴	۱۲
pH=۵	۱۰	۶/۱	۷/۸	۳۹
pH=۶	۱۰	۶/۹	۶/۲	۳۱
pH=۸	۱۰	۸/۰	۴/۰	۲۰

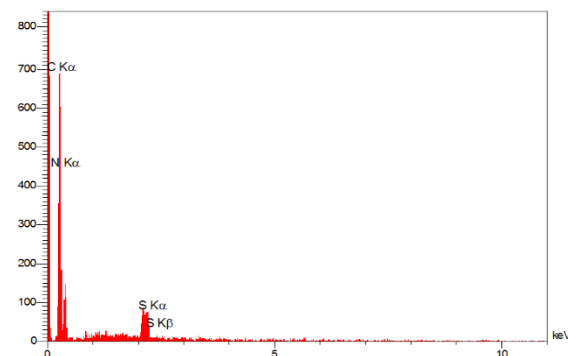
جدول ۳. تاثیر pH بر q (غلظت یون کادمیوم: ۱۰ میلی گرم بر لیتر، زمان هم‌زدن: ۴۵ دقیقه، وزن نانوجاذب: ۰/۰۰۵ گرم و زمان سانتریفیوژ: ۱۰ دقیقه با سرعت ۵۰۰۰ دور بر دقیقه)

pH محلول در فرآیند جذب سطحی پارامتری بسیار مهم تلقی می‌شود؛ زیرا اتصال یون فلز به گروه‌های عاملی تحت تاثیر این پارامتر است. در هنگام بررسی پارامتر pH سایر موارد مورد بررسی که شامل زمان هم‌زدن و مقدار نانوجاذب می‌باشد، ثابت در نظر گرفته شده‌اند.

همانطور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، در pHهای ۲ و ۳ کمترین میزان ظرفیت جذب و درصد حذف به ترتیب برابر ۰/۲ میلی گرم بر گرم و ۱٪ و در pH=۵ بیشترین میزان ظرفیت جذب و درصد حذف به ترتیب به مقدار ۷/۸ میلی گرم بر گرم و ۳۹٪ بدست آمده است، لذا pH=۵ به عنوان pH بهینه در نظر گرفته شد. همانطور که در شکل مشخص است با افزایش pH محلول میزان جذب یون فلزی افزایش می‌یابد که بدلیل افزایش ظرفیت جذب به خاطر فراوانی حضور گروه‌های عاملی شامل نیتروژن نظیر (H-N-(C)₂, N-(C)₃, C=N-C) و حلقه‌های هتروسیکل به روی تک‌لایه g-C₃N₄ می‌باشد و فرآیند گیرنده- دهنده الکترون^{۱۶} (EDA) مکانیسم را توجیه می‌کند. از آنجا که g-C₃N₄ به علت چگالی بار ناچیز جایگاه‌های جذب عملکرد ضعیفی در فرآیند جذب دارد، حضور گروه‌های سولفور بر سطح این نانوجاذب سبب تقویت چگالی بار و در نتیجه بهبود عملکرد

ارائه شده در این جدول درصد گوگرد در نانوماده سنتز شده ۲/۷۲ درصد وزنی می‌باشد.

شکل ۴. طیف تفرق پرتوی ایکس S/g-C₃N₄.



۳-۴- آنالیز BET

جهت اندازه‌گیری مساحت سطح و میزان تخلخل نانوجاذب تهیه شده‌ی S/g-C₃N₄ مشخصه‌یابی مساحت سطح BET انجام گرفت. نتایج بدست آمده شامل مساحت سطح BET، حجم کل منافذ و میانگین قطر منافذ در جدول ۲ ارائه شده است. با توجه به نتایج بدست آمده می‌توان فهمید که نانوجاذب تهیه شده مقدار سطح بسیار بالایی (۷۱۰/۶۵ مترمربع بر گرم) دارد و در نتیجه به عنوان نانوجاذب برای حذف فلز سنگین کادمیم انتخاب گردید.

جدول ۱. درصد وزنی عناصر مختلف در S/g-C₃N₄ با استفاده از تجزیه‌ی عنصری EDX

نمونه	C%	N%	S%
S/g-C ₃ N ₄	۳۹/۸۸	۵۷/۴۰	۲/۷۲

جدول ۲. پارامترهای مربوط به آنالیز BET نانوجاذب S/g-C₃N₄.

سطح (m ² g ⁻¹) BET	حجم کل منافذ (cm ³ g ⁻¹)	میانگین قطر منافذ (nm)
۷۱۰/۶۵	۰/۴۶۳۵	۲/۶۱

¹⁶ Electron Donor Acceptor (EDA)

۶-۳- بررسی تاثیر مقدار نانوجاذب بر میزان حذف کادمیوم

به منظور تعیین مقدار بهینه نانوجاذب ۳ نمونه با مقادیر ۰/۰۰۵، ۰/۰۱ و ۰/۰۲ گرم از نانوجاذب به محلول‌ها اضافه گردید. غلظت کادمیوم در تمام نمونه‌ها ثابت و شرایط عملیات حذف در جدول ۴ نشان داده شده است.

جدول ۴: تاثیر جرم نانوجاذب بر q (pH معادل ۵، مدت زمان هم‌زدن ۴۵ دقیقه، زمان سانتریفیوژ ۱۰ دقیقه با سرعت ۵۰۰۰ دور بر دقیقه)

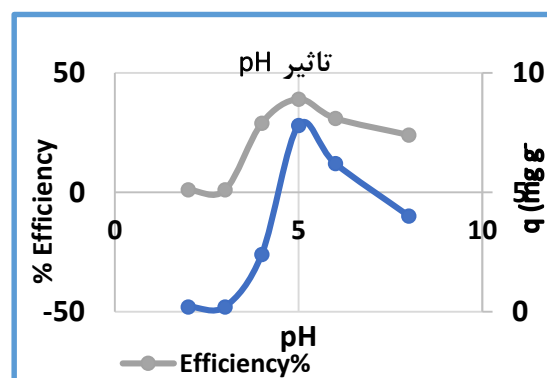
m(g)	C ₀ (mg L ⁻¹)	C _e (mg L ⁻¹)	q (mg g ⁻¹)	Efficiency %
۰/۰۰۵	۱۰	۵/۸	۸/۴	۴۲
۰/۰۱	۱۰	۶/۳	۳/۷	۳۷
۰/۰۲	۱۰	۶/۸	۱/۶	۳۲

مقدار نانوجاذب عامل تاثیرگذاری در فرآیند جذب است. ۳ نمونه حاوی مقادیر ۰/۰۰۵، ۰/۰۱ و ۰/۰۲ گرم از نانوجاذب اندازه‌گیری مورد بررسی قرار گرفتند. همانطور که شکل ۴-۵ نشان می‌دهد یون فلز کادمیوم با افزایش میزان نانوجاذب، برخلاف انتظار به میزان کمتری جذب می‌شود، افزایش مقدار نانوجاذب با وجود افزایش جایگاه‌های جذب به دلیل رخ دادن پدیده تجمع نانوساختار، سبب کاهش چشمگیر مساحت سطح نانوجاذب گشته و درصد حذف و ظرفیت نانوجاذب را کاهش می‌دهد. لذا مقدار ۰/۰۰۵ گرم در ۱۰ میلی‌لیتر محلول (یا ۰/۵ گرم جاذب در لیتر محلول) از نانوجاذب به عنوان مقدار بهینه انتخاب گردید.

