

Removal of Cd (II) Ion from Aqueous Solution Using Nickel Ferrite Magnetic Nanoparticles Cross-Linked Chitosan

A. Homayonfard¹, M. Miralinaghi², R. Haji Seyed Mohammad Shirazi³, E. Moniri⁴

1. Former Graduate Student of Environmental Engineering, Dept. of Environmental Engineering, Tehran Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
2. Assist. Prof., Dept. of Chemistry, Varamin-Pishva Branch, Islamic Azad University, Varamin, Iran (Corresponding Author) m_miralinaghi@iauvaramin.ac.ir
3. Assist. Prof., Dept. of Environmental Engineering, Tehran Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
4. Assoc. Prof., Dept. of Chemistry, Varamin-Pishva Branch, Islamic Azad University, Varamin, Iran

(Received June 1, 2018 Accepted Apr. 29, 2019)

To cite this article:

Homayonfard, A., Miralinaghi, M., Shirazi, R. H. S. M., Moniri, E. 2020. "Removal of Cd(II) Ion from aqueous solution using nickel ferrite magnetic nanoparticles cross-linked chitosan" Journal of Water and Wastewater, 31(3), 112-127. Doi: 10.22093/wwj.2019.118849.2631 (In Persian)

Abstract

Cadmium is one of the non-biodegradable and extremely toxic heavy metals that enter into the aquatic environment by various sources. In order to provide a safe and clean water supply to the public, there is a crucial need to take some measures for removal of cadmium from wastewaters prior to their disposal in the environment. In the present study, a NiFe₂O₄-CS magnetic nanocomposite was prepared by a cross-linking reaction of chitosan with nickel ferrite (NiFe₂O₄) nanoparticles using glutaraldehyde as the cross-linking agent. The structure, morphology, and magnetic behavior of the NiFe₂O₄-CS were characterized by FTIR, XRD, FE-SEM, EDX, VSM analysis. The adsorption property of Cd (II) onto NiFe₂O₄-CS composite and the different factors that affect the adsorption, such as pH value, contact time, initial Cd (II) concentration, and the presence of foreign metal ions were extensively investigated. The Cd (II) removal efficiency of 95% was obtained within 60 min at pH 7.0 with initial Cd (II) concentration of 10 mg/L using CS/NiFe₂O₄. High amine and hydroxyl density of chitosan facilitated the chelation with Cd (II) ions, resulting in efficient adsorption. The pseudo-second-order kinetic model provided the best fit to experimental adsorption data and the equilibrium data could be well described by Langmuir adsorption isotherm. Adsorption/desorption results demonstrated that reusability of prepared NiFe₂O₄-CS was considerable. The results showed that NiFe₂O₄-CS could be employed as an effective and potential adsorbent for application in the removal of Cd (II) from wastewater.

Keywords: Wastewater Treatment, Adsorption, Magnetic Nanocomposite, Heavy Metals.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۱، شماره ۳، صفحه: ۱۲۷-۱۱۲

حذف یون کادمیم از محلول آبی با استفاده از نانوذرات مغناطیسی نیکل فریت دارای اتصال عرضی با کیتوزان

اشرف همایون فرد^۱، مهساسادات میرعلینقی^۲، رضا حاجی سیدمحمد شیرازی^۳، الهام منیری^۴

- ۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط زیست، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
۲- استادیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد ورامین- پیشوا، دانشگاه آزاد اسلامی، ورامین، ایران
m_miralinaghi@iauvaramin.ac.ir (نویسنده مسئول)
۳- استادیار، گروه منابع آب، دانشکده محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران
۴- دانشیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ورامین- پیشوا، ورامین، ایران

(دریافت ۹۷/۳/۱۱ پذیرش ۹۸/۲/۹)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

همایون فرد، ا.، میرعلینقی، م.س.، حاجی سید محمد شیرازی، ر.، منیری، ا.، ۱۳۹۹، "حذف یون کادمیم از محلول آبی با استفاده از نانوذرات مغناطیسی نیکل فریت دارای اتصال عرضی با کیتوزان" مجله آب و فاضلاب، ۳۱(۳)، ۱۲۷-۱۱۲. Doi: 10.22093/wwj.2019.118849.2631

