

سنتز نانو ذرات مگنتیت (Fe_3O_4) و بررسی کارایی آن در حذف کادمیم از محلول آبی

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

(دریافت ۹۰/۹/۲۱ پذیرش ۹۱/۲/۳۰)

چکیده

هدف از این پژوهش سنتز نانو ذرات مگنتیت (Fe_3O_4) و تعیین کارایی آن در حذف کادمیم از محیط آبی بود. به این منظور نانو ذرات مگنتیت سنتز گردید و تأثیر پارامترهای pH، زمان تماس، غلظت کادمیم و مقدار نانو ذرات بر کارایی حذف کادمیم در سیستم ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. برای تعیین ویژگی‌های نانو ذرات مگنتیت تولیدی از میکروسکوپ الکترونی روبشی، دستگاه پراش نگار اشعه و طیف سنج مادون قرمز استفاده شد. تصویر برداری از نانو ذرات تولیدی با میکروسکوپ الکترونی نشان داد که قطر این ذرات ۴۰ تا ۶۰ نانومتر است. نتایج نشان داد که با افزایش pH محلول از ۳ تا ۶ ظرفیت و بازده جذب کادمیم افزایش می‌یابد به طوری که در pH برابر ۶ به حداقل مقدار خود رسید، سپس در pH های ۷ و ۸ بازده و ظرفیت جذب کاهش یافت. لذا pH برابر ۶ به عنوان pH بهینه انتخاب گردید. زمان تعادل برابر ۳۰ دقیقه و مقدار جاذب بهینه ۴۰ گرم به دست آمد. با افزایش غلظت یون‌های کادمیم و کاهش مقدار جاذب، ظرفیت جذب افزایش و بازده جذب کاهش یافت. نتایج این مطالعه نشان داد که نانو ذرات مگنتیت دارای مزایایی از قبیل کارایی حذف بالا و زمان واکنش کوتاه است و می‌تواند به عنوان یک روش در حذف کادمیم از محلولهای آبی استفاده شود.

واژه‌های کلیدی: نانو ذرات مگنتیت، کادمیم، محلول آبی، آزمایش ناپیوسته

Synthesis of Magnetite Nanoparticles (Fe_3O_4) and its Efficiency in Cadmium Removal from Aqueous Solutions

Mehdi Bahrami¹

Saeed Boroomandnasab²

Heidar Ali Kashkooli³

Ahmad Farrokhan Firooz⁴

Ali Akbar Babaei⁵

(Received Dec. 12, 2011 Accepted May 19, 2012)

Abstract

The objectives of this research were to synthesize magnetite nanoparticles (Fe_3O_4) and determining its efficiency in Cadmium removal from aqueous solutions. Consequently, magnetite nanoparticles were synthesized and the effect of pH, contact time, Cadmium concentration and nanoparticles amount on cadmium removal efficiency were investigated in batch system. Scanning Electron Microscope (SEM), XRD and FTIR were used to characterization of the synthesized magnetite nanoparticles. SEM results showed that the diameter of the particles is 40-60 nm. Results also showed that the optimum pH value for adsorption was 6. The adsorption capacity increased and the adsorption efficiency decreased with increasing concentration of Cadmium ions and reducing the amount of adsorbent. The magnetite nanoparticles have advantages such as high removal efficiency and short reaction time and can be used as a method to remove Cadmium from aqueous solutions.

Keywords: Magnetite Nanoparticles, Cadmium, Aqueous Solution, Batch Experiment.

1. Ph.D. of Irrigation and Drainage, Islamic Azad University, Ahwaz Branch, Young Researchers Club, Ahwaz (Corresponding Author) 09176096561 mehdibahrami121@gmail.com
2. Prof. of Irrigation and Drainage, Dept. of Water Sciences Eng., Shahid Chamran University, Ahwaz
3. Prof. of Irrigation, Khuzestan Science and Research Branch, Islamic Azad University, Ahwaz
4. Assist. Prof. of Soil Science, College of Agriculture, Shahid Chamran University, Ahwaz
5. Assist. Prof. of Environmental Health Eng., Faculty of Public Health, and Environmental Technologies Research Center, Jondishapur University of Medical Sciences, Ahwaz

- دکترای آبیاری و زهکشی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اهواز، باشگاه پژوهشگران جوان، اهواز (نویسنده مسئول) ۰۹۱۷۶۰۹۶۵۶۱ mehdibahrami121@gmail.com
- استاد گروه آبیاری و زهکشی، دانشکده مهندسی علوم آب، دانشگاه شهید چمران، اهواز
- استاد گروه آبیاری، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات خوزستان، اهواز
- استاد گروه خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران، اهواز
- استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و عضو مرکز تحقیقات فناوری‌های محیط زیستی، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور، اهواز

۱- مقدمه

امروزه آلودگی منابع آب یکی از مشکلات اساسی به شمار می‌رود. از انواع آلاینده‌ها می‌توان به فلزات سنگین، ترکیبات رادیواکتیوی، ترکیبات آلی و غیرآلی اشاره نمود. فلزات سنگین به خاطر غیرقابل تجزیه بودن و آثار زیان‌بار فیزیولوژیک بر جانداران حتی در غلطنهای کم، اهمیتی ویژه در آلودگی زیست بوم دارند. مقصود نهایی قسمت عده آنها به ویژه در کشورهای رو به توسعه، منابع آبهای سطحی و زیرزمینی، خاک و نهایتاً انسان است.

