

ارزیابی فرآیند جذب سطحی یون‌های کادمیوم از فاضلاب سنتتیک با نانو ذرات آهن مغناطیسی سنتز شده

لیلا کریمی تکانلو^۱، مهدی فرزادکیا^۲، امیر حسین محوی^۲، علی اسرافیلی^۳، معصومه گلشن^۴

پذیرش: ۹۲/۰۵/۳۰

دریافت: ۹۲/۰۳/۰۱

چکیده

زمینه و هدف: کادمیوم از طریق فاضلاب صنایع وارد منابع آب شده و باعث اختلال در عملکرد اندام‌هایی مثل کبد و کلیه می‌شود. نانو ذرات آهن مغناطیسی از طریق مکانیسم جذب سطحی توانایی کنترل و حذف فلزات سنگین از فاضلاب‌های صنعتی را دارد. هدف از این پژوهش، بهینه‌سازی فرآیند جذب سطحی یون‌های کادمیوم از فاضلاب سنتتیک با نانو ذرات آهن مغناطیسی سنتز شده است.

روش بررسی: نانو ذرات مغناطیسی آهن با روش هم‌ترسیبی ترکیب کلرید آهن دو و سه ظرفیتی در محیط مایی و در شرایط قلبایی سنتز شد. مشخصات نانو ذرات شامل ساختار ذرات، ترکیب و اندازه آن با استفاده از دستگاه‌های XRD، SEM، FT-IR مشخص گردید. جهت بهینه‌سازی فرآیند جذب سطحی کادمیوم با نانو ذرات آهن، پارامترهای pH، زمان تماس، غلظت اولیه کادمیوم، غلظت نانو ذرات و دما، تحت شرایط مختلف مورد بررسی قرار گرفتند.

یافته‌ها: در شرایط $pH \geq 5/6$ ، غلظت اولیه کادمیوم 10 mg/L ، دز جذب 1 mg ، زمان تماس 10 min ، دمای 25°C و سرعت همزن 200 rpm ، 95% از کادمیوم از فاضلاب حذف گردید. ایزوترم جذب یون‌های کادمیوم از مدل لانگمویر تبعیت می‌کند ($R^2 > 0/995$). حداکثر ظرفیت جذب کادمیوم توسط نانو ذرات آهن مغناطیسی برابر $20/41 \text{ mg/g}$ بدست آمد.

نتیجه‌گیری: در شرایط بهینه نانو ذرات مغناطیسی آهن، توانایی جذب سریع و موثر فلز کادمیوم را داشته و به دلیل جداسازی آسان نانو ذرات از محلول آبی توسط آهن ربا قابلیت استفاده در صنایع را دارد.

واژگان کلیدی: جذب سطحی، کادمیوم، نانو ذرات آهن مغناطیسی

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی ایران
- ۲- عضو مرکز تحقیقات مواد زائد جامد، پژوهشکده محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی تهران
- ۳- (نویسنده مسئول): دکترای بهداشت محیط، دانشیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران
- ۴- دکترای شیمی تجزیه، استادیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران

مقدمه

توسعه شهرنشینی و صنایع منجر به افزایش میزان فاضلاب و پساب تولیدی گردیده است. دفع ناقص و غیر اصولی این فاضلاب‌ها باعث ورود مقادیر زیاد فلزات سنگین به محیط زیست شده است. این فلزات دارای خاصیت تجمع‌زیستی بوده و اثرات سمی آنها در بدن موجودات زنده به صورت مزمن است. کادمیوم یک عنصر سمی ذخیره شونده، بخصوص در کلیه است. از عوارض ناشی از تماس مستقیم با این فلز، اختلال در عملکرد کلیه و استخوان و سرطان کبد و خون گزارش شده است (۱). فعالیت‌های مختلف مانند: باتری‌سازی، تولید مواد شیمیایی (پلاستیک‌ها، شیشه، سرامیک)، متالوژی، تولید رنگ، کشاورزی، معدن، صنایع الکترونیک، ارتباطات، هوا-فضا و غیره باعث ورود این فلز به محیط زیست می‌گردند (۲-۴). روش‌های مختلفی برای حذف کادمیوم از آب و فاضلاب وجود دارد که عبارتند از: رسوبدهی با استفاده از هیدروکسید یا سولفید، اسمز معکوس، تبادل یونی، الکتروفلوئاسیون، روش‌های بیولوژیکی و جذب سطحی بر روی مواد جاذب نظیر کربن فعال (۵، ۶) که اغلب دارای معایب قابل توجهی مانند نیاز به انرژی بالا و در نتیجه پرهزینه بودن فرآیند، راندمان اندک، تولید مقادیر زیاد لجن، مشکلات دفع لجن حاوی مقادیر زیادی کادمیوم، نیاز به مواد شیمیایی خاص و پرهزینه بودن فرآیند احیا، برخوردار هستند (۷، ۸). امروزه با توجه به قوانین سخت‌گیرانه‌ای که برای حفاظت از سلامت انسان و محیط زیست و نیز جریان کمبود منابع آب در دسترس اجتماعات تدوین شده، لازم است تدابیری اتخاذ گردد تا حذف آلاینده‌ها از ترکیب فاضلاب و آب‌های آلوده، با راندمان بالا انجام گیرد. در حالی که روش‌های فوق راندمان پایینی در حذف فلزات سنگین دارند (مثل روش‌های رسوب‌دهی) و یا بهترین کارایی خود را در فاضلاب‌های غلیظ حاوی فلزات سنگین نشان می‌دهند (مثل روش‌های تبادل یون و استخراج با حلال) و از این رو برای حذف غلظت‌های کم فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی و رساندن کیفیت آنها به حد استانداردهای موجود مناسب نیست و از آنجا که فلزات سنگین در طبیعت از بین نمی‌روند، نیاز به تکنولوژی‌های جدیدی است که آنها را حذف و از پساب جدا کند (۹، ۱۰). جهت استفاده از روش‌های