۷-۳- تاثیر زمان هم‌زدن بر مقدار جذب کادمیوم

عامل تاثیرگذار و مهم دیگر که مورد بررسی قرار گرفت، زمان هم‌زدن می‌باشد. مطابق شکل ۷، مشاهده می‌شود با افزایش زمان هم‌زدن میزان حذف افزایش می‌یابد تا اینکه پس از گذشت مدت زمان ۴۵ دقیقه به حالت تعادل رسیده و میزان حذف ثابت می‌گردد؛ که این گونه می‌توان تفسیر نمود که در ابتدا تعداد جایگاه‌های جذب زیادی برای اشغال وجود داشته و از طرفی به دلیل حضور گروه‌های سولفور (S) پیوندهای قوی میان جایگاه‌های واکنش با یون‌های کادمیوم و یا سطح واکنش صورت می‌گیرد.

نانوجاذب شده است. هم‌چنین حضور سولفور (S) با تشکیل پیوند-های قوی بین جفت الکترون سولفور و اربیتال خالی Cd(II) باعث ارتقای ظرفیت جذب نانوجاذب می‌گردد. درخصوص واکنش‌های اسید و باز سخت و نرم^{۱۷} (HSAB) باید بیان داشت، باز نرم با خاصیت الکترون دهنده‌گی یعنی S ترجیح می‌دهد با اسید نرمی نظیر Cd(II) هم‌پوشانی شود. بنابراین مکانیسم جذب Cd(II) بر روی سطح نانوجاذب S/g-C₃N₄ نیز به خوبی توسط نظریه EDA قابل توجیه است. در pHهای کوچکتر از ۵ دلیل وجود بار سطحی مثبت بر روی نانوجاذب S/g-C₃N₄ و سطح یون فلز کادمیوم، عملاً سبب ایجاد دافعه الکترواستاتیکی میان این دو گونه شده که نتیجه آن عدم جذب مناسب یون فلز کادمیوم می‌شود. هم‌چنین در pHهای پایین به علت حضور یون‌های H⁺ جایگاه-های جذب اشغال شده و باعث جذب کمتر یون فلز کادمیوم می‌گردد.

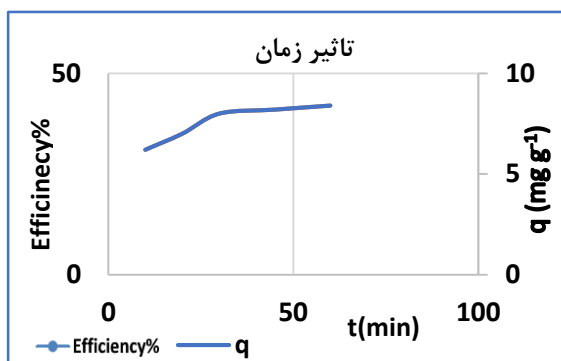


شکل ۵: تاثیر pH بر حذف یون فلز کادمیوم (غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، مدت زمان هم‌زدن ۴۵ دقیقه، مقدار نانوجاذب ۰/۰۰۵ گرم و زمان سانتریفیوژ ۱۰ دقیقه با سرعت ۵۰۰۰ دور بر دقیقه).

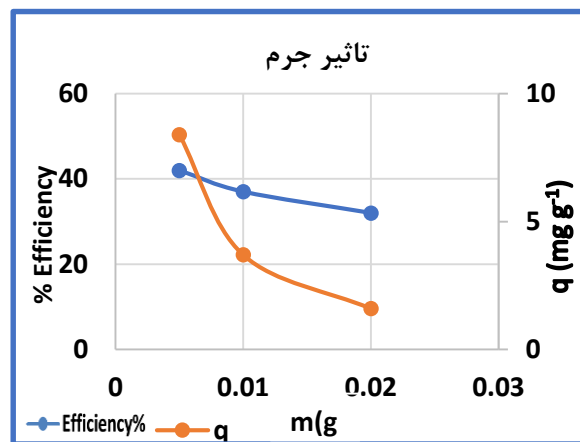
اما با بالاتر رفتن pH، بار مثبت روی سطح از بین رفته و سبب مساعد شدن شرایط برای جذب یون فلز بر سطح نانوجاذب می‌شود. در pHهای بالاتر از ۵، به دلیل تشکیل فرم‌های مختلف کادمیوم هیدروکسید در محلول نمونه، شرایط اتصال این یون به گروه‌های سولفور از بین رفته و در نتیجه درصد حذف و ظرفیت جذب کاهش پیدا می‌کند.

¹⁷ Definition of - Hard and Soft Acids and Bases

گرم بر لیتر بیشترین میزان حذف یون فلز کادمیوم مشاهده شده- است و پس از آن روند حذف به صورت نزولی به سمت پایین حرکت می‌کند؛ این در حالی است که q ، مقدار ماده جذب شده در حالت تعادل در غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر به بالاترین مقدار خود می‌رسد. دلیل این اتفاق را می‌توان این گونه تفسیر نمود، در غلظت- های مختلف مقدار نانوجاذب ثابت و برابر ۰/۰۰۵ گرم از نانوجاذب افزایش یون فلز کادمیوم به دلیل اشغال شدن جایگاه‌های جذب، میزان حذف یون فلز کاهش یابد و از بار منفی موجود بر روی نانوجاذب کاهش یافته و با تجمع یون فلز بار مثبت ایجاد شده بین یون فلزها و نانوجاذب سبب دفعه الکترواستاتیکی گشته و در نتیجه روند رو به نزول در درصد حذف را شاهد باشیم. در مورد Q نیز باید اضافه نمود در غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر بیشترین جایگاه‌های جذب به ازای واحد سطح اشغال شده است و پس از آن از تعداد این جایگاه‌ها کاسته می‌گردد.



شکل ۷. تأثیر زمان بر میزان حذف یون فلز کادمیوم (شرایط حذف: غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم بر لیتر، pH معادل ۵، مقدار نانوجاذب ۰/۰۰۵ گرم و زمان سانتریفیوژ ۱۰ دقیقه با سرعت ۵۰۰۰ دور بر دقیقه).



شکل ۶. تأثیر مقدار نانوجاذب بر حذف یون فلز کادمیوم (غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم بر لیتر، مدت زمان هم‌زدن ۴۵ دقیقه، pH معادل ۵ و زمان سانتریفیوژ ۱۰ دقیقه با سرعت ۵۰۰۰ دور بر دقیقه).

با گذشت زمان تصرف جایگاه‌های باقیمانده با مشکل روبرو می‌شود و نیز می‌توان مساله طی شدن بیشتر مسیر برای اشغال منافذ سطح نانوجاذب توسط یون فلز کادمیوم را در تفسیر یافته‌ها اضافه نمود. بنابراین در این بررسی مدت زمان بهینه برای حذف یون کادمیوم ۴۵ دقیقه در نظر گرفته شد.

