

حذف کادمیوم از محلول‌های آبی با استفاده از نانوذرات مگنتیت اصلاح شده

مهدی بهرامی^۱، سعید برومندنسب^۲، حیدرعلی کشکولی^۳، احمد فرخیان فیروزی^۴، علی اکبر بابایی^۵

پذیرش: ۹۱/۱۱/۰۴

دریافت: ۹۱/۰۷/۱۰

چکیده

زمینه و هدف: در میان فلزات سنگین کادمیوم به دلیل تحرک زیاد و سمیت آن، به لحاظ بهداشتی و زیست‌محیطی اهمیت زیادی دارد. هدف از این پژوهش سنتز نانوذرات مگنتیت (Fe_3O_4) اصلاح شده با سدیم دودسیل سولفات (*SDS*) و ارزیابی عملکرد آن در حذف کادمیوم از محلول‌های آبی بوده است.

روش بررسی: نانوذرات مگنتیت اصلاح شده سنتز گردید و تأثیر پارامترهای *pH* و زمان تماس بر کارایی حذف کادمیوم در سیستم ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. سپس ضرایب سینتیک ها و ایزوترم‌های جذب در شرایط *pH* بهینه و زمان تعادل جذب محاسبه گردید. برای تعیین ویژگی‌های نانوذرات مگنتیت اصلاح شده تولیدی از میکروسکوپ الکترونی روبشی (*SEM*)، دستگاه پراش نگار اشعه *X* (*XRD*) و طیف‌سنج مادون قرمز (*FTIR*) استفاده شد.

یافته‌ها: تصویربرداری از نانوذرات تولیدی با میکروسکوپ الکترونی نشان داد که قطر این ذرات $40-60\text{ nm}$ است. نتایج نشان داد که در سیستم ناپیوسته با 50 mL محلول کادمیوم با غلظت 10 mg/L و مقدار 0.1 g جاذب، حداکثر جذب کادمیوم در مدت زمان 12 h در $\text{pH} = 6$ اتفاق می‌افتد. همچنین بر اساس نتایج آزمایش سینتیک، زمان تعادل برابر 30 min به دست آمد. فرایند جذب از مدل سینتیک مرتبه دوم هو تبعیت کرده و داده‌های جذب با ایزوترم فروندلیچ مطابقت بیشتری داشت. حداکثر ظرفیت جذب نانوذرات مگنتیت اصلاح شده برای کادمیوم 9.604 mg/g به دست آمد.

نتیجه‌گیری: نتایج این مطالعه نشان داد که نانوذرات مگنتیت اصلاح شده می‌تواند به عنوان جاذبی مؤثر جهت حذف کادمیوم از منابع آب آلوده به کار رود.

واژگان کلیدی: نانوذرات، مگنتیت، سینتیک، ایزوترم، کادمیوم.

۱- دانشجوی دکتری آبیاری و زهکشی دانشکده مهندسی علوم آب دانشگاه شهید چمران

۲- استاد گروه آبیاری و زهکشی دانشکده مهندسی علوم آب دانشگاه شهید چمران اهواز

۳- استاد گروه آبیاری، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات خوزستان

۴- (نویسنده مسئول): استادیار گروه خاکشناسی دانشکده کشاورزی دانشگاه شهید چمران اهواز a.Farrokhian@scu.ac.ir

۵- عضو مرکز تحقیقات فن آوری‌های زیست محیطی و استادیار گروه بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز

مقدمه

وجود منابع آب سالم و قابل اعتماد بدون آلاینده های سمی و خطرناک، نیاز اولیه و ضروری برای داشتن جامعه ای سالم و پایدار است. از جمله منابع آلاینده آب، فلزات سنگین هستند که از طریق تخلیه پساب های صنعتی، مصرف سوخت، تخلیه فاضلاب های شهری، مصرف لجن حاصل از تصفیه فاضلاب و غیره به زیست بوم وارد می شوند و از آن جهت که قابلیت تفکیک به ترکیبات با درجه سمیت کمتر را ندارند و در محیط تجمع می یابند، بسیار خطرناک هستند. میزان سمیت فلزات در شرایط مختلف متفاوت است و تابع عواملی چون غلظت، شرایط محیطی، زمان تماس و سایر عوامل فیزیکی و شیمیایی و بیولوژیکی است (۱). کادمیوم از جمله فلزات سنگینی است که از منابع گوناگون به زیست بوم، پیکره گیاه و نهایتاً به زنجیره غذایی انسان ها و حیوانات راه می یابد و خسارت هایی جدی به بار می آورد.

از مهم ترین روش هایی که برای حذف و جداسازی یون های فلزات سنگین از محلول های آبی استفاده می شوند می توان به رسوبدهی شیمیایی، تعویض یونی، اسمز معکوس، فرایندهای غشایی، تبخیر، استخراج با حلال و جذب اشاره کرد (۲).

جذب سطحی فلزات به وسیله نانوذرات یک فن آوری سازگار با محیط زیست است که طی سالیان اخیر به عنوان عامل مؤثری برای از بین بردن آلودگی های آلی و یون های فلزات سنگین از آب و فاضلاب مورد بررسی قرار گرفته است (۳). از دلایل کاربرد وسیع نانوذرات در جذب سطحی می توان به سطح ویژه بالا، مکان های فعال بیشتر، راندمان جذب بالا، واکنش پذیری زیاد و توانایی نانوذرات در پراکنده شدن در محلول آبی اشاره کرد. ماده نانو معمولاً واکنش پذیری و توانایی جذب بالاتری را نسبت به اندازه معمولی همان ماده نشان می دهد. نسبت سطح به جرم بالای نانوذرات به شدت ظرفیت های جذب مواد جاذب را افزایش می دهد. علاوه بر داشتن سطح ویژه زیاد، نانوذرات یک خاصیت منحصر به فرد جذب نیز به دلیل توزیع متفاوت سطح واکنش پذیر و نامنظمی مناطق سطحی دارند.

در بین این نانوذرات، نانوذرات آهن به دلیل فراوانی، ارزانی، غیر سمی بودن، واکنش سریع و توانایی و بازده بالا در تجزیه آلاینده ها و همچنین حذف فلزات سنگین از آب های آلوده

بیشتر مورد توجه بوده است (۴ و ۵). فاکتورهای اصلی تاثیرگذار در جذب سطحی شامل تلاطم، اسیدیته، درجه حرارت، اندازه ذرات (سطح ویژه)، ویژگی های ساختاری جاذب، مقدار جاذب، غلظت اولیه یون فلزی، زمان تماس و حضور یون های رقیب است (۶ و ۷). در این خصوص می توان به طور مشخص به مطالعات Moradi (۸) اشاره کرد که در حذف فلزات سنگین مس و سرب از محلول های آبی از نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن به عنوان جاذب استفاده کرد و اثر بهینه پارامترهای زمان تماس و pH را بر فرایند جذب مورد بررسی قرار داد. نتایج نشان داد که بالاترین راندمان جذب در دمای ۲۵ °C، زمان ۱۰ min و pH=۵ برای مس و pH=۶/۵ برای سرب به دست آمد. هر دو فلز مورد مطالعه از معادله سینتیک جذب هو پیروی کرد. داده های تجربی تعادلی جذب نیز برای هر دو فلز تطبیق خوبی با ایزوترم لانگمیر داشت و ماکزیمم جذب برای مس و سرب به ترتیب ۱۱/۰۶ و ۹/۵ mg/g به دست آمد.