جایگزین و نوین برای تصفیه فاضلاب تحقیقات زیادی انجام گرفته است. فرآیند جذب به جهت انواع مواد جدید موجود برای فرآیند بازیافت جذاب به نظر می‌رسد. بررسی حذف فلزات سنگین از فاضلاب‌های صنعتی به وسیله نانو ذرات در طی سالیان اخیر بنا به دلایل زیر مورد توجه قرار گرفته است: ۱- حجم مصرفی کم در مقایسه با جاذب‌های دیگر، ۲- تولید لجن کمتر، ۳- قابلیت بازیافت راحت‌تر فلزات سنگین جذب شده بر روی نانو ذرات، ۴- امکان تولید ارزان‌تر و بیشتر نانو ذرات با توجه به روش‌های تولید جدید مثل روش سل-ژل (۱۱)، (۱۲). Najafi و همکاران در سال ۲۰۱۱ به بررسی تولید، تعیین مشخصات و مطالعات جذب فلزات سنگین (Cd, Pb, Ni) توسط سیلیکاژل (NH₂-SG) و سیلیکای نانو حفره ای فعال شده با آمین (NH₂-SNHS) پرداختند (۱۳). Heidari و همکاران در سال ۲۰۰۹ حذف یون‌های Ni, Cd, Pb با استفاده از مواد سیلیس مزوپور را مطالعه نمودند (۱۴). Boparai و همکاران در سال ۲۰۱۱ سیستیک و ترمودینامیک جذب Cd بر روی نانو ذرات آهن صفر (nZVI) را بررسی نمودند (۱۵). با توجه به نیاز روز افزون انسان به منابع آب، انجام اقدامات مناسب برای تصفیه، بازچرخش و استفاده مجدد از فاضلاب به عنوان بخش مکمل مدیریت منابع آب ضروری است. اما این مهم جز با تصفیه مناسب فاضلاب و بهبود کیفیت آن مطابق با هدف استفاده مجدد امکان‌پذیر نیست. هدف اصلی از انجام این مطالعه ارائه روش جذب یون‌های کادمیوم در فاضلاب سنتتیک بر پایه استفاده از نانو ذرات مغناطیسی آهن و به دست آوردن پارامترهای بهینه این روش است.

مواد و روش‌ها

مواد به کار برده شده در این مطالعه عبارتند از: کلرید آهن دو ظرفیتی چهارآبه (FeCl_۲·۴H₂O)، کلرید آهن سه ظرفیتی شش آبه (FeCl_۳·۶H₂O)، آمونیاک (NH_۳)، نیترات کادمیوم (Cd(NO_۳)_۲·۴H₂O)، اتانول (C_۲H_۵OH)، اسید کلریدریک (HCl)، اسید نیتریک (HNO_۳) و سدیم هیدروکسید (NaOH). کلیه مواد مورد استفاده در این مطالعه از شرکت مرک آلمان تهیه شده‌اند. محلول استوک کادمیوم از انحلال میزان مشخصی از نمک آن در ۵۰۰ mL

آزمایشات با سرعت همزن 200 rpm انجام شدند. لازم به ذکر است برای جدا کردن جاذب از محلول از یک آهن ربا با قدرت $1/4 \text{ T}$ استفاده گردید. شکل (۱). جهت محاسبه درصد حذف کادمیوم از معادله (۲) استفاده شد.

$$U_p = 100 \times \left(1 - \frac{C_e}{C_i}\right) \quad (2)$$

در این رابطه C_i و C_e به ترتیب غلظت اولیه و تعادلی کادمیوم (ppm) است. درصد حذف برابر نسبت میزان کاهش کادمیوم بعد از جذب به میزان اولیه آن است (۱۷).

ایزوترم‌های جذب

ایزوترم‌های جذب به منظور تعریف جرم جذب شده از ماده جذب شونده به ازای واحد جرم ماده جاذب استفاده می‌شوند. در بین مدل‌های ایزوترمی، ایزوترم‌های فروندلیچ (Freundlich) و لانگمویر (Langmuir) به طور گسترده‌تری مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این مطالعه از مدل‌های ایزوترمی فروندلیچ و لانگمویر برای رسم داده‌های جذب استفاده گردید (۱۸-۲۱).

احیای نانو ذرات و بازیافت کادمیوم

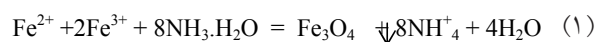
در این مطالعه واجذب کادمیوم از کادمیوم جذب شده بر روی نانوذرات با استفاده از تماس نانوذرات با محلول 0.1 M HNO_3 به دست آمد. مخلوط حاصل با سرعت همزن 200 rpm و در دمای محیط به مدت 2 h همزده شد. پس از واجذب، جداسازی توسط آهن‌ربا و شستشو، نانو ذرات جهت جذب یون‌های کادمیوم مورد استفاده مجدد قرار گرفتند و محلول رویی جهت سنجش غلظت کادمیوم برداشته شد. کارایی بازیافت، $r(\%)$ ، کادمیوم از فاز جامد با معادله زیر محاسبه شد. که C_{ads} و C_{des} به ترتیب میزان کادمیوم آزاد شده در محلول آبی و میزان کادمیوم جذب شده بر روی نانوذرات Fe_3O_4 است (۲۲).

$$r(\%) = \frac{C_{des}}{C_{ads}} \times 100 \quad (5)$$

آب مقطر به دست آمد و غلظت‌های مورد نیاز از رقیق‌سازی محلول استوک به دست آمد.

روش سنتز نانو ذرات مغناطیسی آهن

برای سنتز نانو ذرات مغناطیسی آهن از روش هم رسوبی استفاده گردید (روش Shen و همکاران) (۱۶). در این روش ابتدا راکتور واکنش در آزمایشگاه ساخته شد. برای تولید حدود 5 g از نانو ذرات $8/48 \text{ g}$ کلرید آهن سه ظرفیتی شش آبه و $2/25 \text{ g}$ کلرید آهن دو ظرفیتی چهار آبه اضافه گردید. راکتور با استفاده از آب دو بار تقطیر به حجم 400 mL رسید. بعد از حل کردن کامل این ترکیبات دمای راکتور روی 80°C تنظیم شد و با استفاده از همزن مکانیکی محلول به مدت 1 h حضور نیتروژن (برای خارج کردن اکسیژن محلول در آب) همزده شد و پس از آن محلول 26% آمونیاک به محلول اضافه گردید. بعد از کامل شدن واکنش نانو ذرات سنتز شده چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد. معادله شیمیایی (۱) واکنش انجام شده در این روش را نشان می‌دهد:



انجام آزمایش‌ها

روش بررسی جذب یون‌های کادمیوم

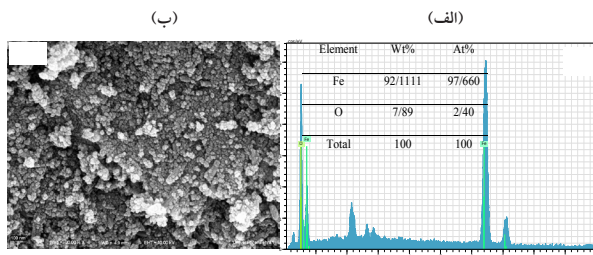
پس از سنتز نانو ذرات مغناطیسی آهن، جهت بررسی جذب یون‌های کادمیوم از محلول‌های آبی و تاثیر تغییرات پارامترهای گوناگون فیزیکی و شیمیایی و عملیاتی همچون pH، غلظت اولیه کادمیوم، غلظت نانو ذرات، زمان تماس و دما بر میزان جذب، آزمایش‌هایی بدین صورت انجام شد: 50 mL از محلول حاوی یون کادمیوم با پنج سطح غلظتی $50-100 \text{ mg/L}$ در داخل ارلن ریخته شد، پس از آن دز مشخصی از جاذب تولید شده در پنج سطح $2-1-0.5-0.1-0.05 \text{ mg}$ اضافه گردید و در 12 pH در محدوده $9-2/5$ ، در 8 سطح بازه زمانی از 2 تا 60 min و در 5 سطح محدوده دمایی $55-15^\circ \text{C}$ میزان جذب کادمیوم با استفاده از روش جذب اسپکتروسکوپی اتمی مورد مطالعه قرار گرفت. تمامی