کادمیم از جمله فلزات سنگینی است که از منابع گوناگون به زیست بوم، پیکره گیاه و نهایتاً به زنجیره غذایی انسان‌ها و حیوانات راه می‌یابد و خسارت‌هایی جدی به بار می‌آورد. لذا انجام پژوهش‌های در راستای زدودن آن از منابع آب و کاستن آن از زنجیره غذایی ضروری است. منابع عده پخش کادمیم در زیست بوم مراکز استخراج معادن فسفات، روی، مس، سرب، نفت خام و زغال سنگ، کارخانه‌های ذوب فلزات، صنایع فولاد و استفاده از کادمیم در صنایع رنگ کاری، آب کاری، فلز کاری، باتری‌سازی، کاغذسازی، پلاستیک، لامپ‌های فلورسنت، تلویزیون، سموم حشره‌کش و به ویژه استفاده از کودهای فسفاته با ناخالصی کادمیم و لجن‌های فاضلاب در کشاورزی است [۱].

روشهای مختلف و متعددی برای حذف و جداسازی یون‌های فلزات سنگین از محلولهای آبی وجود دارد. از مهم‌ترین روشهایی که برای این منظور استفاده می‌شوند، می‌توان به رسوب‌دهی شیمیایی، تعویض یونی، اسمز معکوس، فرایندهای غشایی، تبخیر، استخراج با حلal و جذب اشاره کرد. اغلب این روشهای دارای معایبی از قبیل گرانی دستگاهها و عملیات، تولید لجن یا سایر مواد زائد سمی، نیاز به انرژی و فضای زیاد هستند [۲].

جذب سطحی به وسیله نانو ذرات فلزی یک تکنولوژی سازگار با محیط است که در سالهای اخیر به عنوان عامل مؤثری برای از بین بردن آلودگی‌های آلی و یون‌های فلزات سنگین از آب و فاضلاب مورد بررسی قرار گرفته است [۳]. در بین نانو ذرات فلزی، نانو ذرات آهن به دلیل فراوانی، ارزانی، غیر سمی بودن، واکنش سریع و توانایی و بازده بالا در جذب آلاینده‌ها و همچنین حذف فلزات سنگین از آبهای آلوده بیشتر مورد توجه بوده است [۴].

فاکتورهای اصلی تأثیرگذار در جذب سطحی شامل تلاطم، اسیدیته، درجه حرارت، اندازه ذرات (سطح ویژه)، ویژگی‌های ساختاری جاذب، مقدار جاذب، غلظت اولیه یون فلزی، زمان تماس و حضور یون‌های رقیب است [۵-۷].

یدوی^۱ در فرایند جذب مس، کادمیم و سرب با استفاده از نانو

ذرات فوق مغناطیسی اکسید آهن گزارش کرده است که با افزایش درصد جرمی نانو ذرات، غلظت اولیه یون‌های فلزی و زمان تماس، میزان جذب کاتیون‌های فلزی افزایش می‌یابد، حال آن که با افزایش دما و pH میزان جذب کاهش می‌یابد [۸].

نتایج مرادی در مطالعه حذف مس و سرب از محلولهای آبی با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن نشان می‌دهد که بالاترین بازده جذب در دمای ۲۵ درجه سلسیوس، زمان ۱۰ دقیقه pH برابر ۵ برای مس و pH برابر ۶ برای سرب حاصل می‌شود [۹].

شیه^۲ و دانگ^۳ جذب عناصر کروم و مس را توسط نانو ذرات مغناطیسی مورد ارزیابی قرار داده‌اند. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش pH از ۱ تا ۵، مقدار جذب مس افزایش می‌یابد و در pH های بالاتر به دلیل شکل‌گیری مجموعه‌های هیدروکسیلی، هیچ‌گونه جذبی اتفاق نمی‌افتد. درحالی که با افزایش pH، مقدار جذب کروم کاهش می‌یابد [۱۰].

ازمن و همکاران^۴ جذب مس با نانو ذرات مگنتیت ثبت شده با ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان^۵ و گلوتارآلدهید^۶ را در محلولهای آبی مورد بررسی قرار داده‌اند و بیان کردند که نانو ذرات مگنتیت به دلیل داشتن سطح ویژه زیاد و خاصیت مغناطیسی به طور قابل توجهی قادر به جذب فلزات سنگین از جمله مس در محلولهای آبی است [۱۱].

هدف از این پژوهش سنتز نانو ذرات مگنتیت (Fe_3O_4) و تعیین اثر pH، غلظت فلز کادمیم، زمان تماس و مقدار نانو ذرات بر بازده و ظرفیت جذب کادمیم به وسیله نانو ذرات مگنتیت از محلولهای آبی بوده است.

۲- مواد و روشهای

۱-۱- سنتز نانو ذرات مگنتیت

در این مطالعه از روش اصلاح شده سی و همکاران^۷ برای سنتز نانو ذرات مگنتیت ثبت شده استفاده گردید. نانو ذرات با افزودن محلول ۰/۶۲۵ درصد (وزنی/حجمی) سدیم دودسیل سولفات محلول کلرید آهن ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (۵ گرم در لیتر آهن) در دمای محیط پخته شد. پس از آماده‌سازی محلولها، محلول کلرید آهن به صورت قطره قطره و در شرایط اختلاط آرام به محلول SDS

² Shih

³ Dong

⁴ Ozmen et al.

⁵ Amino Propyl Atoksi Triglyceride of Ceylon

⁶ Glotaralhid

⁷ Si et al.