Chang و همکارش (۹) نانوذرات Fe_3O_4 متصل به کیتوزان را برای جذب یون های مس در محلول های آبی به کار بردند. نتایج آزمایش نشان داد که جذب مس به نانوذرات از معادله لانگمیر پیروی می کند، بیشترین ظرفیت جذب ۲۱/۵ mg/g و ثابت تعادل جذب لانگمیر برابر $1-165/0$ بود، همچنین ظرفیت جذب به طور معنی داری با افزایش pH در محدوده ۲ تا ۵ افزایش یافت.

Chen و همکارش (۱۰) سینتیک حذف مس را با استفاده از نانوذرات هماتیت و گوتیت مورد بررسی قرار دادند. بیشترین ظرفیت جذب مس برای نانوذرات هماتیت و گوتیت به ترتیب ۸۴/۴۶ و ۱۴۹/۲۵ mg/g به دست آمد. داده های آزمایش با ضریب همبستگی بالایی با معادله سینتیک مرتبه اول تطابق داشت و مدل ایزوترم فروندلیچ برازشی بهتر بر داده های آزمایش داشت.

Boparai و همکاران (۱۱) سینتیک جذب کادمیوم را از محلول های آبی با استفاده از نانوذرات آهن صفر بررسی کردند. سینتیک جذب از مدل سینتیک مرتبه دوم پیروی نمود و ایزوترم لانگمیر نسبت به مدل فروندلیچ برازش بهتری بر داده های جذب تعادلی داشت. داده های تعادلی با معادله تمکین نیز به خوبی برازش یافت که مؤید جذب شیمیایی کادمیوم بر نانوذرات Fe^0 است.

۴۰ °C خشک شد. سپس ماده حاصله با آسیاب برقی کوبیده شد تا پودر نانوذرات مگنتیت اصلاح شده حاصل گردد. برای تعیین خصوصیات نانوذرات مگنتیت اصلاح شده تولیدی از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، دستگاه پراش نگار اشعه X (XRD) و طیف‌سنج مادون قرمز (FTIR) استفاده گردید.

آزمایش های جذب

در این پژوهش نانوذرات مگنتیت اصلاح شده به صورت روزانه سنتز و استفاده شد. تمام آزمایشهای جذب در سیستم ناپیوسته انجام گردید. برای ساخت محلول استاندارد کادمیوم از نترات کادمیوم (Cd(NO₃)₂·۴H₂O) استفاده گردید. آزمایش ها در دمای ۲۰±۲ °C و در ارلن ۲۵۰ mL به عنوان ظرف واکنش و با ۲ بار تکرار انجام شد. فاکتورهای pH محلول و زمان تماس و همچنین مدل های سینتیک و تعادلی جذب مورد بررسی قرار گرفت. برای تحلیل داده ها از نرم افزارهای Excel و Matlab استفاده شد.

تعیین pH بهینه

به منظور تعیین pH بهینه جذب برای جاذب نانوذرات مگنتیت اصلاح شده، ۶ عدد ارلن ۲۵۰ mL اسید شویی شده و پس از آن با آب مقطر شسته شد. مقدار ۰/۱ g از جاذب درون هر یک از ارلن ها ریخته شد و ۵۰ mL محلول کادمیوم با غلظت ۱۰ mg/L به آن اضافه گردید. با استفاده از HCl و NaOH رقیق، pH محلولهای موجود به ترتیب روی مقادیر ۳، ۴، ۵، ۶، ۷ و ۸ تنظیم شد. محلولها به مدت ۱۲ h و با سرعت ۱۲۰ rpm روی همزن گذاشته شدند. پس از آن ارلن ها روی آهنربای ۱/۶ T قرار گرفت تا نانوذرات واکنش کرده با کادمیوم، ته نشین شوند. سپس بخش رویی ظرف برداشته شد و ۵۰ mL نمونه با درجه رقت ۱ به ۱۰ تهیه گردید و غلظت باقیمانده یون فلز کادمیوم با استفاده از دستگاه جذب اتمی (مدل Vario۶ ساخت کشور آلمان) تعیین گردید. برای محاسبه بازده جذب مگنتیت اصلاح شده از رابطه (۱) و ظرفیت جذب آن از رابطه (۲) استفاده شد.

$$E_a = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q = \frac{C_0 - C_t}{m} V \quad (2)$$

نانوذرات مغناطیسی در اثر برهم کنش های مستقیم بین ذره ای مانند نیروی وان دروالس و برهم کنش مغناطیسی (Magnetic Interaction) تمایل به همآوری (Agglomeration) داشته و تشکیل ذرات میکرون یا بزرگتر را می دهند که باعث کاهش سطح ویژه و واکنش پذیری می شود (۱۲). بنابراین، نانوذرات مغناطیسی با یون های ترکیبات آلی پوشش داده شده و برای حذف یون های فلزی از محلول های آبی به کار برده می شوند (۱۵-۱۳).

در این پژوهش از نانوذرات مگنتیت (Fe₃O₄) اصلاح شده به عنوان جاذب در فرایند جذب سطحی کادمیوم استفاده شد. از مزایای این جاذب نسبت به جاذبه ای دیگر می توان به سطح ویژه بسیار بالا و سهولت جداسازی از فاز محلول با آهنربا اشاره کرد (۱۳). همچنین تأثیر فاکتورهای pH محلول کادمیوم و زمان تماس بر میزان حذف کادمیوم از محلول های آبی و مدل های سینتیک و تعادلی جذب مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش ها