یافته‌ها

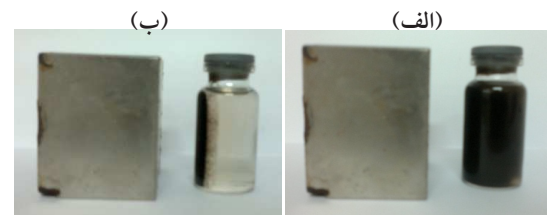
تعیین ویژگی‌های نانو ذرات مغناطیسی آهن سنتز شده

به منظور تعیین توزیع اندازه نانو ذرات سنتز شده و تعیین ویژگی آنها از میکروسکوپ الکترونی (SEM) و همچنین برای تشخیص ساختار بلوری تشکیل شده از روش پراش پرتو ایکس (X-ray Diffraction) (XRD) استفاده گردید که شکل‌های ۳ و ۲ به ترتیب نشان‌دهنده تصویر میکروسکوپ الکترونی نانو ذرات تولید شده و طیف ساختار بلوری تشکیل

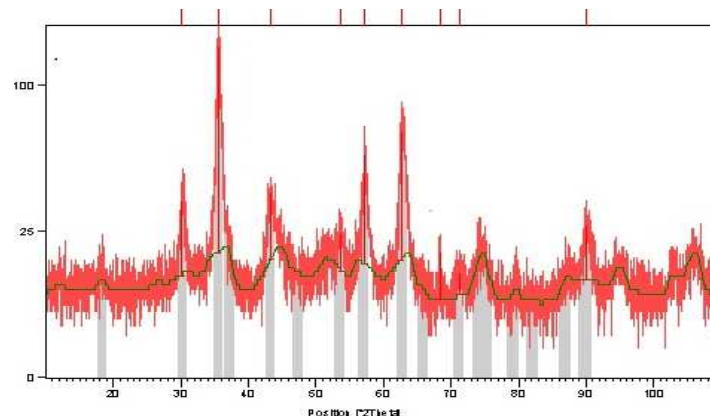
شده این ذرات است. نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی بیانگر کروی بودن و هم اندازه بودن نانو ذرات سنتز شده است. نانو ذرات دارای اندازه ۳۰-۶۰ nm هستند. همچنین طیف پراش پرتو ایکس (XRD) مبین حضور Fe_3O_4 است. با استفاده از نرم‌افزار X'pert Highscore و با مقایسه پیک‌ها حضور Fe_3O_4 تایید شد، این امر با توجه به ساختار بلوری کریستال‌های تشکیل شده در جسم جامد مورد آنالیز انجام می‌شود.



شکل ۲- (الف) تصویر SEM نانو ذرات آهن مغناطیسی، (ب) طیف EDX از نانو ذرات Fe_3O_4



شکل ۱- نحوه جداسازی نانو ذرات آهن مغناطیسی سنتز شده توسط آهنربا، (الف) قبل از جداسازی، (ب) بعد از جداسازی



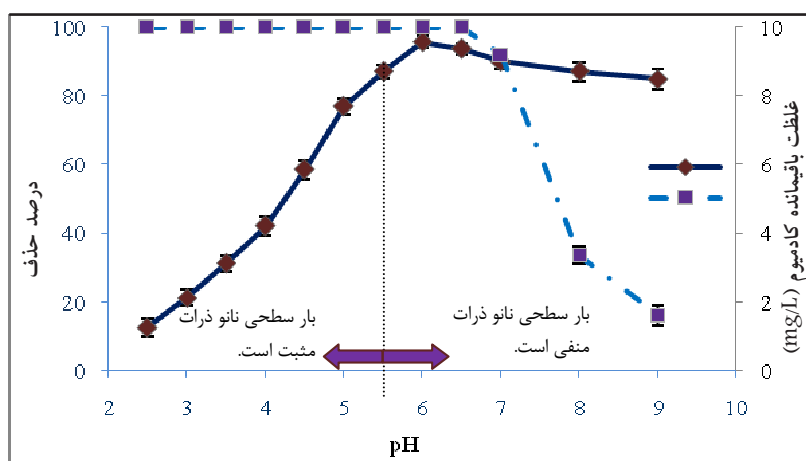
شکل ۳- طیف XRD از نانو ذرات Fe_3O_4

تأثیر غلظت اولیه یون‌های کادمیوم بر میزان جذب

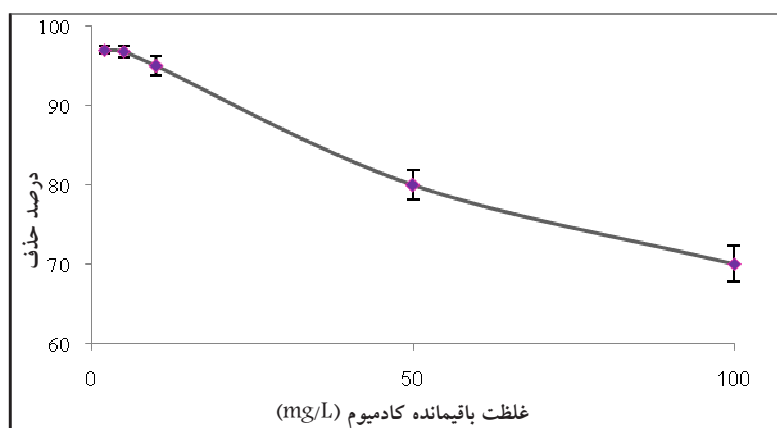
با افزایش غلظت اولیه کادمیوم، کاهش میزان جذب محسوس بود. بدین صورت که با افزایش غلظت اولیه از ۲ تا ۱۰۰ میزان جذب از ۹۷٪ به ۷۰٪ کاهش یافت. با توجه به اینکه در غلظت 10 mg/L ، ۹۵٪ از کادمیوم حذف گردید و پس از آن با افزایش غلظت از ۱۰ به ۵۰ و 100 mg افت محسوسی در میزان جذب مشاهده گردید، بنابراین غلظت 10 mg/L به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد (شکل ۵).

تأثیر pH بر میزان جذب

با استفاده از سنجش pH_{pzc} مشخص شد که بار سطحی نانو ذرات سنتز شده در pH بالاتر از ۵/۶ منفی و در pH پایین‌تر از آن مثبت است. بیشترین میزان جذب یون‌های کادمیوم در $pH = 6$ حدود ۹۵/۶٪ بدست آمد. با ادامه آزمایش‌ها از $pH = 6$ تا ۹، ۱۰٪ کاهش در میزان جذب مشاهده گردید (شکل ۴).