۸-۳- بررسی تأثیر غلظت‌های اولیه بر روی حذف کادمیوم

به منظور بررسی غلظت اولیه یون کادمیوم بر درصد حذف آن توسط نانوجاذب، غلظت های مختلف یون کادمیوم تحت شرایط یکسان مورد بررسی قرار گرفتند و نتایج حاصل در جدول ۵ نشان داده شده است.

جدول ۵. تأثیر غلظت اولیه بر q (pH معادل ۵، زمان هم‌زدن ۴۵ دقیقه، وزن نانوجاذب ۰/۰۰۵ گرم و زمان سانتریفیوژ ۱۰ دقیقه با سرعت ۵۰۰۰ دور بر دقیقه)

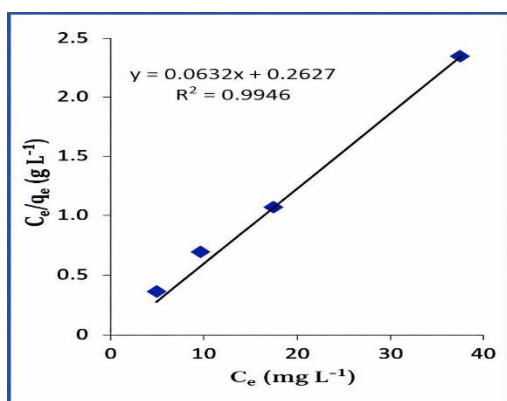
C_0 (mg L ⁻¹)	C_e (mg L ⁻¹)	q (mg g ⁻¹)	Efficiency%
۵	۲/۱	۵/۸	۵۸
۱۰	۵/۹	۸/۲	۴۱
۲۰	۱۳/۶	۱۲/۸	۳۲
۴۰	۳۳/۰	۱۴/۰	۱۷/۵

یکی دیگر از پارامترهای مهم بر ظرفیت جذب، غلظت اولیه آنالیت می‌باشد. بر اساس نتایج بدست آمده در شکل ۸ در غلظت ۵ میلی

۳-۱۰- بررسی ایزوترم‌های جذب سطحی کادمیوم توسط نانوجاذب کربن نیتريد گرافیتی دوپ شده با گوگرد

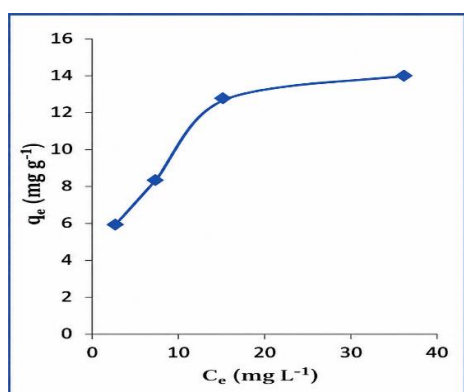
۳-۱۰-۱- ایزوترم لانگمویر

ترسیم منحنی $\frac{C_e}{q_e}$ بر حسب C_e نشان‌دهنده‌ی ایزوترم لانگمویر می‌باشد. داده‌های بدست آمده از آزمایشات جذب سطحی کادمیوم توسط S/g-C₃N₄ در جدول ۷ آورده شده‌است. پارامترهای ثابت لانگمویر K_{ads} و q_{max} تئوری با استفاده از شکل ۹ محاسبه گردیده و در جدول ۷ گزارش شده است. مقدار ضریب همبستگی نزدیک به ۱ دلیلی محکم است بر این که جذب یون فلز کادمیوم توسط S/g-C₃N₄ از مدل لانگمویر پیروی می‌کند و در نتیجه می‌توان بیان داشت، فرآیند جذب یون‌های کادمیوم بر نانوجاذب S/g-C₃N₄ تک لایه است.

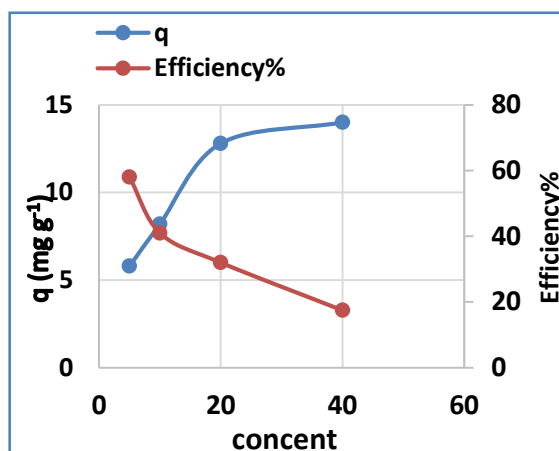


شکل ۹. ایزوترم لانگمویر برای جذب کادمیوم با نانوجاذب S/g-C₃N₄.

همچنین به منظور محاسبه q_e عملی از رسم منحنی q_e بر حسب C_e استفاده می‌شود که در شکل ۱۰ نشان داده شده است. مطابق شکل این مقدار معادل ۱۲/۸ میلی گرم بر گرم نانوجاذب می‌باشد.



شکل ۱۰. نمودار q_e بر حسب C_e برای محاسبه q_e عملی



شکل ۸. بررسی تاثیر غلظت‌های اولیه بر حذف کادمیوم (pH معادل ۵، مقدار نانوجاذب ۰/۰۰۵ گرم و زمان هم‌زدن ۴۵ دقیق، زمان سانتریفیوژ ۱۰ دقیقه با سرعت ۵۰۰۰ دور بر دقیقه).

۳-۹- بررسی زمان هم‌زدن بر میزان حذف کادمیوم

زمان هم‌زدن به عنوان یکی دیگر از پارامترهای موثر بر کارایی حذف در محدوده ۱۰-۶۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل شده و شرایط عملیات حذف در جدول ۶ نشان داده شده است.

t (min)	C ₀ (mg L ⁻¹)	C _e (mg L ⁻¹)	q (mg g ⁻¹)	Efficiency (%)
۱۰	۱۰	۶/۹	۶/۲۰	۳۱
۲۰	۱۰	۶/۵	۷/۰۰	۳۵
۳۰	۱۰	۶/۰	۸/۰۰	۴۰
۴۵	۱۰	۵/۹	۸/۲۰	۴۱
۶۰	۱۰	۵/۸	۸/۱۰	۴۰

جدول ۶. تاثیر زمان بر q (غلظت یون کادمیوم ۱۰ میلی گرم بر لیتر، pH معادل ۵، وزن نانوجاذب ۰/۰۰۵ گرم و زمان سانتریفیوژ ۱۰ دقیقه با سرعت ۵۰۰۰ دور بر دقیقه).

آمده ایزوترم لانگمویر تناسب بهتری نسبت به ایزوترم فرنلچ داشته است.

همان‌طور که در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود نمودار لانگمویر تطابق بهتری با داده‌های آزمایشگاهی داشته و ضریب هم‌بستگی بسیار نزدیک به ۱ را گزارش می‌کند. با این وجود، ضریب هم‌بستگی ایزوترم فرنلچ نیز خوب ارزیابی می‌شود.