سنتز نانوذرات مگنتیت اصلاح شده

روش به کار برده شده توسط Si و همکاران (۱۶) برای سنتز نانوذرات مگنتیت اصلاح شده تغییر داده و به کار برده شد. تفاوت پژوهش حاضر با مطالعه Si و همکاران (۱۶)، در پوشش مورد استفاده برای اصلاح نانوذرات است. ابتدا ۵۰ mL محلول کلرید آهن (g/L) (FeCl₃·۴H₂O) ۵ آهن در دمای محیط به صورت قطره قطره و در شرایط اختلاط آرام به محلول ۰/۶۲۵٪ (وزنی/ حجمی) سدیم دودسیل سولفات (NaC₁₇H₃₅SO₄) (SDS) افزوده شد. محلول حاصله به مدت ۳۰ min با سرعت ۸۰ rpm همزده شد تا تشکیل کمپلکس آهن - SDS تکمیل شود. سپس با افزودن قطره قطره هیدروکسید سدیم (NaOH) ۰/۵M، pH محلول بین ۱۱ تا ۱۲ تنظیم شد. پس از آن محلول به مدت ۱ h با سرعت ۱۲۰ rpm همزده شد. ماده جامد سیاه رنگ حاصله پس از چند بار شستشو با آب مقطر به مدت ۱۲ h در دمای ۴۰ °C خشک شد. ماده خشک شده در هاون کوبیده شده و به مدت ۱۵ min درون محلول هیدروکسید سدیم ۰/۱ M قرار گرفت. پس از چندین مرتبه شستشو با آب مقطر به مدت ۱۲h در دمای

محلول با روش قبلی اندازه گیری شد. برای بررسی ایزوترمهای جذب، معادلات ایزوترم لانگمیر (۲۰)، فروندلیچ (۲۱)، ریدلیچ-پترسون (۲۲) و لانگمیر-فروندلیچ (۲۳) که به ترتیب به صورت روابط ۷ تا ۱۰ نشان داده شده اند مورد استفاده قرار گرفت:

$$q = \frac{K_L q_m C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (۷)$$

$$q = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (۸)$$

$$q = \frac{a C_e}{(1 + b C_e^n)} \quad (۹)$$

$$q = \frac{b q_m C_e^{\frac{1}{n}}}{(1 + b C_e^{\frac{1}{n}})} \quad (۱۰)$$

که در مدل لانگمیر q_m حداکثر ظرفیت جذب تعادلی برای تکمیل یک لایه (mg/g) و K_L ثابت وابسته به انرژی جذب است که نشان دهنده انتالپی فرایند جذب است (۲۴) و به عنوان نمایه ای برای توصیف انرژی پیوندی جذب سطحی است (۲۵ و ۲۶). در مدل فروندلیچ K_F و n ضرایبی هستند که به ترتیب به ظرفیت جذب و شدت جذب جذب نسبت داده می شود (۲۷)، در مدل ریدلیچ-پترسون a و b ثابت های ایزوترم هستند و $(0 < n < 1)$ توان و شاخص درجه ناهمگنی ماده جاذب است. در مدل لانگمیر-فروندلیچ b ثابت تعادلی جذب و $1/n$ توان و شاخصی از ناهمگنی است به طوری که $1/n \ll 1$ نشان دهنده ناهمگنی سطح ماده جاذب است.

نحوه ارزیابی مدل ها

میزان انطباق داده های اندازه گیری شده و برآورد شده توسط مدل ها با استفاده از ضریب تبیین (R^2) و ریشه میانگین مربعات خطا (RMSE)، ارزیابی شد:

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (q_e - q_c)^2}{n}} \quad (۱۱)$$

که در آن q_e و q_c به ترتیب مقادیر اندازه گیری شده و برآورد شده توسط مدل و n تعداد اندازه گیری ها است. بهترین مدل، مدلی است که کمترین مقدار RMSE را داشته و به علاوه دارای R^2 نزدیک به یک باشد.

که در آن E_a بازده جذب، q مقدار یون جذب شده بر حسب mg/g و C_0 و C_t غلظت های اولیه و ثانویه یون فلز در محلول بر حسب g/L ، m جرم جاذب بر حسب g و V حجم محلول بر حسب L است.

آزمایش های سینتیک جذب

به منظور تعیین زمان تعادل جذب در ۸ ظرف مقدار $g/1$ جاذب ریخته و $50 mL$ محلول کادمیوم با غلظت $10 gm/L$ اضافه شد. pH محلول ها با توجه به نتایج به دست آمده از آزمایش های قبلی روی ۶ تنظیم گردید. محلول ها در مدت زمان های $2, 5, 10, 15, 30, 60, 90$ و 120 بر روی همزن با سرعت $120 rpm$ قرار گرفتند. سپس غلظت کادمیوم باقیمانده در محلول با روش قبلی اندازه گیری شد.

برای توصیف سینتیک جذب کادمیوم به نانوذرات مگنتیت اصلاح شده، مدل های سینتیک مرتبه اول لاگرگرن (۱۷)، مرتبه دوم هو (۱۸)، توانی (۱۹) و الوویچ (۱۹) که به ترتیب به صورت روابط ۳ تا ۶ نشان داده شده اند مورد استفاده قرار گرفت:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (۳)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (۴)$$

$$q_t = a t^b \quad (۵)$$

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(t) \quad (۶)$$

که در آن q_e مقدار ماده جذب شده در حالت تعادل (mg/g)، مقدار ماده جذب شده در زمان t (mg/g)، k_1 ضریب ثابت شدت جذب لاگرگرن سرعت جذب ($g mg^{-1} min^{-1}$)، a سرعت جذب اولیه ($g mg^{-1} min^{-1}$)، β ثابت واجذب (g/mg) و b ثابت های معادله است.

آزمایش های ایزوترم جذب

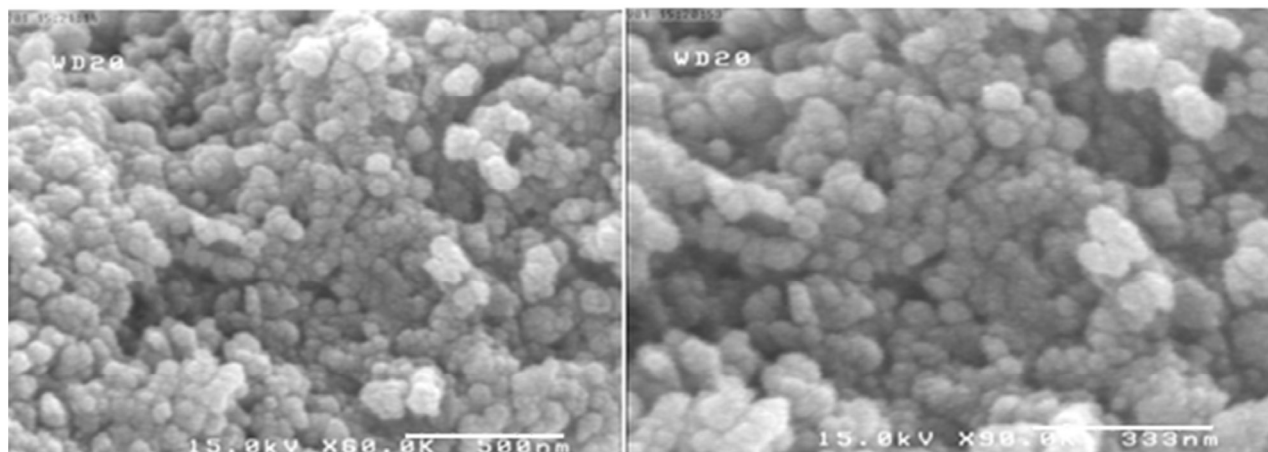
پنج مقدار مختلف از جاذب ($g/1$ ، $0/2$ ، $0/3$ ، $0/4$ و $0/5$) به $50 mL$ محلول کادمیوم با غلظت $10 mg/L$ اضافه شد و pH محلول ها روی ۶ تنظیم گردید. محلول ها به مدت $30 min$ (زمان تعادل بدست آمده از آزمایش سینتیک) بر روی همزن با $120 rpm$ قرار گرفتند. سپس غلظت کادمیوم باقیمانده در