شکل ۴- الف- تاثیر pH بر میزان جذب کادمیوم، ب- تاثیر pH در رسوب کادمیوم در نمونه شاهد



شکل ۵- تاثیر غلظت اولیه کادمیوم بر میزان جذب

دقیقه ۱۰ تا ۶۰ میزان جذب از ۹۵٪ به ۹۹٪ رسید. با توجه به اینکه در مدت زمان ۵۰ min تنها ۴٪ بر میزان جذب اضافه گردید، زمان تماس ۱۰ min به عنوان زمان بهینه انتخاب شد (شکل ۷).

تاثیر دما بر میزان جذب کادمیوم

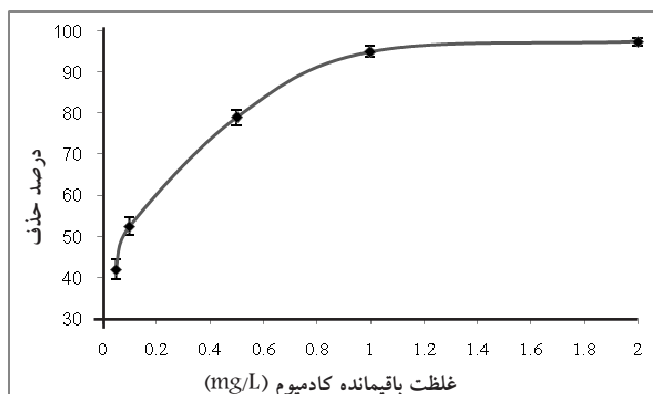
با افزایش دما از ۱۵ تا ۲۵ °C، میزان جذب از ۷۲٪ به ۹۵٪ افزایش یافت. افزایش دما از ۲۵ تا ۵۵ °C باعث افزایش میزان جذب از ۹۵٪ به ۹۸/۸٪ شد. با توجه به هزینه بالای افزایش دمای محلول به ازای افزایش ۲٪ در جذب، آزمایش‌ها در دمای محیط انجام شدند (شکل ۸).

تاثیر میزان نانو ذرات بر جذب

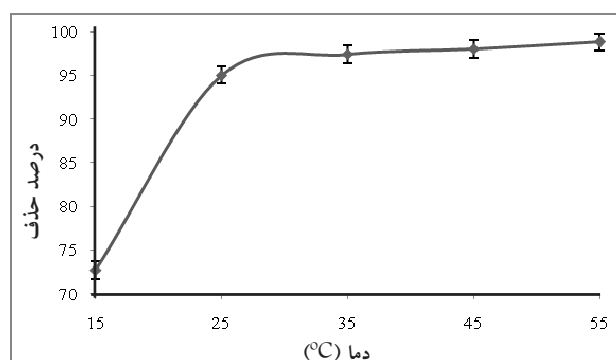
با افزایش میزان نانو ذرات از ۰/۰۵ تا ۱ mg، میزان جذب از ۴۲٪ به ۹۵٪ افزایش یافت. اضافه کردن دز نانو ذرات از ۱ تا ۲ mg، تنها باعث افزایش ۲٪ در جذب شد. با در نظر گرفتن هزینه تهیه جاذب به میزان دو برابر در ازای افزایش کمی در میزان جذب، انتخاب دز ۱ mg به عنوان دز بهینه منطقی خواهد بود (شکل ۶).

تاثیر زمان تماس بر میزان جذب

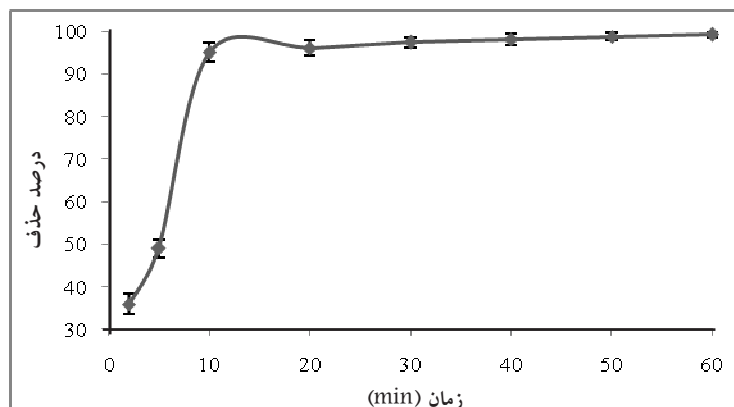
بیشترین میزان جذب در دقیقه ۱۰ در حدود ۹۵٪ بدست آمد. آزمایشات تا دقیقه ۶۰ ادامه پیدا کرد، نتایج نشان داد که از



شکل ۶- تاثیر دز جاذب بر میزان جذب



شکل ۷- تاثیر دما بر میزان جذب

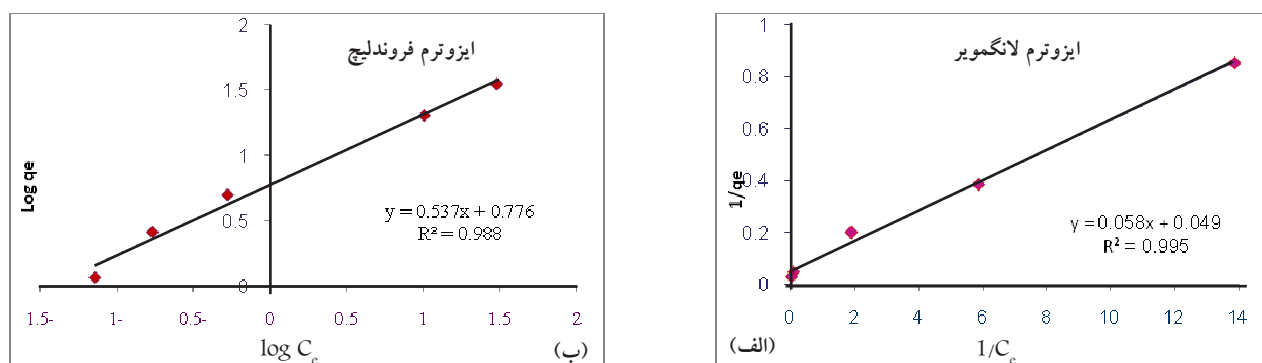


شکل ۸- تاثیر زمان تماس بر میزان جذب

بحث

ذرات موجود را با توجه به پتانسیل بار صفر تعیین می‌کند. با توجه به منابع نوع غالب یون کادمیوم در $pH = 6/5$ به صورت $Cd(OH)_2$ و در $pH > 5/5$ به صورت Cd^{2+} و $Cd(OH)^+$ است. در pH های بازی به واسطه تشکیل رسوب کلوئیدی