چکیده

کادمیم یکی از فلزات سنگین تجزیه‌ناپذیر و بسیار سمی است که از منابع مختلف وارد محیط‌های آبی می‌شود. دستیابی به ذخایر آب پاک و سالم مستلزم در نظر گرفتن تمهیداتی برای حذف کادمیم از پساب‌ها، پیش از تخلیه در محیط زیست است. در این پژوهش، نانوکامپوزیت مغناطیسی NiFe₂O₄-CS با واکنش ایجاد اتصال عرضی میان کیتوزان و نانوذرات نیکل فریت (NiFe₂O₄) با استفاده از گلو تار آلدئید به عنوان عامل ایجادکننده اتصال عرضی تهیه شد. ساختار، مورفولوژی، و رفتار مغناطیسی NiFe₂O₄-CS با آنالیزهای FTIR، XRD، FE-SEM، EDX، و VSM مشخص شد. ویژگی جذب سطحی یون‌های کادمیم روی کامپوزیت NiFe₂O₄-CS و عوامل مؤثر بر آن نظیر pH، زمان تماس، غلظت اولیه کادمیم، و حضور یون‌های فلزی خارجی به طور کامل بررسی شد. بازده حذف کادمیم با غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم در لیتر در pH برابر ۷ و زمان ۶۰ دقیقه با NiFe₂O₄-CS به ۹۵ درصد رسید. چگالی بالای آمین و هیدروکسیل در کیتوزان، تشکیل کی لیت با یون‌های کادمیم را تسهیل می‌سازد و بازده فرایند جذب سطحی را افزایش می‌دهد. مدل سینتیکی شبه مرتبه اول، برازش بهتری با داده‌های تجربی جذب داشت و داده‌های تعادلی با همدمای جذبی لانگمیر به خوبی توصیف شدند. نتایج جذب/واجذب نشان داد که NiFe₂O₄-CS تهیه شده قابلیت استفاده مجدد در فرایند جذب سطحی را دارا است. مطابق نتایج این پژوهش، NiFe₂O₄-CS می‌تواند به عنوان یک جاذب بالقوه مؤثر در حذف کادمیم از پساب مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: تصفیه پساب، جذب سطحی، نانوکامپوزیت مغناطیسی، فلزات سنگین

۱- مقدمه

کادمیم یکی از فلزات به شدت سمی در آب آشامیدنی است. مقادیر اندک هر یک از ترکیبات کادمیم آلودگی‌های بسیاری را ایجاد می‌کند. عوارض کوتاه‌مدت مصرف کادمیم، تهوع، استفراغ، اسهال و انقباض عضلات، اختلال حواس، تشنج و شوک است و مصرف آن در بلندمدت موجب آسیب به کلیه‌ها، کبد، استخوان و خون می‌شود (Carolin et al., 2017). نیمه-عمر



کیتوزان در مقایسه با کربن فعال و سایر جاذب‌های رایج به‌کار رفته در تصفیه مواد آلی و معدنی، جاذبی کم هزینه و کارآمد است (Gupta and Suhas, 2009). گزارش‌های متعددی درباره عملکرد کیتوزان به‌عنوان جاذب برای حذف انواع آلاینده‌ها شامل فلزات، مواد رنگزا، مواد فنولی، فلوراید، و فسفات‌ها از آب و پساب ارائه شده است. پروتونه شدن گروه‌های آمین کیتوزان در محیط‌های اسیدی منجر به جذب آنیون‌های فلزی از طریق تبادل یون می‌شود. خواص کی‌لیت‌کنندگی کیتوزان و مشتقات آن برای یون‌های فلزی را می‌توان ناشی از فراوانی گروه‌های عاملی نظیر استامید، آمین نوع اول و یا گروه‌های هیدروکسیل دانست که به آن قابلیت متصل شدن^۳ به یون‌های فلزی مختلف را می‌بخشد. گزینش‌پذیری کیتوزان ویژگی بسیار مطلوبی است؛ از این نظر که یون‌های فلزات قلیایی و قلیایی خاکی، کی‌لیت نمی‌شوند، در صورتی که یون‌های فلزات واسطه و پس‌واسطه^۴ جدا می‌شوند (Reddy et al., 2013).

جداسازی جاذب‌های بر پایه کیتوزان از محلول آبی پس از انجام فرایند جذب سطحی با روش‌های جداسازی مرسوم نظیر فیلتر کردن و ته‌نشینی دشوار است؛ زیرا ممکن است موجب انسداد فیلترها شوند و یا از آن‌ها عبور کنند. به‌علاوه، مواد جاذب، به‌دلیل تولید لجن در صورت رها شدن در طبیعت آلودگی ثانویه ایجاد می‌کنند. در سال‌های اخیر، برای غلبه بر این مشکلات و سهولت جداسازی و بازیابی مواد جاذب، فرایند جداسازی مغناطیسی به‌عنوان روشی جایگزین برای تصفیه آب و پساب ارائه شده است (Sivashankar et al., 2014, Mehta et al., 2015, Kefeni et al., 2017, Siddiqui and Chaudhry, 2017).