یافته ها

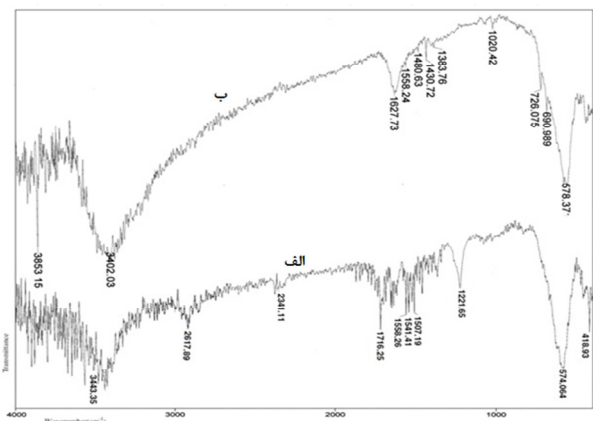
خصوصیات نانوذرات تولیدی

در شکل ۱ تصویر SEM نانوذرات سنتز شده نشان داده

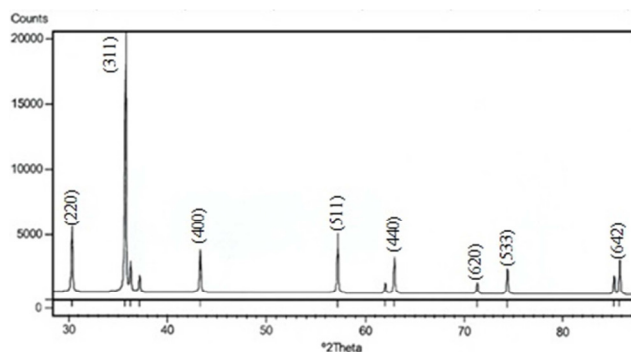
شده است. همچنین آنالیز XRD بر روی نمونه‌های تولیدی در شکل ۲ و طیف مادون قرمز نانوذرات مگنتیت خالص و مگنتیت با سطح اصلاح شده در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۱: تصاویر SEM از نانوذرات مگنتیت اصلاح شده



شکل ۳: طیف مادون قرمز (FTIR) نانوذرات مگنتیت خالص (الف) و مگنتیت با سطح اصلاح شده (ب)



شکل ۲: تصویر X-ray از نانوذرات سنتز شده

کادمیوم افزایش می‌یابد بطوری‌که در $\text{pH} = 6$ به ۸۹ درصد می‌رسد. سپس در pH های ۷ و ۸ بازده جذب کاهش می‌یابد. لذا در $\text{pH} = 6$ به عنوان pH بهینه انتخاب گردید.

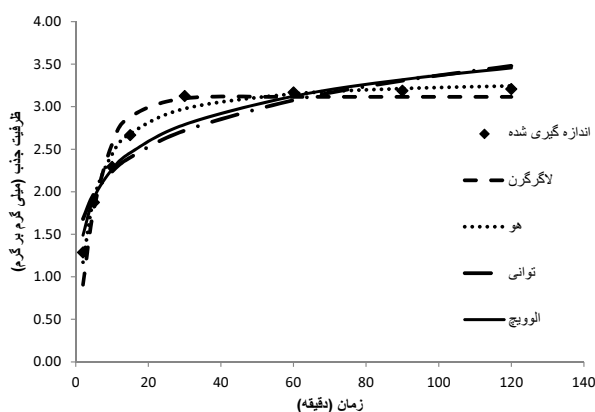
اثر pH

نتایج حاصل از تأثیر pH بر جذب یون کادمیوم در شکل ۴ نشان داده شده است. حداقل بازده جذب برابر با ۴۷ درصد و در $\text{pH} = 3$ اتفاق افتاده است. با افزایش pH بازده جذب

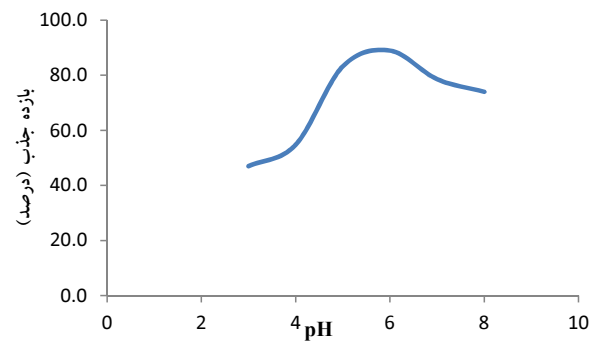
و RMSE برای هر یک از مدل ها بهترین مدل جذب برای داده های آزمایش به دست آمد.

جدول ۱: ضرایب مدل های سینتیک جذب

مقدار	پارامتر	مدل های سینتیک جذب
۳/۲۱۰	$q_{e,exp}(mg/g)$	مرتبه اول (لاگرگرن)
۰/۱۷۲	k_1	
۳/۱۱۵	$q_{e,cal}(mg/g)$	
۰/۹۲۱	R^2	
۰/۲۱۹	RMSE	
۰/۰۸۱	k_2	مرتبه دوم (هو)
۳/۳۴۵	$q_{e,cal}(mg/g)$	
۰/۹۸۳	R^2	
۰/۱۰۳	RMSE	
۱/۴۸۴	a	
۰/۱۷۸	b	توانی
۰/۸۶۳	R^2	
۰/۲۸۹	RMSE	
۵/۳۳۷	α	
۲/۰۸۲	β	
۰/۹۲۲	R^2	الوویچ
۰/۲۱۷	RMSE	



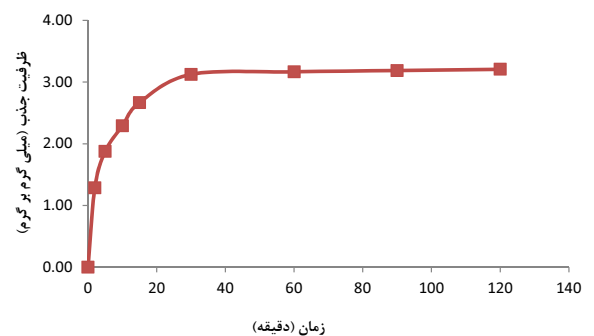
شکل ۶: برازش مدل های سینتیک بر داده های جذب کادمیوم به نانوذرات مگنتیت اصلاح شده