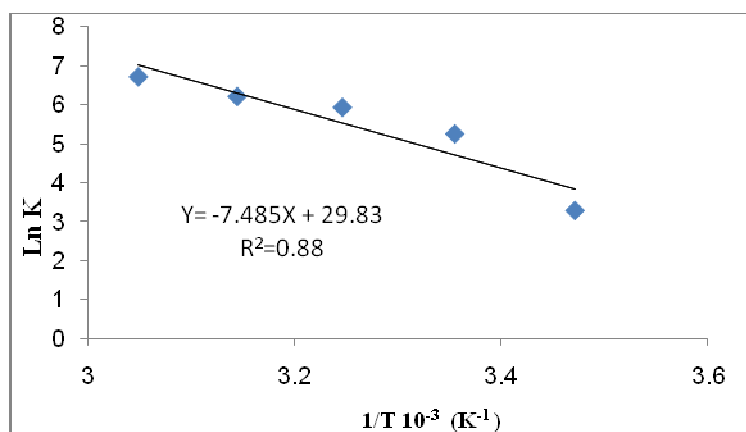
pH محلول آبی یکی از مهمترین پارامترهای کنترلی فرآیند جذب است، به دلیل اینکه اتصال کاتیون‌ها به گروه‌های فعال سطحی وابستگی شدیدی به بار سطحی ذرات دارد (۲۳). حضور یون‌های H^+ و OH^- در یک محلول، نوع بار سطحی



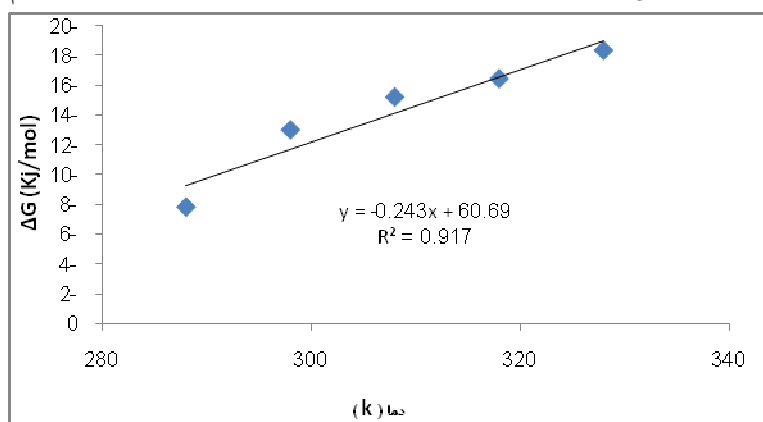
شکل ۹- (الف) منحنی همدمای لانگمویر، (ب) منحنی همدمای فروندلیچ

جدول (۱): پارامترهای مدل‌های ایزوترمی مورد استفاده

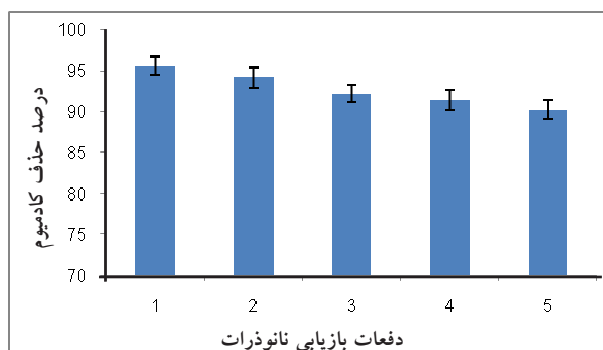
N	R ²	Q _m (mg/g)	K _L =b(L/mg)	K _f	مدل
۱/۸۶۲	۰/۹۸۸	۵/۹۷	فروندلیچ
.....	۰/۹۹۵	۲۰/۴۱	۰/۸۴۴	لانگمویر



شکل ۱۰- نمودار Ln K در مقابل دما و محاسبه آنتالپی و آنتروپی بر اساس آن (ترمودینامیک جذب کادمیوم بر روی Fe₃O₄)



شکل ۱۱- نمودار تغییرات انرژی آزاد گیبس با دما



شکل (۱۲) - بازیابی Fe_3O_4 و استفاده مجدد از آن برای جذب کادمیوم (احیاء)

جدول (۲): مقادیر محاسبه شده ثابت تعادل ترمودینامیکی و انرژی آزاد گیبس فرآیند جذب در دماهای مختلف

T (k)	K	ΔG (kJ/mol)
۲۸۸	۲۶/۶۵۶	-۷/۸۶۱
۲۹۸	۱۹۰/۶۰۱	-۱۳/۰۰۷
۳۰۸	۳۷۶/۱۰۰	-۱۵/۱۸۴
۳۱۸	۴۹۷/۶۱۴	-۱۶/۴۱۷
۳۲۸	۸۲۳/۳۳۳	-۱۸/۳۰۷

جدول (۳): مقایسه ظرفیت جذب یون کادمیوم توسط جاذب‌ها (نانو ذرات) مختلف با جاذب تولید شده در این تحقیق

منبع	ظرفیت جذب (mg/g)	NMOs جاذب
۳۸	۱۵/۲	TiO ₂
۳۹	۷/۹	α -MnO ₂
۴۰	۸۳/۳۳	Al ₂ O ₃ اصلاح شده
۴۱	۴۰/۷۳	NH ₂ -SNHS
این تحقیق	۲۰/۴۱	Fe ₃ O ₄

غلظت کادمیوم در محلول آبی کاهش پیدا می‌کند. این پدیده به دلیل اینکه رسوبات را نمی‌توان با عمل فیلتراسیون به طور کامل از محیط خارج کرد، به عنوان روشی جهت حذف مناسب نیست. سطح نانو ذرات در pH های بالاتر از ۵/۶ به صورت بار منفی است و در pH های پایین‌تر از ۵/۶ بار سطحی ذرات به صورت مثبت است که این مقدار pH که به pH_{pzc} معروف است با توجه به منابع تعیین گردید (۲۴، ۲۵). مطالعات تغییرات pH برای به دست آوردن pH بهینه جذب طبق شکل ۴ نشان داد که pH بین ۵/۵-۶/۵ بالاترین میزان جذب کادمیوم را داشته است که این مقدار به دست آمده با توجه به بار سطحی جاذب در pH ذکر شده و همچنین فرم غالب یون کادمیوم در این pH مطابقت دارد (۲۳). pH های بالاتر برای پروتون

زدایی از سطح جاذب مناسب‌تر و سایت‌های با بار منفی را افزایش می‌دهد که این امر باعث افزایش نیروی جاذبه بین سطح جاذب و یون‌های فلزی مثبت و در نتیجه افزایش ظرفیت جذب می‌شود. در این مطالعه به علت پایین بودن ثابت تشکیل رسوب $Cd(OH)_2$ (K_{sp}) در pH بالاتر از ۶/۵ باعث ایجاد رسوب می‌شود و این امر باعث کم شدن میزان جذب یون‌های کادمیوم می‌شود. از طرف دیگر در pH پایین‌تر سایت‌های با بار مثبت غالب بوده که باعث افزایش نیروی دافعه موجود بین سطح جاذب و یون‌های فلزی می‌شود و در نتیجه جذب فلز کاهش می‌یابد (۲۵، ۲۶). در pH بین ۵/۵-۶/۵ فرآیند جذب از نوع جاذبه الکترواستاتیکی بوده و بار سطحی جاذب و همچنین بار یون کادمیوم در حالت مناسبی قرار دارد که این امر باعث

بدست آورد (۲۶). بررسی تغییرات دما در میزان جذب یون‌های کادمیوم نشان داد که با افزایش دما میزان جذب تا دمای ۳۰ °C افزایش می‌یابد. که این امر به خاطر بالا رفتن سرعت برخورد یون‌های کادمیوم به سطح جاذب است. از دمای ۳۰ °C به بالا تعادل در مقدار جذب دیده شد که این به دلیل برابری سرعت جذب یون‌های کادمیوم با سرعت واجذب آن است. دو پدیده جذب و واجذب دو واکنش مقابل هم هستند که تعادل بین این دو واکنش بعضاً در دماهای مختلف تغییر می‌کند (۲۳، ۲۹).