مزیت اصلی این فناوری، خالص‌سازی از پساب در زمانی کوتاه با استفاده از حداقل انرژی است (Siddiqui et al., 2017). تاولر و همکاران در سال ۱۹۹۶ بازیافت رادیوم، سرب، و پولونیوم را از نمونه‌های آب دریا با یک جاذب مغناطیسی شامل منگنز دی‌اکسید پوشانده شده با مگنتیت گزارش دادند (Towler et al., 1996).

در سال ۲۰۱۸، کامپوزیت مغناطیسی $NiFe_2O_4$ /هیدروکسی آپاتیت/گرافن ($NiFe_2O_4$ /HAP/GQDs) سنتز و برای حذف یون کادمیم به روش جذب سطحی از محلول آبی مورد استفاده قرار گرفت (Kahrizi et al., 2018). نتایج نشان داد که در شرایط بهینه

کادمیم در بدن انسان نسبتاً طولانی و بین ۱۰ تا ۳۵ سال است (Ihsanullah et al., 2016).

به‌طور طبیعی، سالانه حدود ۲۵۰۰ تن کادمیم وارد محیط زیست می‌شود. حدود نیمی از این کادمیم از طریق هوازدگی سنگ‌ها وارد رودخانه‌ها می‌شود. آتش‌سوزی جنگل‌ها و آتشفشان‌ها، فعالیت‌های بشری مانند شیرابه‌های زباله‌های صنعتی، تولید کودهای فسفاته مصنوعی از منابع مهم منتشرکننده کادمیم هستند (He et al., 2017). در اکوسیستم‌های آبی، کادمیم در صدف‌های دریایی، میگوها، خرچنگ‌ها و ماهی‌ها تجمع می‌یابد. سازمان بهداشت جهانی^۱، حداکثر میزان روزانه قابل تحمل کادمیم در بدن را ۶۰ ppb اعلام کرده است. آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا^۲ نیز حداکثر سطح مجاز این عنصر در آب آشامیدنی را ۵ ppb تعیین کرده است. از این رو، تصفیه پساب از این عنصر به شدت سمی موضوعی با اهمیت است.

روش‌های زیادی نظیر روش‌های رسوب‌دهی شیمیایی، انعقاد، فیلتر کردن، اکسایش، و بیولوژیکی برای حذف فلزات سنگین از آب پیشنهاد شده است. هر یک از این روش‌ها، دارای مزایا و محدودیت‌هایی است. از میان محدودیت‌ها می‌توان به عدم کارایی بالا، نداشتن صرفه اقتصادی، حذف مقادیر اندک آلاینده، و تولید لجن سمی یا سایر مواد جانبی خطرناک اشاره کرد (Jafari et al., 2016).

اخیراً روش جذب سطحی به یک به‌فناوری پرکاربرد برای حذف هر دو نوع آلاینده آلی و معدنی تبدیل شده است (Mohan and Pittman, 2007, Miretzky and Cirelli, 2009). به این منظور مواد مختلفی به‌عنوان جاذب مورد بررسی قرار گرفته‌اند (Lim and Aris, 2013, Mohan et al., 2014, Ahmed and Ahmaruzzaman, 2016, Ihsanullah et al., 2016, Inyang et al., 2015, Vilela et al., 2016).

امروزه، استفاده از جاذب‌های متشکل از پلیمرهای طبیعی توجه بسیاری را به خود معطوف کرده است و پلی‌ساکاریدهایی نظیر کیتوزان و مشتقات آن به‌دلیل ویژگی‌های خاص، مورد استفاده پژوهشگران هستند (Niu et al., 2007, Crini and Badot, 2008).

³ Coordinating

⁴ Post transition

¹ World Health Organization (WHO)

² U.S. Environmental Protection Agency (USEPA)



۲-۲- تهیه محلول‌های کادمیم

۵۰ میلی‌لیتر محلول ذخیره اولیه از نمک نیترات کادمیم با غلظت ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه شد. غلظت‌های مختلف مورد نیاز از محلول ذخیره ثانویه با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر آماده شدند. pH محلول‌ها با استفاده از pH متر (مدل CRISON BASIC 20) و HCl و NaOH ۰/۱ مولار تنظیم شد.