شکل ۴: تاثیر تغییرات pH محلول بر بازده جذب (مقدار جذب = ۰/۱ g، غلظت کادمیوم = ۱۰ mg/L و زمان تماس = ۱۲ h)

مطالعات سینتیک جذب

شکل ۵ تغییر ظرفیت جذب را با زمان نشان می دهد. همان گونه که در شکل مشاهده می شود، در زمان های اولیه سرعت جذب بسیار بالاست. به طوری که در ۲ min اول بیش از ۳۰ درصد و در ۱۵ min، ۶۴ درصد کادمیوم از محلول جدا گردید. نتایج نشان داد که با گذشت زمان، ظرفیت جذب افزایش اما شدت جذب کاهش یافت تا این که بعد از ۳۰ min زمان تماس، ظرفیت جذب به ۳/۱۳ mg/g رسید و پس از آن مقدار جذب تقریباً ثابت ماند. بنابراین زمان تعادل جذب ۳۰ min است.



شکل ۵: تاثیر تغییرات زمان تماس بر ظرفیت جذب (مقدار جذب = ۰/۱ g، غلظت کادمیوم = ۱۰ mg/L و pH = ۶)

برای برآورد پارامترهای مدل های سینتیک جذب، از نرم افزار Matlab و روش تحلیل رگرسیون غیرخطی استفاده شد، بدین منظور مدل های سینتیک مرتبه اول لاگرگرن، مرتبه دوم هو، توانی و الوویچ با ضریب اعتماد ۹۵ درصد بر نتایج حاصل از آزمایش های جذب سینتیک برازش داده شدند که نتایج در جدول ۱ و شکل ۶ نشان داده شده است. با مقایسه R^2

ادامه جدول ۲: ضرایب مدل‌های ایزوترم جذب

مقدار	پارامتر	مدل‌های تعادلی جذب
۹/۶۰۴	$q_m(\text{mg/g})$	لانگمیر-فروندلیچ
۰/۴۲۲	$b(\text{L mg}^{-1})$	
۱/۹۱۶	n	
۰/۹۶۱	R^2	
۰/۲۸۰	$RMSE$	

بحث

خصوصیات نانوذرات تولیدی

نتایج حاصل از SEM ذرات، اندازه ذرات تولیدی را در محدوده ۴۰ تا ۶۰ نانومتر نشان می‌دهد. همچنین نتیجه آنالیز XRD بر روی نمونه‌های تولیدی در شکل ۲ نشان می‌دهد که طبق استاندارد ICDD Card ۸۸-۰۸۶۶ زاویه‌های 2θ های ۳۰/۳۰۰، ۳۵/۶۷۵، ۳۷/۱۶۰، ۴۳/۳۰۰، ۵۷/۱۷۵، ۶۲/۹۰۰، ۷۱/۲۹۰ و $2\theta = 74/380$ که بالاترین پیک‌های منحنی هستند مربوط به مگنتیت اصلاح شده هستند.

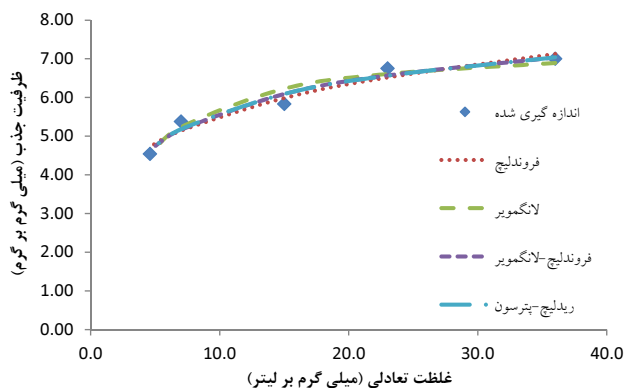
نتایج طیف مادون قرمز نانوذرات مگنتیت خالص و مگنتیت با سطح اصلاح شده در شکل ۳ نشان داده شده است. طیف مادون قرمز در طول موج‌های پایین ($\leq 700 \text{ cm}^{-1}$) پیوندهای Fe-O را نشان می‌دهد. حضور مگنتیت با سه طیف جذبی حدود $578/371$ ، $690/989$ و $726/075 \text{ cm}^{-1}$ نشان داده شده است. پیکهای حدود $340/203$ ، $3853/15$ ، $3443/35$ ، $2341/11$ و $2917/89 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوند O-H هستند. دیگر پیکهای حدود $1627/73$ ، $1480/63$ و $1020/42 \text{ cm}^{-1}$ به ترتیب مربوط به $(\text{CH}_2)_n$ ، C=O و C-O هستند.

اثر pH

شکل ۴ نشان می‌دهد که بیشترین میزان جذب کادمیوم در $\text{pH}=6$ بوده است. در آب دیونیزه گونه‌های کادمیوم به فرم‌های Cd^{2+} ، $\text{Cd}(\text{OH})^+$ ، $\text{Cd}(\text{OH})_2^0$ ، $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s})$ موجود هستند (۲۸). غلظت گونه هیدرولیز شده به غلظت کادمیوم و pH محلول بستگی دارد. یون‌های Cd^{2+} تنها گونه یونی حاضر در محلول در $\text{pH} < 6$ هستند (۲۹). در $\text{pH} > 8$ گونه غالب کادمیوم $\text{Cd}(\text{OH})_2$ و در $\text{pH} < 8$ گونه

ایزوترم جذب کادمیوم

برای تعیین ایزوترم بهینه جذب، از نرم افزار Matlab و روش تحلیل رگرسیون غیرخطی استفاده شد، بدین منظور مدل‌های ایزوترم لانگمیر، فروندلیچ، لانگمیر-فروندلیچ و ریدلیچ-پترسون با ضریب اعتماد ۹۵ درصد بر نتایج حاصل از آزمایش‌های جذب تعادلی برازش داده شدند که نتایج آن در شکل ۷ و جدول ۲ بیان شده است.



شکل ۷: برازش مدل‌های ایزوترم جذب بر داده‌های جذب کادمیوم به نانوذرات مگنتیت اصلاح شده

جدول ۲: ضرایب مدل‌های ایزوترم جذب

مقدار	پارامتر	مدل‌های تعادلی جذب
۷/۴۶۶	$q_m(\text{mg/g})$	لانگمیر
۰/۳۳۵	K_L	
۰/۹۴۸	R^2	
۰/۲۶۵	$RMSE$	فروندلیچ
۳/۴۹۱	K_F	
۵/۰۲۲	N	
۰/۹۵۴	R^2	
۰/۲۴۹	$RMSE$	
۵/۰۳۷	A	ریدلیچ-پترسون
۱/۰۳۶	B	
۰/۸۸۶	N	
۰/۹۶۲	R^2	
۰/۲۷۶	$RMSE$	

مطالعات سینتیک جذب

شکل ۵ تغییر ظرفیت جذب را با زمان نشان می دهد. افزایش زمان تماس جاذب با محلول به دلیل امکان تماس بیشتر یون با گروه های عاملی موجود در ساختار جاذب (مکان های جذب)، مقدار جذب را افزایش داده است.