بر اساس معادله فرنلچ (معادله ۶) می‌توان ثابت n و K_f را محاسبه نمود.

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (۶)$$

برای تعیین K_f ثابت سرعت معادله از عرض از مبدا نمودار و برای محاسبه n از شیب نمودار استفاده می‌شود که مقادیر در جدول ۸ ثبت گردیده‌است.

جدول ۸. پارامترهای ایزوترم فرنلچ برای جذب کادمیوم

پارامتر	مقدار
n	۲/۹
K_f	۴/۵۶
R^2	۰/۹۴۸

مقدار $1/n$ نشان دهنده‌ی شدت جذب سطحی می‌باشد و اگر بین مقدار ۰ و ۱ باشد نشان از مطلوب بودن فرآیند جذب دارد بنابراین با توجه به این که این مقدار برابر با ۰/۳۴ است، می‌تواند بیانگر مطلوب بودن فرآیند جذب باشد و همچنین از آنجا که هر چه این مقدار به یک نزدیک‌تر باشد انرژی جایگاه‌های جذب برابر است می‌توان استنتاج نمود که انرژی جایگاه‌ها در نانوجاذب فوق نیز با تقریب بسیار خوبی از مدل لانگمویر تبعیت دارد. اگر مقدار $1/n$ برابر با صفر باشد، فرآیند برگشت‌ناپذیر تلقی می‌گردد، پس به دلیل صفر نبودن این مقدار در جذب یون فلز کادمیوم توسط نانوجاذب می‌توان بیان داشت که فرآیند برگشت‌پذیر می‌باشد.

۳-۱۱- بررسی سینتیک جذب

سینتیک‌های فرآیند جذب سطحی در بررسی حذف فلزات سنگین بسیار حائز اهمیت هستند زیرا درباره مسیرهای واکنش و سرعت جذب ماده جذب شونده اطلاعات ارزشمندی را در اختیار ما قرار می‌دهند [۳۶، ۳۷]. به منظور تعیین سرعت جذب یون‌های فلزی،

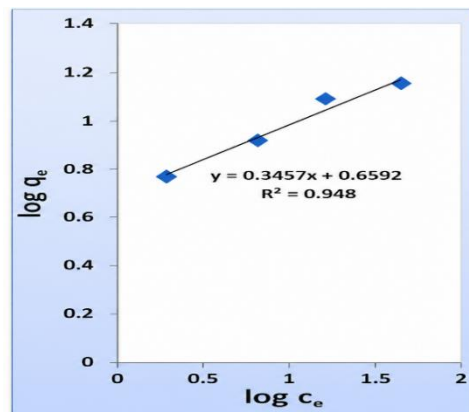
جدول ۷. پارامترهای ایزوترم لانگمویر برای جذب کادمیوم

پارامتر	مقدار
$q_{\max}(\text{mg g}^{-1})$	۱۵/۸
$K_{\text{ads}}(\text{L mg}^{-1})$	۰/۲۴
R^2	۰/۹۹۵

به منظور محاسبه پارامتر $q_{\max}(\text{mg g}^{-1})$ از معادله لانگمویر (معادله ۵) استفاده شد.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_{\text{ads}}} + \left(\frac{1}{q_m}\right) C_e \quad (۵)$$

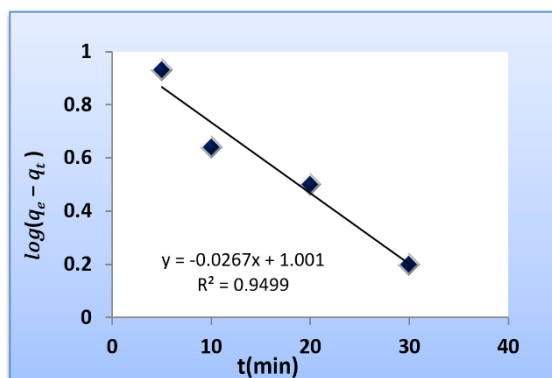
برای این کار از روی شیب شکل ۹ مقدار $q_{\max}$ و سپس از روی عرض از مبدا نمودار K_{ads} محاسبات لازم انجام می‌شود. تطابق مدل لانگمویر با داده‌های بدست‌آمده نشان‌دهنده همگن بودن سطح نانوجاذب می‌باشد به این معنی که یون‌های فلزی به صورت یک لایه سطح نانوجاذب $\text{S/g-C}_3\text{N}_4$ را پوشانده و انرژی جایگاه‌های جذب با یکدیگر برابرند.



شکل ۱۱. ایزوترم فرنلچ برای جذب کادمیوم با نانوجاذب $\text{S/g-C}_3\text{N}_4$

۳-۱۰-۲ ایزوترم فرنلچ

داده‌های تجربی برای کادمیوم در غلظت‌های ۵ تا ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر با مقدار ۰/۰۰۵ گرم از نانوجاذب سنتز شده (در ۱۰ میلی‌لیتر) که در زمان ۴۵ دقیقه هم‌زده شده‌است، بوسیله رسم منحنی $\log q_e$ برحسب $\log C_e$ مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته شدند (شکل ۱۱) و ثابت‌های ایزوترم و ضریب هم‌بستگی مربوط به نمودار در جدول ۸ نمایش داده شده‌اند. بر اساس اطلاعات بدست



شکل ۱۳. نمودار خطی سینیتیک شبه مرتبه اول کادمیوم با غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر

برای محاسبه پارامترهای q_e (cal) در هر دو نمودار کافیت از عرض از مبدا نمودار آنتی لگاریتم گرفته شود و برای محاسبه k_1 باید شیب نمودار در ثابت لگاریتم ضرب شود.

جدول ۹. پارامترهای سینیتیک شبه مرتبه اول و ضریب هم-بستگی برای جذب یون فلز کادمیوم در غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر

پارامتر	مقدار
$q_{e(cal)} (mg g^{-1})$	۱/۸۳
$q_{e(exp)} (mg g^{-1})$	۲/۳۰
k_1 (ثابت سرعت جذب شبه مرتبه یک) (min^{-1})	۰/۰۶۱۴
R^2	۰/۹۴۰۱

جدول ۱۰. پارامترهای سینیتیک شبه مرتبه اول و ضریب هم-بستگی برای جذب یون فلز کادمیوم در غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر

پارامتر	مقدار
$q_{e(cal)} (mg g^{-1})$	۱۰/۰۲
$q_{e(exp)} (mg g^{-1})$	۱۴/۱۰
k_1 (ثابت سرعت جذب شبه مرتبه یک) (min^{-1})	۰/۰۶۱۵
R^2	۰/۹۴۹۹

شکل خطی معادلات شبه مرتبه اول و دوم استفاده شده است. سینیتیک معادله شبه مرتبه اول برای واکنش های برگشت پذیر که در حالت تعادل فاز جامد-مایع قرار دارند، به کار گرفته می شود؛ و در سینیتیک شبه مرتبه دوم فرض بر این است که مرحله محدود کننده سرعت، جذب شیمیایی اتفاق می افتد [۳۸-۴۰]. مقادیر q_e و k_1 بر اساس رابطه ۷ و مقادیر q_e و k از رابطه ۸ محاسبه و ضریب همبستگی نیز در جداول منظور شده است.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2/303} t \quad (7)$$