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

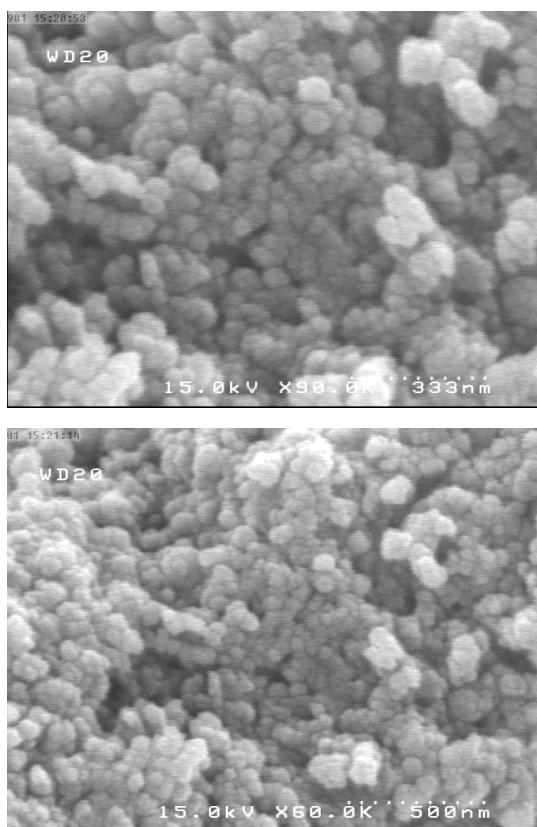
که در این روابط

با زده جذب، q مقدار یون جذب شده، C_0 غلظت اولیه یون فلز در محلول بر حسب میلی گرم در لیتر و C_t غلظت ثانویه یون فلز در محلول بر حسب میلی گرم در لیتر، m جرم جاذب بر حسب گرم و V حجم محلول بر حسب لیتر است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- خصوصیات نانو ذرات تولیدی

در شکل ۱ تصویر نانو ذرات سنتز شده نشان داده شده است. این تصویر نشان می دهد که نانو ذرات مغنتیت سنتز شده دارای شکل کروی بوده و اندازه ذرات تولیدی در محدوده ۴۰ تا ۶۰ نانومتر است. آنالیز XRD بر روی نمونه های تولیدی نیز در ICDD ۸۸-۰۸۶۶ Zاویه های Card ۳۰/۳۰۰، ۳۵/۶۷۵، ۳۷/۱۶۰، ۴۳/۳۰۰، ۶۲/۹۰۰، ۵۷/۱۷۵، ۷۱/۲۹۰ و ۲۰/۷۴/۳۸۰ که بالاترین پیک های منحنی هستند، مربوط به مغنتیت است.



شکل ۱- تصاویر SEM از نانو ذرات مغنتیت سنتز شده

افروزه شد. محلول حاصل به مدت ۳۰ دقیقه با سرعت ۸۰ دور در دقیقه هم زده شد، سپس با افزودن قطره هیدروکسید سدیم، pH محلول بین ۱۱ تا ۱۲ تنظیم شد. پس از آن محلول به مدت یک ساعت با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه هم زده شد. ماده جامد سیاه رنگ حاصل شده پس از چند بار شستشو با آب مقطر به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۴۰ درجه سلسیوس خشک شد. ماده خشک شده در هاون کوبیده شد و به مدت ۱۵ دقیقه درون محلول هیدروکسید سدیم ۱/۰ مولار قرار گرفت. پس از چندین مرتبه شستشو با آب مقطر به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۴۰ درجه سلسیوس خشک شد. سپس ماده حاصل شده با آسیاب برقی کوبیده شد تا پودر نانو ذرات مغنتیت حاصل گردد [۱۲]. برای تعیین خصوصیات نانو ذرات مغنتیت تولیدی از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱، دستگاه پراش نگار اشعه ایکس^۲ و طیف سنج مادون قرمز^۳ استفاده گردید.

۲- آزمایش های جذب

در این پژوهش نانو ذرات مغنتیت به صورت روزانه سنتز و استفاده شد. تمام آزمایش های جذب در سیستم ناپیوسته^۴ انجام گردید. برای ساخت محلول استاندارد کادمیم از نیترات کادمیم ($Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) استفاده شد. آزمایش ها در دمای 20 ± 2 درجه سلسیوس و در ارلن ۲۵۰ میلی لیتری به عنوان ظرف واکنش انجام شد. تأثیر فاکتور های pH برابر pH برابر 120 ± 2 دقیقه، مقدار نانو ذرات $1/۰$ ، $۰/۵$ ، $۰/۱۵$ ، $۰/۱۰$ ، $۰/۶۰$ ، $۰/۳۰$ و $۰/۰۵$ گرم و غلظت کادمیم $۰/۲$ ، $۰/۵$ ، $۰/۱۰$ ، $۰/۱۵$ و $۰/۲۰$ میلی گرم در لیتر، بر کارایی حذف و ظرفیت جذب نانو ذره مغنتیت مورد بررسی قرار گرفت. اثر پارامتر های مذکور با ثابت نگه داشتن تمامی پارامترها و تغییر دادن یکی از آن ها مورد بررسی قرار گرفت. در طول زمان واکنش، ظرف بر روی دستگاه لرزانده با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه قرار گرفت و پس از اتمام زمان واکنش، بر روی آهنربای $1/۶$ تسلیم قرار گرفت تا نانو ذرات و اکنش کرده با کادمیم تهشین شوند. سپس فاز مایع رویی ظرف برداشته شد و غلظت باقیمانده یون فلز کادمیم با استفاده از دستگاه جذب اتمی شعله ای مدل واریو^۵ ساخت کشور آلمان تعیین گردید. بازده جذب مغنتیت از رابطه 1 و ظرفیت جذب تعادلی آن از رابطه 2 بدست می آید

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

¹ Scanning Electron Microscopy (SEM)

² X-ray Diffraction (XRD)

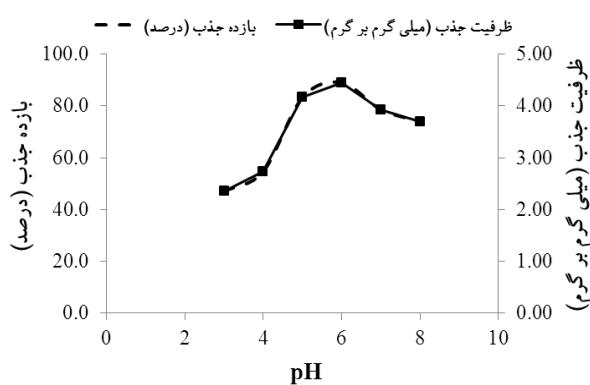
³ Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