ایزوترم‌های جذب

در این مطالعه از مدل‌های ایزوترمی فروندلیچ و لانگمویر برای رسم داده‌های جذب استفاده گردید (۳۱-۳۳). منحنی‌های ایزوترم جذب لانگمویر و فروندلیچ در شکل ۷ نشان داده شده است. بر اساس معادله لانگمویر مقادیر K_1 و q_{max} و R^2 به ترتیب ۰/۸۴۴ و ۲۰/۴۱ و ۰/۹۹۵ محاسبه شده و معادله زیر به دست آمد:

$$q_e = \frac{q_{max}(0.844C_e)}{1 + (0.844C_e)} \quad (۳)$$

در این رابطه C_e غلظت تعادلی کادمیوم (ppm) و K_1 معرف قدرت جذب ($dm^3 \cdot mol^{-1}$) و q_{max} معرف حداکثر میزان جذب سطحی ($mol \cdot m^{-2}$) است. براساس معادله فروندلیچ مقادیر K_f و n و R^2 به ترتیب ۵/۹۷۰ و ۱/۸۶۲ و ۰/۹۸۸ محاسبه شده و معادله زیر به دست آمد:

$$q_e = 5.97C_e^{0.537} \quad (۴)$$

که C_e غلظت تعادلی کادمیوم (ppm) و K_f معرف ظرفیت جاذب ($dm^3 \cdot mol^{-1}$) و n معرف شدت جذب است. پارامترهای ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ در جدول (۱) گزارش شده است. نتایج نشان داد که جذب از مدل لانگمویر به خوبی تبعیت می‌کند. از آنجایی که ایزوترم‌های فروندلیچ و لانگمویر نشان‌دهنده جذب تک لایه هستند، می‌توان نتیجه گرفت جذب کادمیوم توسط نانو ذرات آهن مغناطیسی به صورت تک لایه‌ای انجام شده است (۳۳، ۳۴).

افزایش کارایی جذب در این محدوده pH می‌شود (۲۷). Cheng و همکاران در سال ۲۰۱۲ در حذف سرب توسط نانو ذرات Fe_3O_4 - γ (maghemite) هم بهترین حذف را در $pH \geq 5/5$ به دست آوردند (۷). Nassar و همکاران در سال ۲۰۱۰ در حذف سرب با نانو ذرات Fe_3O_4 بیشترین حذف را در $pH \geq 5/5$ به دست آوردند (۲۲). با بررسی تغییرات غلظت اولیه یون‌های کادمیوم مشخص شد که با افزایش غلظت کادمیوم، میزان جذب آن نیز کاهش می‌یابد. با توجه به ثابت بودن میزان دز جاذب و محدود بودن تعداد سایت‌های جذب موجود، کاهش درصد حذف آلاینده متناظر با افزایش غلظت آلاینده ورودی منطقی خواهد بود (۲۵، ۲۶). Khodabakhshi و همکاران در سال ۲۰۱۱ در حذف آرسنیک توسط نانو ذرات آهن مغناطیسی با تغییر غلظت اولیه آرسنیک از ۱۰ تا 100 mg/L ، درصد حذف از ۷۹٪ به ۲۷٪ کاهش یافت (۲۷). بررسی تغییرات غلظت نانو ذرات نشان داد که با افزایش غلظت نانو ذرات، میزان جذب کادمیوم نیز افزایش می‌یابد که این به دلیل افزایش سایت‌های جذب آزاد روی سطح یا به عبارتی سطح ویژه نانو ذرات است (۲۸). میزان جذب کادمیوم با افزایش غلظت جاذب افزایش یافته و حداکثر جذب در غلظت 1 mg به دست آمد. تاثیر تغییرات زمان تماس بر میزان جذب تا 60 min مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد که با افزایش زمان تماس تا 10 min اول میزان جذب افزایش یافته و از دقیقه ۱۰ به بعد تاثیر چندانی در میزان جذب یون‌های کادمیوم ندارد. جذب بسیار سریع بوده و در زمان حدود 10 min به تعادل رسید. این امر به علت کوچکی اندازه نانو ذرات بوده که باعث انتشار یون‌های کادمیوم از محلول به سایت‌های فعال موجود در سطح جامد نانو ذرات اتفاق می‌افتد (۲۹). Uheida در سال ۲۰۰۶ زمان تعادل جذب یون‌های پالادیوم و رودیوم بر روی نانو ذرات Fe_3O_4 را کمتر از 20 min گزارش نمودند (۳۰). Cheng و همکاران در سال ۲۰۱۲ بیشترین میزان جذب سرب توسط نانو ذرات γ - Fe_3O_4 را در زمان 30 min به دست آوردند (۷). Nassar در سال ۲۰۱۰ بیشترین میزان جذب یون‌های سرب توسط نانو ذرات Fe_3O_4 را در 30 min

ترمودینامیک جذب

برای بررسی ترمودینامیک جذب یون‌های کادمیوم بر روی نانو ذرات آهن مغناطیسی از فرمول زیر استفاده شد (۳۵-۳۷):

$$\Delta G = -RT \ln K$$

که در آن ΔG تغییرات انرژی آزاد گیبس، R ثابت جهانی گازها و برابر 8.314 J/mol.K ، T دما بر حسب K و K ثابت تعادل ترمودینامیکی نام دارد و از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$K = Q_e / C_e$$

که Q_e ظرفیت جذب نانو ذرات بر حسب mg/g و C_e مقدار باقیمانده آلاینده در نمونه در زمان تعادل بر حسب mg/L است. پس از محاسبه ثابت تعادل ترمودینامیکی برای دماهای مختلف از ۱۵ تا ۵۵ °C و محاسبه انرژی آزاد مربوطه، نمودار $\ln K$ در مقابل $1/T$ رسم شده و تغییرات آنتالپی استاندارد (ΔH) و آنتروپی (ΔS) که به ترتیب شیب خط و عرض از مبدا هستند، محاسبه شدند. مقادیر ΔH و ΔS به ترتیب 230 kJ/mol و -62 J/mol.K و 0.248 J/mol.K به دست آمدند. (شکل ۱۰ و ۱۱). علامت منفی انرژی آزاد گیبس نشان‌دهنده خود به خودی بودن فرآیند جذب است. با افزایش دما، انرژی آزاد کمتر شده و در نتیجه درجه خود به خودی واکنش افزایش می‌یابد (۳۶) (جدول ۲).