Huang و همکارش (۳۴) و Ozmen و همکاران (۱۳) در حذف مس و دیگر کاتیون های فلزی از محلول های آبی توسط نانوذرات مگنتیت به این نتیجه رسیدند که سرعت جذب بسیار سریع و جذب تعادلی برای همه فلزات در عرض چند دقیقه صورت می گیرد. آنها دلیل به تعادل رسیدن در یک زمان کوتاه را عدم مقاومت در برابر انتشار داخلی دانستند.

با توجه به جدول ۱، از بین مدل های مورد مطالعه سینتیک جذب، مدل هو با کمترین RMSE و بیشترین R^2 ، برازش بهتری بر داده های اندازه گیری شده داشت. مقدار ظرفیت جذب داده های به دست آمده از آزمایش $3/210 \text{ mg/g}$ و ظرفیت جذب محاسبه شده توسط مدل های سینتیک مرتبه اول لاگرگرن و مرتبه دوم هو به ترتیب برابر با $3/115 \text{ mg/g}$ و $3/345$ بود که نشانگر همخوانی نتایج هر دو مدل با سینتیک جذب است. بنابراین جذب کادمیوم بر نانوذرات مگنتیت اصلاح شده از مدل سینتیک مرتبه دوم پیروی کرده و یونهای Cd^{2+} به وسیله برهم کنش شیمیایی بر سطح مگنتیت اصلاح شده جذب شدند. روند مشابهی برای جذب یون های Cd^{2+} از محلول های آبی با جاذبه ای دیگر گزارش شده است (۳۷-۳۵).

ایزوترم جذب کادمیوم

با توجه به ضریب همبستگی مدل های ایزوترم رسم گردیده (جدول ۲)، داده های تعادلی جذب از هر چهار مدل پیروی کرد. مدل های دو پارامتری لانگمیر و فروندلیچ نسبت به مدل های سه پارامتری ریدلیچ-پترسون و لانگمیر-فروندلیچ دارای RMSE کمتری بود. برای معادلات دو پارامتری، مدل فروندلیچ به دلیل داشتن R^2 بیشتر و RMSE کوچکتر در مقایسه با مدل لانگمیر، با داده ها همخوانی بیشتری داشت که بیانگر ناهمگنی سطح نانوذرات مگنتیت اصلاح شده است. در پژوهش Giri و همکاران (۳۸) بر روی حذف رنگ از محلول آبی با نانوذرات مگنتیت نیز داده های تعادلی جذب با مدل فروندلیچ مطابقت بیشتری داشت که آن را نشان دهنده

غالب Cd^{2+} و CD(OH)^+ است. نقطه صفر بار الکتریکی (Point of zero charge) مگنتیت حدود ۷ است (۳۰) که با افزودن پوشش سدیم دودسیل سولفات به آن، نقطه صفر بار الکتریکی به $6/5$ کاهش می یابد (۳۱). بنابراین بار جاذب در pH های اسیدی مثبت و در pH های قلیایی منفی است. مگنتیت بدون پوشش ماده های آبریز (Hydrophobic) است که در آب هموار گشته و پخش نمی شود، در نتیجه توانایی جذب آلاینده ها را ندارد. پوشش SDS باعث آبدوست (Hydrophilic) شدن و پخش شدن مگنتیت در آب شده و گروه های عاملی آن باعث ایجاد بار منفی در سطح مگنتیت می شود.

در pH های اسیدی ۳ و ۴ بار سطح جاذب مثبت بوده و سبب دفع یون های Cd^{2+} می شود. همچنین رقابتی بین یون های H^+ موجود در محیط و یون های Cd^{2+} برای جذب شدن بر روی جاذب وجود دارد و باعث کاهش مقادیر جذب می گردد. در این محدوده جذب توسط گروه های عاملی SDS انجام می شود. در pH های ۵ و ۶ با نزدیک شدن به نقطه صفر بار الکتریکی بار مثبت ذرات کاهش یافته و به علت ایجاد بار منفی در سطح جاذب توسط گروه های عاملی، بازده و ظرفیت جذب کاتیون های Cd^{2+} افزایش می یابد. در pH های بالاتر از ۶ ابتدا بار مگنتیت در نقطه صفر بار الکتریکی خنثی شده و سپس با افزایش pH بار آن منفی می شود. همچنین آنیون OH^- محیط بیشتر شده و جهت واکنش با Cd^{2+} با جاذب رقابت کرده و مجموعه های هیدروکسیلی قابل حل CD(OH)^+ را تشکیل می دهد و باعث کاهش جذب کادمیوم توسط جاذب می گردد (۲۹-۲۸ و ۳۳-۳۲).

رسوبدهی نقش بسزایی در حذف یون های Cd^{2+} در بازه قلیایی ایفا می کند. از سوی دیگر، احتمال رسوبدهی هیدروکسیدهای فلزی در حفرات و فضاهای اطراف ذرات بسیار کم است، زیرا فرایند جذب از لحاظ سینتیکی سریعتر از فرایند رسوبدهی است (۲۸). بنابراین می توان گفت که حذف Cd^{2+} در مقادیر $\text{pH} < 8$ به طور غالب توسط فرایند جذب کنترل می شود. اما می توان انتظار داشت که این مقدار در $\text{pH} > 8$ به طور قابل توجهی با رسوب هیدروکسید کادمیوم افزایش یابد.

شده، زمان تعادل برابر ۳۰ min و pH برابر ۶ به دست آمد. نتایج به دست آمده از آزمایش های جذب سینتیک با مدل هو مطابقت داشت. مدل های ایزوترم دو پارامتری در مقایسه با مدل های سه پارامتری RMSE کوچکتری داشتند و مدل فروندلیچ در مقایسه با مدل لانگمیر، با داده ها همخوانی بیشتری داشت که نشان دهنده ناهمگنی سطح جذب مگنتیت اصلاح شده است.

با مقایسه مقادیر پارامترهای مدل ها و با در نظر گرفتن ویژگی های هر یک از پارامترها و ارتباط بین این مدل ها می توان نشان داد که مقادیر پارامترهای محاسبه شده برای دو مدل ریدلیچ-پترسون و لانگمیر-فروندلیچ این دو مدل را به مدل فروندلیچ شبیه کرده است.