⁴ Batch

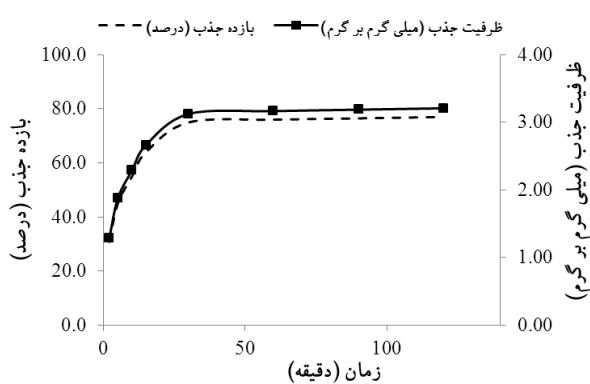
⁵ Vario 6

۲-۳- نتایج حذف کادمیم

نتایج حاصل از تأثیر تغییر پارامترهای مختلف بر بازده و ظرفیت جذب کادمیم توسط نانو ذرات مگنتیت تولیدی در شکلهاي ۴ تا ۷ آورده شده است. همان طور که بیان شد در هر مرحله از آزمایش ها با ثابت نگه داشتن تمام پارامترها و با تغییر یک پارامتر، اثر فاكتورهای مختلف بر کارایی حذف بررسی شد. در مرحله اول غلظت کادمیم، مقدار نانو ذرات و زمان تماس به عنوان فاكتورهای ثابت در نظر گرفته شد و تأثیر pH مورد بررسی قرار گرفت.

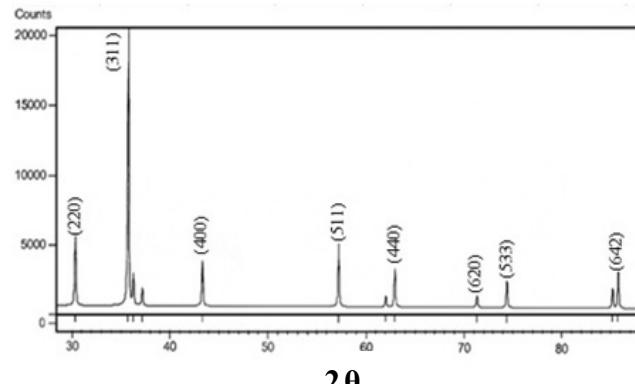


شکل ۴- تأثیر تغییرات pH محلول بر بازده و ظرفیت جذب (مقدار جاذب ۱/۰ گرم، غلظت کادمیم ۱۰ میلی گرم در لیتر و زمان تماس ۱۲ ساعت)



شکل ۵- تأثیر تغییرات زمان تماس بر بازده جذب (مقدار جاذب ۱/۰ گرم، غلظت کادمیم ۱۰ میلی گرم در لیتر و pH برابر ۶)

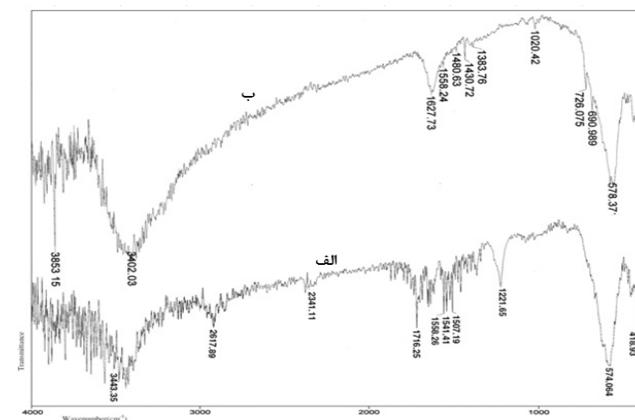
نتایج حاصل از تأثیر pH بر جذب یون کادمیم در شکل ۴ نشان داده شده است. حداقل ظرفیت و بازده جذب به ترتیب برابر با ۲/۳۵ میلی گرم بر گرم و ۴۷ درصد و در pH برابر ۳ اتفاق افتاده است. با افزایش pH ظرفیت و بازده جذب کادمیم افزایش یافت به طوری که در pH برابر ۶ بازده و ظرفیت جذب به ترتیب به ۸۹ درصد و ۴/۴۵ میلی گرم بر گرم یعنی به حد اکثر مقدار رسید. سپس



شکل ۲- تصویر X-ray از نانو ذرات سنتز شده

طیف مادون قرمز نانو ذرات 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 می دهد. حضور مگنتیت با سه طیف جذبی حدود ۳۷۱، ۵۷۸/۳۷۱، ۶۹۰/۹۸۹، ۷۲۶/۰۷۵ cm^{-1} نشان داده شده است. پیکهای حدود ۳۴۴۲/۳۵، ۳۸۵۳/۱۵، ۳۴۰۲/۰۳، ۲۳۴۱/۱۱ و ۲۹۱۷/۸۹ cm^{-1} به پیوند O-H مربوط می شوند. دیگر پیکهای حدود ۱۶۲۷/۷۳، ۱۴۸۰/۶۳ و ۱۰۲۰/۴۲ cm^{-1} به ترتیب مربوط به C=O و C-O $(\text{CH}_2)_n$ هستند. در نتیجه ترکیب هر دو نمونه مگنتیت است.

خلاصه مشخصات نانو ذرات مورد استفاده در جدول ۱ نشان داده شده است.