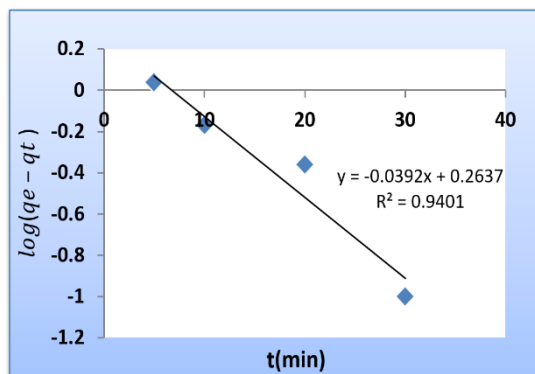
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (8)$$

با استفاده از ضریب همبستگی می توان نوع معادله سینیتیکی شبه-مرتبه اول یا شبه مرتبه دوم را تعیین نموده و سپس مقادیر ثابت سرعت واکنش ها را محاسبه نمود. داده های بدست آمده برای نانوجاذب $S/g-C_3N_4$ در غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر و مقدار نانوجاذب ۰/۰۵ گرم می باشد و بر اساس نتایج کسب شده، ضریب همبستگی و تطبیق داده ها، فرآیند جذب سطحی کادمیوم، از مدل سینیتیک جذب شبه مرتبه دوم پیروی می کند.

۱-۱۱-۳- مدل سینیتیک شبه مرتبه اول

شکل ۱۲ و ۱۳ دو نمودار $\log(q_e - q_t)$ بر حسب t را برای غلظت های ۵ و ۲۰ میلی گرم بر لیتر نشان می دهد که بیانگر معادله سینیتیکی شبه مرتبه اول (معادله ۷) می باشد.

با استفاده از شیب نمودار پارامتر k_1 در هر دو نمودار محاسبه و سایر پارامترها نیز در جدول ۹ و ۱۰ ثبت گردیده است. همانطور که ذکر شد با استفاده از معادله شبه مرتبه دوم نتایج بهتری حاصل شده است.



شکل ۱۲. نمودار خطی سینیتیک شبه مرتبه اول کادمیوم با غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر

ثابت‌های سرعت محاسبه می‌گردد. پارامترهای محاسبه شده در جدول ۱۱ و ۱۲ نشان داده شده‌اند.

جدول ۱۱. پارامترهای سینیتیک شبه مرتبه دوم و ضریب هم‌بستگی برای جذب یون فلز کادمیوم در غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر

پارامتر	مقدار
$q_{e(cal)} (mg\ g^{-1})$	۲/۶۱
$q_{e(exp)} (mg\ g^{-1})$	۲/۳۰
(ثابت سرعت جذب شبه مرتبه دوم)	۰/۰۶۰
$k_2 (g/mg.min)$	
R^2	۰/۹۹۶۴

جدول ۱۲. پارامترهای سینیتیک شبه مرتبه دوم و ضریب هم‌بستگی برای جذب یون فلز کادمیوم در غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر

پارامتر	مقدار
$q_{e(cal)} (mg\ g^{-1})$	۱۶/۷۵
$q_{e(exp)} (mg\ g^{-1})$	۱۴/۱۰
(ثابت سرعت جذب شبه مرتبه دوم)	۰/۰۰۶۴
$k_2 (g/mg.min)$	
R^2	۰/۹۹۲۴

بدلیل دارا بودن ضریب هم‌بستگی بسیار نزدیک به ۱ و نیز تطابق بهتر Q ‌های تجربی و محاسبه شده، معادله سینیتیکی شبه مرتبه دوم به عنوان معادله بهتر در تطبیق داده‌ها برای نانوجاذب $S/g-C_3N_4$ در حذف یون فلز کادمیوم در نظر گرفته می‌شود.

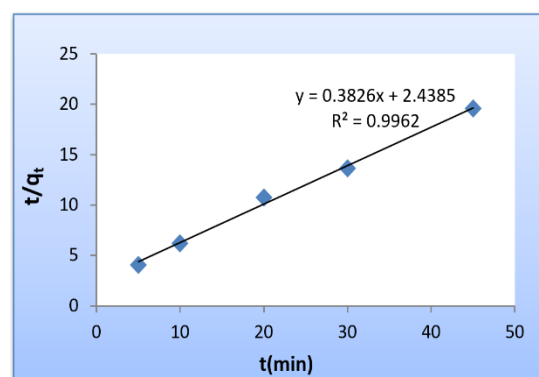
۳-۱۲- ترمودینامیک جذب

به منظور بررسی اثر دما بر جذب یون‌های کادمیوم توسط نانوجاذب $S/g-C_3N_4$ پارامترهای ترمودینامیکی از قبیل تغییرات انرژی آزاد گیبس استاندارد (ΔG°)، تغییرات آنتالپی استاندارد (ΔH°) و تغییرات آنتروپی استاندارد (ΔS°) بررسی گردید.

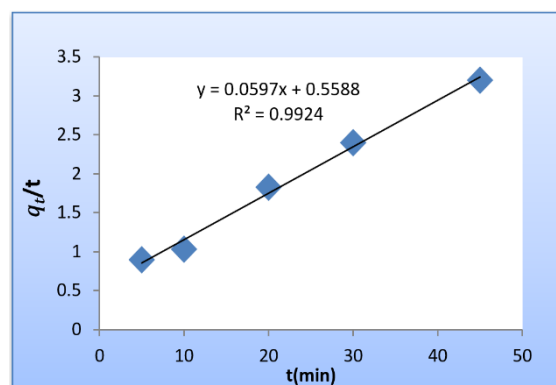
با رسم منحنی $\ln K_d$ بر حسب $1/T$ (در بازه دمایی ۲۰-۴۵ درجه سانتی‌گراد) می‌توان مقادیر ΔH° و ΔS° را به ترتیب از شیب و عرض از مبدا منحنی بدست آورد. نتایج حاصل در جدول ۱۳ نشان داده شده است.

۲-۱۱-۳- مدل سینیتیک شبه مرتبه دوم

نمودارهای این معادلات بر اساس q_t/t در برابر t رسم و در شکل ۱۴ و ۱۵ نشان داده شده‌است. پارامترهای k از طریق نمودار محاسبه و در جدول ۱۱ و ۱۲ ثبت شده‌است. از آنجا که واکنش‌های شیمیایی نظیر نیروی کووالان شامل تغییر یا به اشتراک‌گذاری الکترون‌ها بین نانوجاذب و جذب شونده مرحله تعیین کننده سرعت را مشخص می‌کند و نیز بر اساس نتایج بدست آمده جذب کادمیوم تطابق بهتر و بیشتری با سینیتیک شبه مرتبه دوم دارد، زیرا مقادیر بدست آمده از q_{cal} با q_{exp} نزدیکی بیشتری داشته و نیز ضریب هم‌بستگی بسیار نزدیک به ۱ بدست آمده است.