مقدار مثبت ΔH نشان‌دهنده گرماگیر بودن فرآیند جذب و امکان اتصال محکم بین یون فلزی و جاذب است. در حالی که مقدار منفی ΔH بیانگر گرمازا بودن فرآیند جذب یون فلزی توسط جاذب است. افزایش مقادیر T باعث کاهش مقادیر K می‌شود. مقدار مثبت ΔS نمایانگر تمایل جاذب به ماده جذب شونده در محلول و برخی تغییرات ساختاری در جاذب و جذب شونده است. تغییرات آنتالپی بالا، نشان‌دهنده حساس بودن فرآیند جذب به دما بوده و تغییرات آنتالپی کم، بیانگر این مطلب است که فرآیند جذب نسبت به دما حساس نیست (۳۷، ۳۵).

احیای نانو ذرات و بازیافت کادمیوم

نتایج واجذب نشان داد که حدود ۹۰٪ از نانو ذرات احیا شدند، این آزمایش تا ۵ بار تکرار گردید و کاهش محسوسی در ظرفیت جذب نانو ذرات مشاهده نشد (شکل ۱۲).

نتیجه گیری

مناسب‌ترین کارایی برای جذب کادمیوم در pH معادل ۶، زمان ۱۰ min، غلظت اولیه کادمیوم ۱۰ mg/L، غلظت نانو ذرات ۱ mg و دمای ۲۵ °C بدست آمد. جذب وابستگی شدیدی به غلظت اولیه کادمیوم، pH و دما داشته، با افزایش دما و غلظت نانو ذرات افزایش یافته و با افزایش غلظت کادمیوم کاهش می‌یابد. حذف کادمیوم به عنوان یک نمونه از یون‌های فلزی در فاضلاب، توسط جذب بر روی نانو ذرات Fe_3O_4 به خوبی انجام شد. با توجه به جداسازی آسان نانو ذرات از محلول‌های آبی توسط میدان مغناطیسی خارجی می‌توان از نانو ذرات به عنوان یک جایگزین مناسب به جای جاذب‌های متداول جهت حذف سریع و موثر یون‌های کادمیوم از فاضلاب استفاده کرد.

تشکر و قدردانی

این مقاله بخشی از پایان‌نامه با عنوان "بررسی میزان جذب یون‌های فلزات سنگین (کادمیوم و نیکل) از محلول‌های آبی توسط نانو ذرات سیلیس مغناطیسی ساده ($Fe_3O_4 \cdot SiO_2$) و اصلاح شده با لیگاند اختصاصی (APTES)" و طرح تحقیقاتی مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تهران در سال ۱۳۹۱ با کد ۹۱-۰۳-۲۷-۱۹۴۹۴ است که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تهران اجرا شده است.

منابع

- 1- Huang C, Hu B. Silica-coated magnetic nanoparticles modified with γ -mercaptopropyltrimethoxysilane for fast and selective solid phase extraction of trace amounts of Cd, Cu, Hg, and Pb in environmental and biological samples prior to their determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2008;63(3):437-44.
- 2- Hua M, Zhang S, Pan B, Zhang W, Lv L, Zhang Q. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 2012;211:317-31.
- 3- Zhao G, Wu X, Tan X, Wang X. Sorption of heavy metal ions from aqueous solutions: A review. *The Open Colloid Science Journal*. 2011;4:19-31.
- 4- Naiya TK, Bhattacharya AK, Das SK. Adsorption of Cd (II) and Pb (II) from aqueous solutions on activated alumina. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009;333(1):14-26.
- 5- Afkhami A, Madrakian T, Ahmadi R, Bagheri H, Tabatabaee M. Chemically modified alumina nanoparticles for selective solid phase extraction and preconcentration of trace amounts of Cd(II). *Microchimica Acta*. 2011;175(1-2):69-77.
- 6- Fouladi fard R, Ebrahimi AA. Efficiency study of nickel (II) and cadmium (II) biosorption by powder of waste activated sludge from aqueous solutions. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2011;3(4):419-30 (in Persian).
- 7- Cheng Z, Tan ALK, Tao Y, Shan D, Ting KE, Yin XJ. Synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles and applications in the removal of heavy metals from industrial wastewater. *International Journal of Photoenergy*. 2012;2012.
- 8- Feng L, Cao M, Ma X, Zhu Y, Hu C. Superparamagnetic high-surface-area Fe_3O_4 nanoparticles as adsorbents for arsenic removal. *Journal of Hazardous Materials*. 2012;217:439-46.
- 9- Demirbas A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;157(2):220-29.
- 10- Yadanaparthi SKR, Graybill D, von Wandruszka R. Adsorbents for the removal of arsenic, cadmium, and lead from contaminated waters. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;171(1):1-15.
- 11- Laurent S, Forge D, Port M, Roch A, Robic C, Vander Elst L, et al. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chemical Reviews*. 2008;108(6):2064-110.
- 12- Wang XS, Ren JJ, Lu HJ, Zhu L, Liu F, Zhang QQ, et al. Removal of Ni (II) from Aqueous Solutions by Nanoscale Magnetite. *CLEAN-Soil, Air, Water*. 2010;38(12):1131-36.
- 13- Najafi M, Yousefi Y, Rafati A. Synthesis, characterization and adsorption studies of several heavy metal ions on amino-functionalized silica nano hollow sphere and silica gel. *Separation and Purification Technology*. 2012;85:193-205.
- 14- Heidari A, Younesi H, Mehraban Z. Removal of Ni (II), Cd (II), and Pb (II) from a ternary aqueous solution by amino functionalized mesoporous and nano mesoporous silica. *Chemical Engineering Journal*. 2009;153(1):70-79.
- 15- 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.
- 16- Shen Y, Tang J, Nie Z, Wang Y, Ren Y, Zuo L. Preparation and application of magnetic Fe_3O_4 nanoparticles for wastewater purification. *Separation and Purification Technology*. 2009;68(3):312-19.
- 17- Kord Mostafapour F, Bazrafshan E, Farzadkia M, Amini S. Arsenic removal from aqueous solutions by *Salvadora Persica* stem ash. *Journal of Chemistry*. 2012;2013.
- 18- Shokouhi M, Faghihian H, Nourmoradi H. A survey on efficiency of modified silica aerogel to remove of heavy metals from aqueous solutions. *Health System Research*. 2010;6:974-82 (in Persian).
- 19- Ren J, Bopape MF, Setshedi K, Kitinya JO, Onyango MS. Sorption of Pb (II) and Cu (II) by low-cost magnetic eggshells- Fe_3O_4 powder. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*. 2012;18(2):221-31.
- 20- Farzadkia M, Gholami M, Kermani M, Yaghmaeian K. Biosorption of hexavalent Chromium from aqueous solutions by chemically modified brown algae of *Sargassum* sp. and dried activated sludge. *Asian Journal of Chemistry*. 2012;24(11):52-57.
- 21- Gholizadeh A, Kermani M, Gholami M, Farzadkia M, Yaghmaeian K. Removal efficiency, adsorption kinetics and isotherms of phenolic compounds from aqueous solution using rice bran ash. *Asian Journal of Chemistry*. 2013;25(7):3871-78.
- 22- Nassar NN. Rapid removal and recovery of Pb (II) from wastewater by magnetic nanoadsorbents. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;184(1):538-46.
- 23- Ngomsik A-F, Bee A, Talbot D, Cote G. Magnetic solid-liquid extraction of Eu (III), La (III), Ni (II) and Co (II) with maghemite nanoparticles. *Separation and Purification Technology*. 2012;86:1-8.
- 24- Gutierrez-Muñiz O, García-Rosales G,