شکل ۳- الف- طیف مادون قرمز نانو ذرات مگنتیت خالص و ب- مگنتیت با سطح اصلاح شده

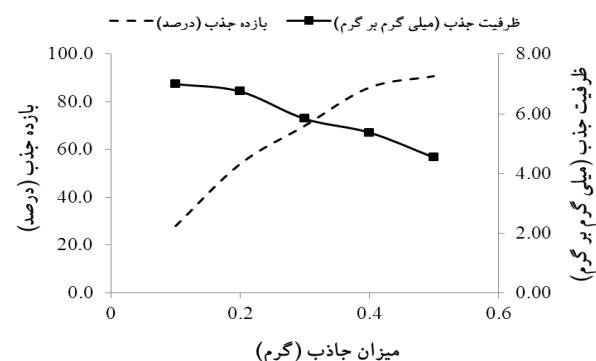
جدول ۱- مشخصات نانو ذرات مورد استفاده

جنس ذرات	مگنتیت
اندازه ذرات	۴۰-۶۰ نانومتر
شكل ذرات	کروی
گروههای عاملی	Fe-O, O-H, C=O, $(\text{CH}_2)_n$, C-O

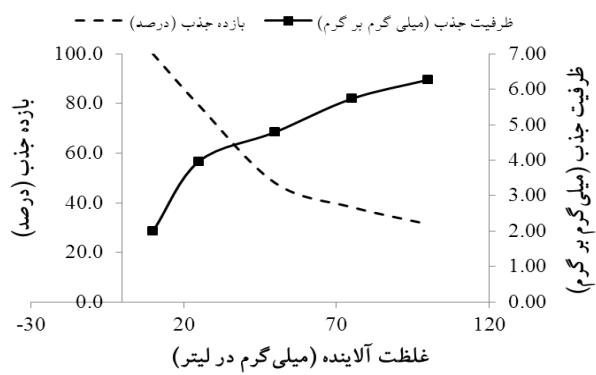
رسوب‌دهی نقش بسزایی در حذف یون‌های Cd^{2+} در بازه قلیایی ایفا می‌کند. از سوی دیگر احتمال رسوب‌دهی هیدروکسیدهای فلزی در حفره‌ها و فضاهای اطراف ذرات بسیار کم است، زیرا فرایند جذب از لحاظ سیستیکی سریع‌تر از فرایند رسوب‌دهی است [۱۳]. بنابراین می‌توان گفت که حذف Cd^{2+} در مقادیر pH کوچک‌تر از ۸ به طور غالب توسط فرایند جذب کنترل می‌شود. اما می‌توان انتظار داشت که این مقدار در pH بزرگ‌تر از ۸ به طور قابل توجهی با رسوب هیدروکسید کادمیم افزایش یابد [۱۸]. نتایج بدست آمده در این قسمت از پژوهش با مطالعات گوپتا و همکاران^۱، کریشنان^۲ و انیرودهان^۳، ماتیالاگان و همکاران^۴، شیه و دانگ، رحمانی و همکاران، شامحمدی حیدری و همکاران و نوری مطابقت دارد [۵، ۶، ۱۰، ۱۵ و ۲۱-۲۲].

همچنین با بررسی ترتیب سایر پژوهشها مشاهده می‌شود که در اکثر موارد، حداکثر حذف کادمیم در محدوده pH حدود ۴ تا ۷ (اسیدی ضعیف و خنثی) روی داده است که با نتیجه این تحقیق همخوانی دارد. حداکثر حذف کادمیم در بررسی‌های کاتیرچی او غلو و همکاران^۵ در pH برابر ۶، زوارموسوی و همکاران در pH برابر ۴/۰۵، حاجی آقابابایی و همکاران در pH برابر ۴/۵، دانگ و همکاران در pH بین ۵ تا ۶، حیدری و همکاران در pH برابر ۵، پائولینو و همکاران^۶ در pH بین ۴/۵ تا ۵/۵، فولادی‌فرد و همکاران در pH برابر ۴، سعیدی و همکاران در pH بین ۵/۶ تا ۷، راهنمای و همکاران^۷ در pH برابر ۳/۶±۰/۰ و رانجل-پوراس و همکاران^۸ در pH بین ۵ تا ۷ صورت گرفته است [۱۷ و ۲۲-۳۰] در مرحله دوم، غلظت کادمیم، مقدار نانو ذرات و pH به عنوان فاکتورهای ثابت در نظر گرفته شد و تأثیر زمان تماس مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۵ تأثیر بازده و ظرفیت جذب را با زمان نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود در زمان‌های اولیه، سرعت جذب بسیار بالا است، به طوری که در ۲ دقیقه اول بیش از ۳۰ درصد و در ۱۵ دقیقه ۶۴ درصد کادمیم از محلول جدا گردید. نتایج نشان داد که با گذشت زمان، بازده و ظرفیت جذب افزایش یافت اما شدت جذب کاهش یافت تا این که بعد از ۳۰ دقیقه زمان تماس، بازده و ظرفیت جذب به ترتیب به ۷۵ درصد و ۳/۱۳ میلی‌گرم بر گرم رسید و پس از آن مقدار جذب تقریباً ثابت ماند. به عبارت دیگر پس از ۳۰ دقیقه یک تعادل بین فاز جامد و محلول مورد مطالعه به وجود می‌آید. بنابراین زمان تعادل جذب ۳۰ دقیقه

pH های ۷ و ۸ بازده و ظرفیت جذب کاهش یافت، لذا pH برابر ۶ به عنوان pH بهینه انتخاب گردید. در آب دیونیزه گونه‌های کادمیم به فرم‌های $Cd(OH)_2^0$ ، $Cd(OH)^+$ و $Cd(OH)_{2(s)}$ موجود هستند [۱۳].