شکل ۱۴. سینیتیک شبه مرتبه دوم برای جذب یون فلز کادمیوم در غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر



شکل ۱۵. سینیتیک شبه مرتبه دوم برای جذب یون فلز کادمیوم در غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر

ضریب هم‌بستگی با تقریب بسیار خوبی به ۱ نزدیک است پس معادله ای که با داده‌های بدست آمده از آزمایش نانوجاذب با یون-فلز کادمیوم تناسب بهتری دارد، معادله سینیتیک شبه مرتبه دوم (معادله ۸) می‌باشد. با استفاده از شیب نمودار مقدار q_e در هر دو نمودار محاسبه و سپس با جایگذاری در پاسخ عرض از مبدا مقدار

جدول ۱۳. پارامترهای ترمودینامیکی جذب یون کادمیوم بر سطح نانوجاذب S/g-C₃N₄

آنالیت	C ₀ (mg L ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° , 298.15K (kJ mol ⁻¹)	ΔG° (318.15) (kJ mol ⁻¹)
Cd ²⁺	۵۰	۹/۸۷	۴۷/۵	-۴/۲۹	-۵/۲۴

همانطور که ملاحظه می‌شود مقادیر ΔH° مثبت بوده و نشان دهنده این است که فرآیند جذب یون‌های کادمیوم بر سطح نانوجاذب گرماگیر می‌باشد. همچنین با توجه به اینکه مقادیر ΔG° در دماهای مورد بررسی منفی می‌باشند می‌توان نتیجه‌گیری نمود که فرآیند جذب یون‌های کادمیوم بر سطح نانوجاذب فرآیندی خودبخودی بوده و دماهای بالاتر مطلوب‌تر می‌باشند. این فرآیند را می‌توان با توجه به دو مکانیسم توجیه نمود که عبارتند از:

۱- با افزایش دما مقدار ΔS° افزایش پیدا می‌نماید که در نتیجه آن ΔG° به سمت مقادیر منفی‌تر میل پیدا می‌کند.

۲- افزایش فعالیت یون آبپوشی شده در نتیجه شکسته شدن لایه آبپوشی احاطه شده در اطراف آن در دماهای بالاتر که شرایط جذب آنرا بر سطح نانوجاذب را فراهم می‌آورد.

۴- نتیجه‌گیری

توسعه صنایع در چند دهه اخیر با شتاب زیادی روبه رو بوده‌است و به دنبال فرآیندهای صنعتی و نیز دفع پسماندهای شیمیایی، آلاینده‌های صنعتی نظیر یون فلزات سنگین وارد محیط زیست و سپس بدن جانواران و انسان‌ها می‌گردد. حضور یون فلزات در بدن انسان‌ها با دخالت در واکنش‌های حیاتی منجر به بروز مسمومیت‌ها و مشکلات زیستی مختلف می‌گردد. یون فلز کادمیم نیز به دلیل اینکه در ساختار بدن نقشی نداشته با دخالت در ساز و کار واکنش-های مختلف سبب اختلالات پوستی و گوارشی و حتی انواع سرطان‌ها می‌شود. روش‌های مختلفی برای حذف این یون فلزات از محیط زیست وجود دارد؛ و روش جذب سطحی در این میان به دلیل سادگی، حجم کم، ارزان بودن به شدت مورد استقبال قرار گرفته است، لذا توسعه نانوجاذب‌های نوین در فرآیند مقرون به صرفه جذب سطحی بسیار حائز اهمیت است. در پژوهش حاضر از

نانوجاذب S/g-C₃N₄ برای حذف یون فلز کادمیوم استفاده گردیده است. نانوصفات S/g-C₃N₄ با گرم کردن ملامین و تیواوره تهیه شدند و شیوه‌های مختلف مشخصه‌یابی شامل الگوی پراش اشعه‌ی ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدان (FESEM)، آنالیز طیف تفرق پرتوی ایکس (EDX) و تکنیک BET سنتز نانوجاذب را تایید نموده و مساحت سطح بسیار بالای (۷۱۰/۶۵ مترمربع بر گرم) را برای آن گزارش نموده‌اند. نانوجاذب S/g-C₃N₄ نتایج خوبی را در افزایش ظرفیت جذب و درصد حذف کادمیوم در پارامترهای تعیین شده، نشان می‌دهد. تاثیر چهار پارامتر pH، مقدار نانوجاذب، زمان و غلظت‌های اولیه بر افزایش ظرفیت جذب و درصد حذف بررسی گردید. پس از انجام آزمایش‌ها پارامترهای بهینه شامل pH برابر با ۵، مقدار نانوجاذب ۰/۰۵ گرم، زمان ۴۵ دقیقه و غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر مشخص گردیدند.

سپس داده‌های مربوط به ایزوترم‌ها برای دو ایزوترم لانگمویر و فرنرلیچ مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت که با توجه به ضریب همبستگی بسیار نزدیک به ۱، مدل ایزوترم لانگمویر، برازش بهتری با داده‌ها نشان می‌دهد؛ لذا جذب به صورت تک لایه انجام می‌گردد. سینتیک فرآیند جذب نیز با دو معادله شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم بررسی گردید و معادله شبه مرتبه دوم به دلیل تناسب بهتر با داده‌های حاصل شده به عنوان معادله سینتیک فرآیند تعیین گردید. به منظور بررسی اثر دما بر جذب یون‌های کادمیوم توسط نانوجاذب S/g-C₃N₄ پارامترهای ترمودینامیکی از قبیل تغییرات انرژی آزاد گیبس استاندارد (ΔG°)، تغییرات آنتالپی استاندارد (ΔH°) و تغییرات آنتروپی استاندارد (ΔS°) استفاده گردید. نتایج حاصل شده نشان می‌دهد که فرآیند جذب یون‌های کادمیوم بر سطح نانوجاذب فرآیندی خودبخودی بوده و دماهای بالاتر مطلوب‌تر می‌باشد.

- تعارض منافع

نویسندگان متعهد می‌شوند که نتایج و یافته‌های حاصل از پژوهش حاضر پیش از این به نشریه دیگری ارسال یا منتشر نشده و هم‌زمان نیز در فرآیند بررسی هیچ مجله دیگری قرار ندارد. همچنین، نویسندگان اعلام می‌دارند که در ارتباط با این پژوهش و ارائه مقاله، هیچ‌گونه منفعت تجاری یا تعارض منافع مالی وجود نداشته و در قبال انجام پژوهش و ارائه این اثر، هیچ‌گونه وجه یا منفعت مالی دریافت نکرده‌اند.