۲-۳- تهیه نانوکامپوزیت مغناطیسی NiFe₂O₄-CS و نانوذرات مغناطیسی NiFe₂O₄

ابتدا ۰/۸ گرم کیتوزان در ۵۰ میلی‌لیتر بافر استیک اسید/سدیم استات حل شد. سپس ۲/۷ گرم FeCl₃.6H₂O و ۱/۱۹ گرم NiCl₂.6H₂O به ۴۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه افزوده و به مدت ۲۰ دقیقه در حمام فراصوت (مدل wise clean، کره) در دمای اتاق قرار داده شد. سپس محلول کیتوزان به این سوسپانسیون افزوده و در حمام فراصوت همزده شد. سوسپانسیون حاصل به یک بالن ته گرد سه دهانه منتقل شد. مقدار ۳ میلی‌لیتر سود ۶ مولار به صورت قطره قطره با دمای ۳۵۳ درجه کلون در اتمسفر گاز نیتروژن تحت هم‌زدن سریع و مداوم به محتویات بالن اضافه شد تا pH به ۱۰ برسد. با اتمام سود، ۰/۵ میلی‌لیتر گلو تار آلدئید به عنوان عامل ایجاد کننده اتصال عرضی از طریق دکانتور به بالن افزوده شد و این شرایط ۱/۵ ساعت در دمای ۳۴۳ درجه کلون ادامه یافت. سوسپانسیون حاصل به مدت ۴ ساعت داخل کوره با دمای ۵۷۳ درجه کلون قرار داده شد تا کامل خشک شود. آنگاه، نانوکامپوزیت NiFe₂O₄-CS چندین بار با استیک اسید ۰/۵ مولار اتانول و آب دیونیزه شسته و با آهنربا جداسازی شد و در نهایت در آون با دمای ۳۳۳ درجه کلون به مدت ۲ ساعت خشک شد. نانوذرات مغناطیسی NiFe₂O₄ بدون استفاده از کیتوزان و به روش مشابه تهیه شد (Homayonfard et al., 2018).

۲-۴- آزمایش‌های جذب سطحی

در یک ارلن ۱۰۰ میلی‌لیتری، مقدار مشخصی از نانوکامپوزیت NiFe₂O₄-CS به ۲۵ میلی‌لیتر محلول کادمیم با غلظت‌های مشخص و در یک pH معین افزوده شد و در دمای محیط با استفاده از شیکر مدل IKA^RKS 260 basic، آلمان در ۲۰۰ rpm همزده شد. در فواصل زمانی معین، جاذب به وسیله آهنربا از محلول جدا

pH برابر ۶، زمان تماس ۱۰ دقیقه، دمای ۲۹۸ درجه کلون، ۰/۰۳ میلی‌گرم جاذب و غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم در لیتر از یون کادمیم، حذف به بیش از ۹۷ درصد می‌رسد.

لیو و همکاران فریت‌های مغناطیسی آهن را به روش هم‌رسوبی در pH‌های مختلف سنتز و کارایی آنها برای حذف یون کادمیم از محیط آبی را مقایسه کردند (Liu et al., 2018).

بهترین pH برای سنتز فریت مغناطیسی با بیشترین کارایی در حذف کادمیم برابر ۹ بود. حداکثر ظرفیت فریت مغناطیسی سنتز شده در دمای ۲۹۸ درجه کلون، pH برابر ۸، و زمان تماس ۱۵۰ دقیقه برای جذب یون کادمیم ۱۶۰/۹ میلی‌گرم در لیتر به دست آمد.

زوار موسوی و لطفی نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با خاکستر برگ زیتون را برای حذف یون کادمیم از محلول آبی به کار بردند (Zavar Mousavi and Lotfi, 2015). بازده حذف یون کادمیم با غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم در لیتر در دمای ۲۷۸ درجه کلون، pH برابر ۶، و زمان تماس ۵ دقیقه با ۰/۰۵ گرم جاذب برابر ۶۲ درصد بود که با افزایش دما به ۳۱۸ درجه کلون به حدود ۴۲ درصد کاهش یافت.

کازمی نژاد و همکاران برای حذف یون کادمیم از محیط‌های آبی از نانوذرات مغناطیسی هیدروکسی آپاتیت استفاده کردند. بیشترین بازده حذف یون کادمیم با غلظت اولیه ۲۰ میلی‌گرم در لیتر در pH برابر ۵/۵، زمان تماس ۳۰ دقیقه با ۰/۱ گرم جاذب برابر با ۱۰۰ درصد بود که با افزایش غلظت اولیه کادمیم به ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر به حدود ۴۶ درصد کاهش یافت (Kazeminezhad et al., 2014).