شکل ۶- تأثیر تغییر میزان جاذب بر بازده جذب (غلظت کادمیم ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان تماس ۳۰ دقیقه و pH برابر ۶)



شکل ۷- تأثیر تغییر غلظت کادمیم بر بازده جذب (مقدار جاذب ۰/۲۵ گرم، زمان تماس ۹۰ دقیقه و pH برابر ۶)

غلظت گونه هیدرولیز شده به غلظت کادمیم و pH محلول بستگی دارد. یون‌های Cd^{2+} تنها گونه یونی حاضر در محلول در pH کمتر از ۶ هستند [۱۴]. در pH بالاتر از ۸، گونه غالب کادمیم $Cd(OH)_2$ و در pH پایین‌تر از ۸، گونه غالب $Cd(OH)^+$ و Cd^{2+} است. در pH های اسیدی ۳ و ۴، گروههای کربونیل موجود در سطح ذرات جاذب باعث ایجاد بار مثبت شده و سبب دفع یون‌های Cd^{2+} می‌شود. همچنین روابطی بین یون‌های H^+ موجود در محیط و یون‌های Cd^{2+} برای جذب شدن بر روی جاذب وجود دارد و باعث کاهش مقدار جذب می‌گردد. در pH های ۵ و ۶ به علت افزایش Cd^{2+} در محیط، بازده و ظرفیت جذب کاتیون‌های Cd^{2+} افزایش می‌یابد. در pH های بالاتر از ۶، مجموعه‌های هیدروکسیلی قابل حل $Cd(OH)^+$ تشکیل شده و باعث کاهش جذب کادمیم توسط جاذب می‌گردد [۱۳-۱۵، ۱۷].

¹ Gupta et al.

² Krishnan

³ Anirudhan

⁴ Mathialagan et al.

⁵ Katiccioglu et al.

⁶ Paulino et al.

⁷ Rathinam et al.

⁸ Rangel-Porras et al.

مقایسه این نتیجه با سایر پژوهش‌های صورت گرفته نشان می‌دهد که نانو ذرات مگنتیت از توانایی نسبتاً خوبی برای حذف کادمیم برخوردارند. مقدار جاذب بهینه در پژوهش زوارموسوی و همکاران^۴ ۰/۰ گرم، پائولینو و همکاران^{۱۰۰} میلی گرم، سعیدی و همکاران^۲ ۲ گرم در لیتر (برای جاذب گرد) و ۵ گرم در لیتر (برای جاذب بادام)، قربانی و همکاران^۱ ۱ گرم در لیتر، حاجی آقابابایی و همکاران^{۲۵} میلی گرم، سمرجیان و همکاران^۷ ۱۰ گرم در لیتر و اسربیاستاوا و همکاران^{۱۰} میلی گرم در لیتر گزارش شده است [۱۴، ۱۷، ۲۲، ۲۶، ۲۸، ۳۵ و ۳۶].

در مرحله چهارم، pH، مقدار نانو ذرات و زمان تماس به عنوان فاکتورهای ثابت در نظر گرفته شد و تأثیر غلظت کادمیم مورد بررسی قرار گرفت. اثر غلظت اولیه کادمیم بر بازده جذب و ظرفیت جذب کادمیم توسط مگنتیت در شکل ۷ نشان داده شده است. با افزایش غلظت اولیه کادمیم از ۱۰ تا ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، بازده جذب از ۱۰۰ درصد به ۳۱/۴ درصد کاهش و ظرفیت جذب از ۲/۶ میلی گرم بر گرم افزایش یافته است. در غلظت پایین کادمیم سطح ویژه و مکان‌های جذب جاذب بیشتر بوده و یون‌های کادمیم قادراند با موقعیت‌های جذب موجود بر سطح جاذب برهمن کش داشته باشند و لذا بازده جذب بیشتر است. با افزایش غلظت اولیه، هر چند مقدار وزنی جذب بالا رفت، اما چون نسبت جاذب به محلول ثابت است به دلیل اشباع بودن مکان‌های جذبی توسط ماده جذب شونده، در غلظتهای بالا، راندمان جذب کاهش یافته است.

۴- نتیجه‌گیری

نتایج به دست آمده از این پژوهش حاکی از آن است که نانو ذرات مگنتیت در pH برابر ۶ و در مدت زمان کوتاهی، کادمیم را به طور مؤثری از آب حذف می‌نماید. همچنین با افزایش غلظت کادمیم در محلول و کاهش میزان جاذب، درصد حذف کادمیم کاهش می‌یابد. نتیجه کلی این پژوهش یانگر آن است که نانو ذرات مگنتیت برای حذف فلزات سنگین از محلولهای آبی، بسیار مناسب و کارآمد هستند.

۵- قدردانی

نویسنده‌گان این مقاله از قطب علمی مدیریت شبکه‌های آبیاری و زهکشی دانشگاه شهید چمران، ستاد ویژه توسعه فناوری نانو دفتر ریاست جمهوری و مرکز تحقیقات فناوری‌های محیط زیستی دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور به خاطر حمایت مالی از این پژوهش تشکر و قدردانی می‌نمایند.

^۷ Semerjian et al.

است. همچنین این شکل نشان می‌دهد که در زمان‌های کوتاه نیز مقادیر بالایی از فلز توسط جاذب، جذب شده است. افزایش زمان تماس جاذب با محلول به دلیل امکان تماس بیشتر یون با گروههای عاملی موجود در ساختار جاذب (مکان‌های جذب)، مقدار جذب را افزایش داده است.

مطالعات مشابهی توسط پژوهشگران برای بررسی تأثیر زمان تماس بر میزان حذف کادمیم صورت گرفته و نتایج حاصل از آنها نیز متنوع است. به عنوان مثال زمان تماس بهینه در مطالعه زوارموسوی و همکاران^{۱۵} دقیقه، حاجی آقابابایی و همکاران^{۱۸۰} دقیقه، آزوآوو و همکاران^{۱۲۰} دقیقه، شامحمدی حیدری و همکاران^{۹۰} دقیقه، سرینیواسا رائو و همکاران^{۶۰} دقیقه، آلوارز-آیوسو و همکاران^{۳۰} دقیقه و اسربیاستاوا و همکاران^۴ ساعت به دست آمده است [۵، ۱۷، ۲۳، ۲۶، ۳۵ و ۳۶].