- Ordoñez-Regil E, Olguin M, Cabral-Prieto A. Synthesis, characterization and adsorptive properties of carbon with iron nanoparticles and iron carbide for the removal of As (V) from water. *Journal of Environmental Management*. 2013;114:1-7.
- 25- Ren J, Bopape MF, Setshedi K, Kitinya JO, Onyango MS. Sorption of Pb (II) and Cu (II) by low-cost magnetic eggshells-Fe₃O₄ powder. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*. 2012;18(2):221-31.
- 26- Nassar NN. Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on the adsorptive removal of nickel, cadmium and cobalt from wastewater by superparamagnetic iron oxide nanoadsorbents. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2012;90(5):1231-38.
- 27- Khodabakhshi A, Amin M, Mozaffari M. Synthesis of magnetite nanoparticles and evaluation of its efficiency for arsenic removal from simulated industrial wastewater. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*. 2011;8(3):189-200.
- 28- Tan YQ, Chen M, Hao YM. High efficient removal of Pb (II) by amino-functionalized Fe₃O₄ magnetic nano-particles. *Chemical Engineering Journal*. 2012;191:104-11.
- 29- Alizadeh R, Amoabedini G, Abedini S, Nabi G. Removal of lead from the battery Industry wastewater using magnetic nanoparticles. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. 2010;30(1):71-77 (in Persian).
- 30- Uheida A, Iglesias M, Fontàs C, Hidalgo M, Salvadó V, Zhang Y, et al. Sorption of palladium (II), rhodium (III), and platinum (IV) on Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006;301(2):402-408.
- 31- Sharma Y, Srivastava V. Comparative studies of removal of Cr (VI) and Ni (II) from aqueous solutions by magnetic nanoparticles. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2010;56(4):819-25.
- 32- Gong J, Chen L, Zeng G, Long F, Deng J, Niu Q, et al. Shellac-coated iron oxide nanoparticles for removal of cadmium (II) ions from aqueous solution. *Journal of Environmental Sciences*. 2012;24(7):1165-73.
- 33- Bazrafshan E, Kord Mostafapour F, Faridi H, Mahvi A, Sargazi Sh SA. Removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) from aqueous environments using single-walled carbon nanotubes. *Health Scope*. 2013;2:39-46.
- 34- Maleki A, Eslami A. Isotherm and kinetics of arsenic (V) adsorption from aqueous solution using modified wheat straw. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2011;3(4):439-50 (in Persian).
- 35- Uslu G, Tanyol M. Equilibrium and thermodynamic parameters of single and binary mixture biosorption of lead (II) and copper (II) ions onto *Pseudomonas putida*: Effect of temperature. *Journal of Hazardous Materials*. 2006;135(1):87-93.
- 36- Eser A, Nüket Tirtom V, Aydemir T, Becerik S, Dinçer A. Removal of nickel (II) ions by histidine modified chitosan beads. *Chemical Engineering Journal*. 2012;210:590-96.
- 37- Liu Y, Chen M, Yongmei H. Study on the adsorption of Cu(II) by EDTA functionalized Fe₃O₄ magnetic nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*. 2013;218:46-54.
- 38- Engates KE, Shipley HJ. Adsorption of Pb, Cd, Cu, Zn, and Ni to titanium dioxide nanoparticles: effect of particle size, solid concentration, and exhaustion. *Environmental Science and Pollution Research*. 2011;18(3):386-95.
- 39- Liang P, Shi T, Li J. Nanometer-size titanium dioxide separation/preconcentration and FAAS determination of trace Zn and Cd in water sample. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2004;84(4):315-21.
- 40- Afkhami A, Saber-Tehrani M, Bagheri H. Simultaneous removal of heavy-metal ions in wastewater samples using nano-alumina modified with 2, 4-dinitrophenylhydrazine. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;181(1):836-44.
- 41- Najafi M, Yousefi Y, Rafati A. Synthesis, characterization and adsorption studies of several heavy metal ions on amino-functionalized silica nano hollow sphere and silica gel. *Separation and Purification Technology*. 2012;85:193-205.

Optimization of adsorption process of Cadmium ions from synthetic wastewater using synthesized iron magnetic nanoparticles (Fe_3O_4)

Karimi Takanlu L.¹, Farzadkia M.^{1,2*}, Mahvi A.H.¹, Esrafiy A.¹, Golshan M.¹

¹Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

²Center for Solid Waste Research (CSWR), Institute for Environmental Research (IER), Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

Received; 22 May 2013

Accepted; 21 August 2013

Abstract

Background and Objectives: Cadmium can enter water resources through the industrial wastewater. It could cause intensively damages to the liver and kidney of humans. Magnetic iron nanoparticles are used to control and eliminate heavy metals from industrial effluents through the mechanisms of adsorption, ion exchange and electrostatic forces. The aim of this study was to evaluate the efficiency of magnetic nanoparticles for adsorption of cadmium.

Methods: The magnetite nanoparticles were prepared by co-precipitation method through the addition of bivalent and trivalent iron chloride under alkaline conditions. Characteristics of nanoparticles including particles structure, composition and size were determined using analytical devices such as XRD, SEM, and FT-IR. For optimization of adsorption process of cadmium, some parameters such as pH, contact time, initial concentration of cadmium, nanoparticles concentration, and temperature were studied under different conditions.

Results: It was found that 95% of cadmium could be removed at $\text{pH} \geq 5.6$, 10 mg/L initial cadmium concentration, a dose of 1 mg synthesized magnetite nanoparticles, 10 minutes contact time, and 200 rpm mixing rate at 25 °C. The isotherm of adsorption follows the Langmuir model ($R^2 < 0.995$). Maximum capacity of cadmium adsorption was found to be 20.41 mg/g.

Conclusion: Magnetite nanoparticles exhibit high capability for removal of cadmium. The nanoparticles synthesized could be used at industrial scale because of having the magnetic property, which make them easily recovered from aqueous solution through applying a magnetic field.

Keywords: Adsorption, cadmium, magnetite nanoparticles, Fe_3O_4

*Corresponding Author: m-farzadkia@tums.ac.ir

Tel: 98 21 88779118