- [7] M.d.M. Cerrillo-Gonzalez, M. Villen-Guzman, J.M. Rodriguez-Maroto, J.M. Paz-Garcia, Metal recovery from wastewater using electrodialysis separation, *Metals*, 2023; 14; 38. <https://doi.org/10.3390/met14010038>
- [8] R. Ben Dassi, B. Chamam, Nanomaterial-enhanced membranes for advanced water and wastewater treatment: a comprehensive review, *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2025; 1-35. <https://doi.org/10.1007/s11157-025-09723-9>
- [9] M.C. Benalia, L. Youcef, M.G. Bouaziz, S. Achour, H. Menasra, Removal of heavy metals from industrial wastewater by chemical precipitation: mechanisms and sludge characterization, *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2022; 47; 5587-5599. <https://doi.org/10.1007/s13369-021-05525-7>
- [10] M.S. Onyango, H. Matsuda, Fluoride removal from water using adsorption technique, *Advances in fluorine science*, 2006; 2; 1-48. [https://doi.org/10.1016/S1872-0358\(06\)02001-X](https://doi.org/10.1016/S1872-0358(06)02001-X)
- [11] N.R. Azeez, S.S. Salih, M. Kadhom, H.N. Mohammed, T.K. Ghosh, Enhanced termination of zinc and cadmium ions from wastewater employing plain and chitosan-modified mxenes: Synthesis, characterization, and adsorption performance, *Green Chemical Engineering*, 2024; 5; 339-347. <https://doi.org/10.1016/j.gce.2023.08.003>
- [12] F.E. Peer, N. Bahramifar, H. Younesi, Removal of Cd (II), Pb (II) and Cu (II) ions from aqueous solution by polyamidoamine dendrimer grafted magnetic graphene oxide nanosheets, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018; 87; 225-240. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.03.039>
- [13] K. Wu, Y. Wu, B. Wang, Y. Liu, W. Xu, A. Wang, Y. Niu, Adsorption behavior and mechanism for Pb (II) and Cd (II) by silica anchored salicylaldehyde modified polyamidoamine dendrimers, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2022; 139; 104525. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2022.104525>

– تشکر و قدردانی

نویسندگان از حمایت مالی دانشگاه نیشابور در به سرانجام رساندن این پروژه قدردانی می کنند.

مراجع

- [1] Z. Raji, A. Karim, A. Karam, S. Khalloufi, Adsorption of heavy metals: mechanisms, kinetics, and applications of various adsorbents in wastewater remediation—a review, *Waste, MDPI*, 2023, pp. 775-805. <https://doi.org/10.3390/waste1030046>
- [2] L. Mahdaviyan, Adsorption of nickel and cadmium ions from aqueous solution using tetrahydrofuran-modified nanofullerene, *Donya-ye Nano* 2017; 13; 39–43 (in persian). <https://doi.org/20.1001.1.24765945.1396.13.4.9.6.5>
- [3] C.I. Covaliu-Mierlă, O. Păunescu, H. Iovu, Recent advances in membranes used for nanofiltration to remove heavy metals from wastewater: a review, *Membranes*, 2023; 13; 643. <https://doi.org/10.3390/membranes13070643>
- [4] S. Benalla, F. Addar, M. Tahaikt, A. Elmidiaoui, M. Taky, Heavy metals removal by ion-exchange resin: experimentation and optimization by custom designs, *Desalination and water treatment*, 2022; 262; 347-358. <https://doi.org/10.5004/dwt.2022.28607>
- [5] M. Yadav, G. Singh, R.N. Jadeja, Physical and Chemical Methods for Heavy Metal Removal, *Pollutants and Water Management* 2021, pp. 377-397. <https://doi.org/10.1002/9781119693635.ch15>
- [6] H.I. Maarof, W.M.A.W. Daud, M.K. Aroua, Recent trends in removal and recovery of heavy metals from wastewater by electrochemical technologies, *Reviews in Chemical Engineering*, 2017; 33; 359-386. <https://doi.org/10.1515/revce-2016-0021>

ions by various low-cost adsorbents: a review, International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2022; 102; 342-379. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1722811>

[22] Z.H. Momin, G.K.R. Angaru, L.P. Lingamdinne, J.R. Koduru, Y.-Y. Chang, Highly efficient cd (II) removal from groundwater utilizing layered mixed metal oxides-graphitic carbon nitride composite with improved cycling stability, Journal of Water Process Engineering, 2023; 56; 104276.

<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.104276>

[23] A. Seifpour, K. Ghanemi, A. Larki, Sulfur-doped boron carbon nitride nanosheets: A high-performance adsorbent for simultaneous preconcentration of heavy metal ions in water and wastewater, Microchemical Journal, 2025; 115953.

<https://doi.org/10.1016/j.microc.2025.115953>

[24] D. Li, C. Wen, J. Huang, J. Zhong, P. Chen, H. Liu, Z. Wang, Y. Liu, W. Lv, G. Liu, High-efficiency ultrathin porous phosphorus-doped graphitic carbon nitride nanosheet photocatalyst for energy production and environmental remediation, Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2022; 307; 121099.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121099>

[25] A. Niaz, H.E.H. Ahmed, M.B. Arain, M. Soylak, Selective and sensitive anodic stripping voltammetric determination of Hg^{2+} , Cu^{2+} , and Pb^{2+} in food and water samples using a sulfur-doped graphitic carbon nitride-carbon dots

nanocomposite modified screen-printed carbon electrode, Microchimica Acta, 2025;

192; 1-15. <https://doi.org/10.1007/s00604-025-07520-3>

[26] X. Li, J. Xing, C. Zhang, B. Han, Y. Zhang, T. Wen, R. Leng, Z. Jiang, Y. Ai, X. Wang,

Adsorption of lead on sulfur-doped graphitic carbon nitride nanosheets: experimental and theoretical calculation study, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018; 6; 10606-

[14] Jalali, M., Zarnegar, Z., "Nanotechnology: A Progress in Water Treatment Systems," Donya-ye Nano, 2014; 10; 5-6 (in persian). <https://doi.org/20.1001.1.24765945.1393.10.37.1.5>

[15] F. Faridbod, A.L. Sanati, Graphene Quantum Dots in Electrochemical Sensors/Biosensors, Current Analytical Chemistry, 2019; 15; 103-123. <https://doi.org/10.2174/1573411014666180319145506>

[16] S. Velusamy, A. Roy, S. Sundaram, T. Kumar Mallick, A review on heavy metal ions and containing dyes removal through graphene oxide-based adsorption strategies for textile wastewater treatment, The Chemical Record, 2021; 21; 1570-1610.

<https://doi.org/10.1007/s11157-025-09723-9>

[17] T.O. Ajiboye, O.A. Oyewo, D.C. Onwudiwe, Conventional and current methods of toxic metals removal from water using g-C₃N₄-based materials, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2021; 31; 1419-1442.

<https://doi.org/10.1007/s10904-020-01803-3>

[18] Y.S. Al-Faiyz, M. Gouda, Multi-walled carbon nanotubes functionalized with hydroxamic acid derivatives for the removal of lead from wastewater: kinetics, isotherm, and thermodynamic studies, Polymers, 2022; 14; 3870. <https://doi.org/10.3390/polym14183870>

[19] A. Nastasović, B. Marković, L. Suručić, A. Onjia, Methacrylate-based polymeric sorbents for recovery of metals from aqueous solutions,

Metals, 2022; 12; 814.