هوانگ^۵ و چن^۶ و ازمن و همکاران نیز در حذف مس و دیگر کاتیون‌های فلزی از محلولهای آبی توسط نانو ذرات مگنتیت به این نتیجه رسیده‌اند که سرعت جذب بسیار سریع و جذب تعادلی برای همه فلزات در عرض چند دقیقه صورت می‌گیرد [۱۱ و ۱۱]. آنها دلیل به تعادل رسیدن در یک زمان کوتاه را عدم مقاومت در برابر انتشار داخلی دانسته‌اند.

در مرحله سوم، غلظت کادمیم، pH و زمان تماس به عنوان فاکتورهای ثابت در نظر گرفته شد و تأثیر مقدار نانو ذرات مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۶ بازده و ظرفیت جذب کادمیم را با تغییر در میزان جاذب نشان می‌دهد. با افزایش میزان جاذب از ۱/۰ تا ۴/۰ گرم، بازده جذب از ۲۸ تا ۸۶ درصد افزایش و ظرفیت جذب از ۷ تا ۳۸/۵ میلی گرم بر گرم کاهش یافت و از ۰/۵ تا ۰/۰ گرم، بازده جذب از ۸۶ تا ۹۱/۸ درصد افزایش و ظرفیت جذب از ۳۸/۵ تا ۴/۵ میلی گرم بر گرم کاهش یافت. با افزایش میزان جاذب از ۰/۴ تا ۰/۵ گرم تغییر چندانی در بازده و ظرفیت جذب کادمیم مشاهده نگردید. بنابراین جرم به عنوان جرم بهینه جاذب برای جذب کادمیم انتخاب گردید. با افزایش مقدار جاذب، جایگاههای جذب قابل دسترس برای فلز کادمیم افزایش یافته و جذب بهتر صورت می‌گیرد. بنابراین با توجه به ثابت بودن غلظت اولیه کادمیم بازده جذب افزایش یافت، اما ظرفیت جذب یعنی مقدار کادمیم جذب شده به ازای واحد جرم جاذب کاهش یافت. کاهش ظرفیت جذب نیز در اثر اشباع نشدن جایگاهها در واکنش‌های جذبی است.

^۱ Azouaou et al.

^۲ Srinivasa Rao et al.

^۳ Alvarez-Ayuso et al.

^۴ Srivastava et al.

^۵ Huang

^۶ Chen

- 1- Malakooti, M.J., Torabi, M., and Tabatabaei, S.J. (2000). *Cadmium effects and the methods to reduce its concentration in agricultural products*, Publication of Agricultural Education, Research Institute of Water and Soil, Technical Publication, Tehran. (In Persian)
- 2- Shafaei, A., Ashtiani, F.Z., and Kaghazchi, T. (2007). "Equilibrium studies of the sorption of Hg (II) ions onto chitosan." *J. of Chemical Engineering*, 133(1-3), 311-316. (In Persian)
- 3- Chen, J.H., Wang, Y.J., Cui, Y.X., Wang, S.Q., and Chen, Y.C. (2010). "Adsorption and desorption of Cu (II), Zn (II), Pb (II), and Cd (II) on the soils amended with nanoscale hydroxyapatite." *J. of Environmental Progress and Sustainable Energy*, 29(2), 233-241.
- 4- Kanel, S.R., Manning, B., Charlet, L., and Choi, H. (2005). "Removal of arsenic (III) from groundwater by nanoscale zero – valent iron." *J. of Environ. Sci. Technol.*, 39, 1291-1298.
- 5- Shamohammadi Heidari, Z., Moazed, H., Jaafarzade, N., and Haghighatjou, P. (2008). "Removal of low concentrations of cadmium from water using improved rice husk." *J. of Water and Wastewater*, 67, 27-33. (In Persian)
- 6- Rahmani, A., Zavvar Mousavi, H., and Fazli, M. (2010). "Effect of nanostructure alumina on adsorption of heavy metals." *J. of Desalination*, 253(1-3), 94-100. (In Persian)
- 7- Mohammad, M., Maitra, S., Ahmad, N., Bustam, A., Sen, T., and Dutta, B. (2010). "Metal ion removal from aqueous solution using physic seed hull." *J. of Hazardous Materials*, 179, 363-372.
- 8- Yadavi, R. (2007). "Investigation of methods of heavy metals removal from sewages using nanotechnology." M.Sc. Thesis, Isfahan University of Technology, Iran. (In Persian)
- 9- Moradi, M. (2009). "Experimental study of the removal of heavy metals from aqueous solutions by iron oxide magnetic nanoparticles coated with polyvinyl alcohol." M.Sc. Thesis, Isfahan University of Technology, Iran. (In Persian)
- 10- Shih, H., and Dong, H. (2009). "Rapid removal of heavy metal cations and anions from aqueous solutions by an amino-functionalized magnetic nano-adsorbent." *J. of Hazardous Materials*, 163, 174-179.
- 11- Ozmen, M., Can, K., Arslan, G., Tor, A., Cengeloglu, Y., and Ersoz, M. (2010). "Adsorption of Cu(II) from aqueous solution by using modified Fe₃O₄ magnetic nanoparticles." *J. of Desalination*, 254, 162-169.
- 12- Si, S., Kotal, A., and Mandal, T.K. (2004). "Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles in the presence of polyelectrolytes." *J. of Chem. Mater.*, 16, 3489-3496.
- 13- Mobasherpour, I., Salahi, E., and Pazouki, M. (2011). "Removal of divalent cadmium cations by means of synthetic nano crystallite hydroxyapatite." *J. of Desalination*, 266(1-3), 142-148.
- 14- Srivastava, V.C., Mall, I.D., and Mishra, I.M. (2006). "Equilibrium modeling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash." *J. of Chem. Eng.*, 117(1), 79-91.
- 15- Krishnan, A.A., and Anirudhan, T.S. (2003). "Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by steam activated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith: Kinetics and equilibrium studies." *J. of Water Research*, 29(2), 147-156.