تشکر و قدردانی

این مقاله بخشی از پایان نامه با عنوان تثبیت و انتقال کادمیوم در حضور نانوذرات آهن در آب و خاک آلوده در مقطع دکتری در سال ۱۳۹۱ با کد ۹۱۷۰۳۰۳ است که با حمایت قطب علمی مدیریت شبکه های آبیاری و زهکشی دانشکده مهندسی علوم آب دانشگاه شهید چمران، مرکز تحقیقات فن آوری های زیست محیطی دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور و ستاد ویژه توسعه فناوری نانو اجرا شده است.

ناهمگنی سطح جذب توصیف کردند. از دیدگاه Donat و همکاران (۳۹) مدل فروندلیچ سطوح جذب و نحوه توزیع محله ای تبادل فعال و انرژی آنها را توصیف می کند. این معادله نقطه ای را برای اشباع شدن ماده جذب پیشبینی نمی کند و پوشش سطحی نامحدودی که از نظر ریاضی محاسبه می شود نمایانگر جذب چندلایه ای بر روی سطوح تبادل است.

پارامترهای به دست آمده از مدل های مختلف اطلاعات مهمی درباره مکانیسم جذب و ویژگی ها و کشش سطح جذب ارائه می کند. مقدار n معادله فروندلیچ بزرگتر از یک است که نشان دهنده جذب شیمیایی است (۱۱ و ۴۰). ایزوترم های با $n > 1$ جزو ایزوترم های نوع L طبقه بندی می شوند که بیانگر کشش بالا بین جذب و جذب شونده بوده و نشانه جذب شیمیایی است (۴۰).

معادله ریدلیچ-پترسون در صورتی که پوشش سطحی زیاد باشد (به ازای $a, b >> 1, n < 1$)، شبیه معادله فروندلیچ خواهد شد (۴۱). با توجه به مقادیر پارامترهای معادله ریدلیچ-پترسون در جدول ۲، در پژوهش حاضر، شرط های مذکور صادق است و نسبت a/b و $(1-n)$ به ترتیب در ارتباط با k_f و n در معادله فروندلیچ است (۴۲). در معادله لانگمیر-فروندلیچ مقدار $1/n$ کمتر از یک بوده که نشان دهنده ناهمگنی سطح ماده جذب مگنتیت اصلاح شده است.

اعتقاد بر این است که q_m بدست آمده از معادله لانگمیر-فروندلیچ در مقایسه با مقدار به دست آمده از معادله لانگمیر قابل قبول تر است (۴۳). در این پژوهش حداکثر ظرفیت جذب کادمیوم بر جذب مگنتیت اصلاح شده در مدل لانگمیر-فروندلیچ $9/604 \text{ mg/g}$ بود که بیشتر از مقادیر گزارش شده جذب کادمیوم روی جاذبه ای کربن فعال ($3/37 \text{ mg/g}$) (۴۴) و هماتیت ($4/96 \text{ mg/g}$) (۴۵) است.

نتیجه گیری

نانوذره مگنتیت اصلاح شده می تواند به عنوان جاذب مؤثری جهت حذف کادمیوم از منابع آب آلوده استفاده شود. در آزمایش های ناپیوسته، بهترین شرایط برای حذف کادمیوم با غلظت 10 mg/L و $0/1 \text{ g}$ جاذب نانوذره مگنتیت اصلاح

منابع

- Sobhi N. Removal of heavy metals from industrial wastewater by ash [dissertation]. Tehran: Tarbiat Modarres University; 1998 (in Persian).
- Shafaei A, Ashtiani FZ, Kaghazchi T. Equilibrium studies of the sorption of Hg (II) ions onto chitosan. *Chemical Engineering Journal*. 2007;133(1-3):311-16.
- Zhang Z, Li M, Chen W, Zhu S, Liu N, Zhu L. Immobilization of lead and cadmium from aqueous solution and contaminated sediment using nano-hydroxyapatite. *Environmental Pollution*. 2010;158(2):514-19.
- Kanel SR, Manning B, Charlet L, Choi H. Removal of arsenic (III) from groundwater by nanoscale zero-valent iron. *Environmental Science and Technology*. 2005;39(5):1291-98.
- Huang G, Yang C, Zhang K, Shi J. Adsorptive removal of copper ions from aqueous solution using cross-linked magnetic chitosan beads. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2009;17(6):960-66.
- Rahmani A, Mousavi HZ, Fazli M. Effect of nanostructure alumina on adsorption of heavy metals. *Desalination*. 2010;253(1-3):94-100.
- Mohammad M, Maitra S, Ahmad N, Bustam A, Sen TK, Dutta BK. Metal ion removal from aqueous solution using physic seed hull. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;179(1-3):363-72.
- Moradi M. Experimental study of the removal of heavy metals from aqueous solutions by iron oxide magnetic nanoparticles coated with polyvinyl alcohol [dissertation]. Isfahan: Isfahan University of Technology; 2009 (in Persian).
- Chang Y-C, Chen D-H. Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for removal of Cu (II) ions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005;283(2):446-51.
- Chen Y-H, Li F-A. Kinetic study on removal of copper(II) (using goethite and hematite nano-photocatalysts). *Journal of Colloid and Interface Science*. 2010;347(2):277-81.
- Boparai HK, Joseph M, O'Carroll DM. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;186(1):458-65.
- Dixit S, Hering JG. Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility. *Environmental Science and Technology*. 2003;37(18):4182-89.
- Ozmen M, Can K, Arslan G, Tor A, Cengeloglu Y, Ersoz M. Adsorption of Cu(II) from aqueous solution by using modified Fe₃O₄ magnetic nanoparticles. *Desalination*. 2010;254(1-3):162-69.
- Chang Y-C, Chen D-H. Recovery of gold(III) ions by a chitosan coated magnetic nano-adsorbent. *Gold Bulletin*. 2006;39(3):98-102.
- Li L, Fan M, Brown RC, Leeuwen JV, Wang J, Wang W, et al. Synthesis, properties, and environmental applications of nanoscale iron-based materials: a review. *Environmental Science and Technology*. 2006;36(5):405-31.
- Si S, Kotal A, Mandal TK, Giri S, Nakamura H, Kohara T. Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles in the presence of polyelectrolytes. *Chemistry of Materials*. 2004;16(18):3489-96.
- Lagergren S. Absolute theory of so-called adsorption of soluble substances. *Handlinger*. 1898;24(4):1-39.
- Ho YS, Wase DAJ, Forster CF. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. *Environmental Technology*. 1996;17(1):71-77.
- Shirvani M, Shariatmadari H, Kalbasi M. Kinetics of cadmium desorption from fibrous silicate clay minerals: influence of organic ligands and aging. *Applied Clay Science*. 2007;37(1-2):175-84.
- Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Journal of the American Chemical Society*. 1916;38(11):2221-95.
- Freundlich HMF. Over the adsorption in solution. *Journal of Physical Chemistry*. 1906;57:385-470.
- Redlich O, Peterson DL. A useful adsorption isotherm. *The Journal of Physical Chemistry*. 1959;63(6):1024.
- Papageorgiou SK, Katsaros FK, Kouvelos EP, Nolan JW, Deit HL, Kanellopoulos NK. Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata*. *Journal of Hazardous Materials*. 2006;137(3):1765-72.
- Chabani M, Amrane A, Bensmaili A. Equilib-