<https://doi.org/10.3390/met12050814>

[20] W. Yuan, J. Cheng, H. Huang, S. Xiong, J. Gao, J. Zhang, S. Feng, Optimization of

cadmium biosorption by Shewanella putrefaciens using a Box-Behnken design, Ecotoxicology and environmental safety, 2019; 175; 138-147.

<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.03.057>

[21] R. Chakraborty, A. Asthana, A.K. Singh, B. Jain, A.B.H. Susan, Adsorption of heavy metal



- Pollution Research, 2019; 26; 30941–30953.
<https://doi.org/10.1007/s11356-019-06274-9>
- [34] L. Ge, C. Han, X. Xiao, L. Guo, Y. Li, Enhanced visible light photocatalytic hydrogen evolution of sulfur-doped polymeric g-C₃N₄ photocatalysts, Materials Research Bulletin, 2013; 48; 3919-3925.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.06.002>
- [35] S.M. Abu-Sari, B.C. Ang, W.M.A.W. Daud, M.F.A. Patah, Visible-light-driven photocatalytic hydrogen production on defective, sulfur self-doped g-C₃N₄ nanofiber fabricate via electrospinning method, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023; 11; 109318.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109318>
- [36] P. Ding, K.-L. Huang, G.-Y. Li, W.-W. Zeng, Mechanisms and kinetics of chelating reaction between novel chitosan derivatives and Zn (II), Journal of hazardous materials, 2007; 146; 58-64.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.11.061>
- [37] A.F. Pérez-Torres, D.F. Hernández-Barreto, V. Bernal, L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján, E.A. da Silva, M.d.C.M. Alves, J. Morais, Y. Hernandez, M.T. Cortés, Sulfur-doped g-C₃N₄ heterojunctions for efficient visible light degradation of methylene blue, ACS omega, 2023; 8; 47821-47834.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.3c06320>
- [38] K. Low, C. Lee, S. Liew, Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by spent grain, Process Biochemistry, 2000; 36; 59-64. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(00\)00177-1](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(00)00177-1)
- [39] J.R. Rangel-Mendez, R. Monroy-Zepeda, E. Leyva-Ramos, P.E. Diaz-Flores, K. Shirai, Chitosan selectivity for removing cadmium (II), copper (II), and lead (II) from aqueous phase: pH and organic matter effect, Journal of hazardous materials, 2009; 162; 503-511.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.073>
- [40] R. Ma, X. Xu, Y. Zhang, D. Zhang, G. Xiang, Y. Chen, J. Qian, S. Yi, Synergistic effects of adsorption and chemical reduction towards the effective Cr (VI) removal in the presence of the sulfur-doped biochar material, Environmental Science and Pollution Research, 2016; 23; 10615.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b01934>
- [27] R.C. Dante, P. Martín-Ramos, A. Correa-Guimaraes, J. Martín-Gil, Synthesis of graphitic carbon nitride by reaction of melamine and uric acid, Materials Chemistry and Physics, 2011; 130; 1094-1102.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.08.041>
- [28] M. Karimi-Nazarabad, E.K. Goharshadi, Highly efficient photocatalytic and photoelectrocatalytic activity of solar light driven WO₃/g-C₃N₄ nanocomposite, Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017; 160; 484-493.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.11.005>
- [29] C. Xu, Q. Han, Y. Zhao, L. Wang, Y. Li, L. Qu, Sulfur-doped graphitic carbon nitride decorated with graphene quantum dots for an efficient metal-free electrocatalyst, Journal of Materials Chemistry A, 2015; 3; 1841-1846.
<https://doi.org/10.1039/C4TA06149G>
- [30] P. Chamorro-Posada, R.C. Dante, J. Vázquez-Cabo, D.G. Dante, P. Martín-Ramos, Ó. Rubinos-López, F.M. Sánchez-Arévalo, From urea to melamine cyanurate: study of a class of thermal condensation routes for the preparation of graphitic carbon nitride, Journal of Solid State Chemistry, 2022; 310; 123071.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123071>
- [31] X. Bai, L. Wang, R. Zong, Y. Zhu, Photocatalytic Activity Enhanced via g-C₃N₄ Nanoplates to Nanorods, The Journal of Physical Chemistry C, 2013; 117; 9952-9961.
<https://doi.org/10.1021/jp402062d>
- [32] Y. Tian, J. Zhang, W. Wang, J. Liu, X. Zheng, J. Li, X. Guan, Facile assembly and excellent elimination behavior of porous BiOBr-g-C₃N₄ heterojunctions for organic pollutants, Environmental Research, 2022; 209; 112889.
<https://doi.org/10.1002/tcr.202000153>
- [33] H. Azizi-Toupkanloo, M. Karimi-Nazarabad, M. Shakeri, M. Eftekhari, Photocatalytic mineralization of hard-degradable morphine by visible light-driven Ag@g-C₃N₄ nanostructures, Environmental Science and



2024; 31; 8538-8551.

<https://doi.org/10.1007/s11356-023-31654-7>



Removal of the heavy metal cadmium (Cd) from aqueous solution by sulfur-doped graphitic carbon nitride nanosheets: a study of adsorption mechanism, kinetics, and thermodynamics

Fatemeh Azizabadi¹, Hossein Azizi-Toupkanloo*¹, Mohammad Eftekhari¹, Mahdi Karimi-Nazarabad*²

¹Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Neyshabur, Neyshabur, Iran

²Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Gonabad, Gonabad, Iran

Abstract

Among environmental pollutants, cadmium is considered a highly dangerous metal ion due to its high toxicity to humans and the environment, and its removal from contaminated water is crucial. In this research, sulfur-doped graphitic carbon nitride (S/g-C₃N₄) nanosorbent with a very high adsorption capacity (710.65 m²/g) was employed for the removal of cadmium metal ions. Various characterization methods, including X-ray diffraction (XRD), field-emission scanning electron microscopy (FESEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), and BET analysis, were used to characterize the S/g-C₃N₄ nanosheets. The highest removal percentage (39%) was obtained at pH = 5, with an adsorbent amount of 0.5 grams per liter of solution and an initial concentration of 10 mg/L. Optimal parameters included a stirring time of 45 minutes and an initial concentration of 10 mg/L. Isotherm studies revealed that the Langmuir isotherm showed better agreement with the data, indicating monolayer adsorption. Also, Kinetic studies demonstrated that the pseudo-second-order kinetic equation better matched the experimental data. To investigate the effect of temperature on cadmium ion adsorption, thermodynamic parameters such as standard Gibbs free energy change (ΔG°), standard enthalpy change (ΔH°), and standard entropy change (ΔS°) were evaluated. The positive ΔH° values indicated that the adsorption process of cadmium ions on the adsorbent surface is endothermic. Furthermore, the negative ΔG° values at all studied temperatures suggest that the adsorption process is spontaneous, and higher temperatures are more favorable.

Keywords: "S/g-C₃N₄", "cadmium", "isotherm", "kinetics", "nanosorbent", "thermodynamics"

Corresponding Authors. Email: h.azizi@neyshabur.ac.ir, m.karimi@gonabad.ac.ir

Received: 2026-04-10

Revised: 2026-06-17

Accepted: 2026-08-24