- 16- Raji, C., and Anirudhan, T.S. (1997). "Chromium (VI) adsorption by sawdust carbon: Kinetics and equilibrium." *Indian J. of Chemical Technology*, 4, 228-236.
- 17- Zavvar Mousavi, S.H., Fazli, M., and Rahmani, A. (2011). "Removal of cadmium from aqueous solution by nano structured γ -Alumina." *J. of Water and Wastewater*, 80, 9-20. (In Persian)
- 18- Zavvar Mousavi, S.H., and Arjmandi, A. (2009). "Removal of heavy metals from industrial wastewater by sheep gut waste." *J. of Water and Wastewater*, 73, 63-68. (In Persian)
- 19- Gupta, V.K., Jain, C.K., Ali, I., Shahram, M., and Saini, V.K. (2003). "Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash-a sugar industry waste." *J. of Water Research*, 37(16), 4038-4044.
- 20- Mathialagan, T., Viraraghavan, T., and Cullimore, D.R. (2003). "Adsorption of cadmium from aqueous solutions by edible mushrooms." *J. of Water Qual. Res. Canada*, 38(3), 499-514.
- 21- Nouri, A. (2008). "Adsorption of heavy metals using mineral wastes." M.Sc. Thesis, Isfahan University of Technology, Iran. (In Persian)
- 22- Katircioglu, H., Aslim, B., Rehber Türker, A., Atıcı, T., and Beyatlı, Y. (2008). "Removal of Cadmium(II) ion from aqueous system by dry biomass, immobilized live and heat-inactivated *Oscillatoria sp.* H1 isolated from freshwater (Mogan Lake)." *J. of Bioresource Technol.*, 99 (10), 4185-4191.
- 23- Hajiaghbabaei, L., Badiei, A., Ganjali, M.R., Heydari, S., Khaniani, Y., and Mohammadi Ziarani, G. (2011). "Highly efficient removal and preconcentration of lead and cadmium cations from water and wastewater samples using ethylenediamine functionalized SBA-15." *J. of Desalination*, 266, 182-187.
- 24- Dong, L., Zhu, Z., Ma, H., Qiu, Y., and Zhao, J. (2010). "Simultaneous adsorption of lead and cadmium on MnO_2 -loaded resin." *J. of Environ. Sci.*, 22(2), 225-229.
- 25- Heidari, A., Younesi, H., and Mehraban, Z. (2009). "Removal of Ni(II), Cd(II), and Pb(II) from a ternary aqueous solution by aminofunctionalized mesoporous and nano mesoporous silica." *J. of Chem. Eng.*, 153(1-3), 70-79.
- 26- Paulino, A.T., Belfiore, L.A., Kubota, L.T., Muniz, E.C., and Tambourgi, E.B. (2011). "Efficiency of hydrogels based on natural polysaccharides in the removal of Cd^{2+} ions from aqueous solutions." *J. of Chem. Eng.*, 168(1), 68-76.
- 27- Fouladi Fard, R., Azimi, A., and Nabi Bidhendi, Gh. (2008). "Cadmium biosorption in a batch reactor using excess municipal sludge powder." *J. of Water and Wastewater*, 67, 2-8. (In Persian)
- 28- Saeedi, M., Jamshidi, A., Abessi, Absi, O., and Bayat, J. (2009). "Removal of dissolved cadmium by adsorption onto walnut and almond shell charcoal: Comparison with granular activated carbon (GAC)." *J. of Water and Wastewater*, 70, 16-22. (In Persian)
- 29- Rathinam, A., Maharshi, B., Janardhanan, S.K., Jonnalagadda, R.R., and Nair, B.U. (2010). "Biosorption of cadmium metal ion from simulated wastewaters using *Hypnea valentiae* biomass: A kinetic and thermodynamic study." *J. of Bioresource Technol.*, 101(5), 1466-1470.
- 30- Rangel-Porras, G., García-Magno, J.B., and González-Muñoz, M.P. (2010). "Lead and cadmium immobilization on calcitic limestone materials." *J. of Desalination*, 262(1-3), 1-10.

- 31- Azouaou, N., Sadaoui, Z., Djaafri, A., and Mokaddem, H. (2010). "Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics." *J. of Hazard. Mater.*, 184 (1-3), 126-134.
- 32- Srinivasa Rao, K., Roy Chaudhury, G., and Mishra, B.K. (2010). "Kinetics and equilibrium studies for the removal of cadmium ions from aqueous solutions using Duolite ES 467 resin." *J. of Miner. Process*, 97, 68-73.
- 33- Alvarez-Ayuso, E., and Garcia-Sánchez, A. (2007). "Removal of cadmium from aqueous solutions by playgorskite." *J. of Hazard. Mater.*, 147(1-2), 594-600.
- 34- Huang, S.H., and Chen, D.H. (2009). "Rapid removal of heavy metal cations and anions from aqueous solutions by an amino-functionalized magnetic nano-adsorbent." *J. of Hazardous Materials*, 163(1), 174-179.
- 35- Ghorbani, F., and Younesi, H. (2009). "Biosorption of cadmium (II) ions by *Saccharomyces cerevisiae* biomass from aqueous solutions." *J. of Water and Wastewater*, 68, 33-39. (In Persian)
- 36- Semerjian, L. (2010). "Equilibrium and kinetics of cadmium adsorption from aqueous solutions using untreated *Pinus halepensis* sawdust." *J. of Hazard. Mater.*, 173(1-3), 236-242.