- rium sorption isotherms for nitrate on resin Amberlite IRA400. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;165(1-3):27-33.
25. Tiwari RP, Ramudu PB, Srivastava RK, Gupta MK. Sorption and desorption studies of metallic zinc on an alluvial soil. *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering*. 2007;4(3):139-46.
 26. Ramachandran V, Souza TJD. Adsorption of cadmium by Indian soils. *Water, Air and Soil Pollution*. 1999;111:225-34.
 27. Samatya S, Kabay N, Yüksel Ü, Arda M, Yüksel M. Removal of nitrate from aqueous solution by nitrate selective ion exchange resins. *Reactive and Functional Polymers*. 2006;66(11):1206-14.
 28. Mobasherpour I, Salahi E, Pazouki M. Removal of divalent cadmium cations by means of synthetic nano crystallite hydroxyapatite. *Desalination*. 2011;266(1-3):142-48.
 29. Srivastava VC, Mall ID, Mishra IM. Equilibrium modelling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash. *Chemical Engineering Journal*. 2006;117(1):79-91.
 30. Keyhanian F, Shariati S, Faraji M, Hesabi M. Magnetite nanoparticles with surface modification for removal of methyl violet from aqueous solutions. *Arabian Journal of Chemistry*. 2011 (in Press).
 31. Chen L, Wang T, Tong J. Application of derivatized magnetic materials to the separation and the pre-concentration of pollutants in water samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2011;30(7):1095-1108.
 32. Krishnan KA, Anirudhan TS. Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by steam-activated sulphurised carbon prepared from sugar – cane bagasse pith: kinetics and equilibrium studies. *Water Research*. 2003;29(2):147-56.
 33. Raji C, Anirudhan TS. Chromium (VI) adsorption by sawdust carbon: kinetics and equilibrium. *Indian Journal of Chemical Technology*. 1997;4(5):228-36.
 34. Huang S-H, Chen D-H. Rapid removal of heavy metal cations and anions from aqueous solutions by an amino-functionalized magnetic nano-adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;163(1):174-79.
 35. Pérez-Marín AB, Zapata VM, Ortuño JF, Aguilar M, Sáez J, Lloréns M. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;139(1):122-31.
 36. Benguella B, Benaissa H. Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies. *Water Research*. 2002;36(10):2463-74.
 37. Soltani RDC, Jafari AJ, Khoramabadi GS. Investigation of cadmium(II) ions biosorption onto pre-treated dried activated sludge. *American Journal of Environmental Sciences*. 2009;5(1):41-46.
 38. Giri SK, Das NN, Pradhan GC. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles using waste iron ore tailings for adsorptive removal of dyes from aqueous solution. *Colloids and Surfaces A; Physicochemical and Engineering Aspects*. 2011;389(1-3):43-49.
 39. Donat R, Akdogan A, Erdem E, Cetisli H. Thermodynamics of Pb²⁺ and Ni²⁺ adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005;286(1):43-52.
 40. Jiang J-Q, Cooper C, Ouki S. Comparison of modified montmorillonite adsorbents: part I: preparation, characterization and phenol adsorption. *Chemosphere*. 2002;47(7):711-16.
 41. Vasanth Kumar K, Porkodi K, Rocha F. Comparison of various error functions in predicting the optimum isotherm by linear and non-linear regression analysis for the sorption of basic red 9 by activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;150(1):158-65.
 42. Zhou ML, Martin G, Taha S, Sant'Anna F. Adsorption isotherm comparison and modeling in liquid phase onto activated carbon. *Water Research*. 1998;32(4):1109-18.
 43. Lei L, Li X, Zhang X. Ammonium removal from aqueous solutions using microwave-treated natural Chinese zeolite. *Separation and Purification Technology*. 2008;58(3):359-66.
 44. An HK, Park BY, Kim DS. Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution. *Water Research*. 2001;35(15):3551-56.
 45. Singh DB, Rupainwar DC, Prasad G, Jayaprakas KC. Studies on the Cd(II) removal from water by adsorption. *Journal of Hazardous materials*. 1998;60(1):29-40.

Cadmium Removal from Aqueous Solutions Using Modified Magnetite Nanoparticles

Bahrami Mehdi.¹, Brumand-Nasab Saeed.², Kashkooli Heydar-Ali.³, Farrokhian Firouzi Ahmad.⁴, Babaei Ali-Akbar.⁵

¹ Ph.D Student, Department of irrigation and Drainage. Water Sciences Engineering Faculty. Shahid Chamran University, Ahvaz.

² Professor, Department of Irrigation and Drainage, Water Sciences Engineering Faculty, Shahid Chamran University, Ahvaz, Iran.

³ Professor, Irrigation Department, Khuzestan Science and Research Branch, Islamic Azad University, Iran.

⁴ Assistant professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University, Ahvaz, Iran.

⁵ Assistant professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health and Environmental Technologies Research Center, Ahvaz Jundishapur University of medical Sciences, Ahvaz, Iran.

Received: 31 October 2012 ; Accepted: 4 January 2013

ABSTRACT

Background and Objectives: Among the heavy metals cadmium is of considerable environmental and health significance because of its increasing mobilization and human toxicity. The objectives of this research were to synthesize SDS modified magnetite nanoparticles (Fe₃O₄) and to determine its efficiency in cadmium removal from aqueous solutions.

Materials and Methods: Modified magnetite nanoparticles were synthesized and the effects of pH and contact time on cadmium removal efficiency were investigated in batch system. Then kinetics and isotherm models coefficients were determined in the optimum pH and equilibrium time conditions. Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infra red (FTIR) were used to characterize the modified magnetite nanoparticles synthesized.

Results: The SEM results showed that the diameter of the particles is 40-60 nm. It was found that the optimum pH value for maximum adsorption of 10 mg/L cadmium by 0.1 g adsorbent in 12 hr was 6. Kinetic study showed that the equilibrium time was 30 min. The adsorption kinetics fitted well using the Ho pseudo second-order kinetic model; however, the adsorption isotherm could be described by the Freundlich model. The maximum adsorption capacity of modified magnetite nanoparticles for Cd²⁺ was found to be 9.604 mg/g.

Conclusion: The results of this study indicated that the modified magnetite nanoparticles can be employed as an efficient adsorbent for the removal of cadmium from contaminated water sources.

Keywords: nanoparticles, magnetite, kinetic, isotherm, cadmium.

*Corresponding Author: a.farrokhian@scu.ac.ir

Tel: +98 611 3364054