در این پژوهش، امکان استفاده از نانوذرات مغناطیسی نیکل فریت اصلاح شده با کیتوزان (NiFe₂O₄-CS) به عنوان جاذب برای حذف کادمیم (II) از محلول‌های آبی مورد آزمایش قرار گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد شیمیایی

مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش، همگی از شرکت سیگما تهیه شدند، لذا دارای خلوص تجزیه‌ای کافی بودند.



شدند. برای مقایسه، آزمایش مشابهی در محلول حاوی Cd^{2+} تنها انجام شد. هر آزمایش سه بار تکرار شد. برای ارزیابی میزان جذب یون‌ها در حضور یکدیگر پارامتر درصد استخراج (E%) از معادله ۳ محاسبه شد

$$E(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \quad (3)$$

۷-۲- جذب سطحی کادمیم در نمونه‌های حقیقی

برای بررسی کارایی $NiFe_2O_4-CS$ بر میزان جذب کادمیم در محیط حقیقی، ابتدا ۵ میلی‌لیتر از محلول ذخیره ثانویه با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر و ۱۰ میلی‌لیتر بافر با pH بهینه ۷، درون بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری ریخته شد و با آب سطحی رودخانه روستای کونکه در استان گیلان که قبلاً سانتریفیوژ شده و ذرات معلق آن کاملاً حذف شده بود، به حجم رسانده شد. محلول حاصل با غلظت ۵ میلی‌گرم در لیتر به یک ارلن منتقل و ۱/۰ گرم جاذب $NiFe_2O_4-CS$ به آن اضافه و به مدت ۳۰ دقیقه با دستگاه تکاننده با دور همزن ۲۰۰ rpm همزده شد. سپس، جاذب با آهنربا جدا و میزان کادمیم باقیمانده در محلول حقیقی با دستگاه جذب اتمی تعیین شد. این آزمایش سه بار تکرار شد. مقدار واریانس (S^2) و انحراف استاندارد (معیار) نسبی^۱ (RSD) از معادلات ۴ تا ۶ محاسبه شد

$$\bar{C}_e = \frac{\sum_{i=1}^n C_{e,i}}{n} \quad (4)$$

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (C_{e,i} - \bar{C}_e)^2}{n-1} \quad (5)$$

$$RSD = S / \bar{C}_e \quad (6)$$

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین ویژگی‌های جاذب

۳-۱-۱- طیف‌بینی FTIR

گروه‌های عاملی موجود در ساختار پلیمر CS و نانوکامپوزیت $NiFe_2O_4-CS$ با استفاده از طیف‌بینی تبدیل فوریه زیر قرمز (FTIR) (مدل دستگاه: Spectrum Two، شرکت Perkin Elmer)

غلظت کادمیم باقیمانده در محلول با اندازه‌گیری میزان جذب آن به وسیله دستگاه جذب اتمی مدل GBC932B استرالیای تعیین شد. مقدار کادمیم جذب شده به ازای هر گرم از جاذب در زمان t و بازده حذف کادمیم از محلول به ترتیب با معادلات ۱ و ۲ محاسبه شد

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{M} \quad (1)$$

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

که در آن

q_t مقدار جذب به ازای هر گرم از جاذب، C_0 و C_t غلظت اولیه و نهایی کادمیم بر حسب میلی‌گرم در لیتر در زمان t بر حسب دقیقه، V حجم محلول بر حسب لیتر، M جرم جاذب بر حسب گرم و R راندمان حذف بر حسب درصد است.

۵-۲- بازیافت جاذب

در یک ارلن، جاذب مصرفی با ۱۰ میلی‌لیتر نیتریک اسید ۰/۵ مولار و ۱۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه مخلوط شد و با قرار دادن روی شیکر به مدت ۳۰ دقیقه شستشو داده شد. پس از شستشوی جاذب، از آن مجدداً برای جذب کادمیم در محلولی شامل ۱۰ میلی‌لیتر یون کادمیم با غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر استفاده شد. عمل جذب-واجذب ۱۰ بار تکرار شد تا قابلیت استفاده مجدد از جاذب $NiFe_2O_4-CS$ برای جذب کادمیم ارزیابی شود.

۶-۲- جذب سطحی کادمیم در حضور یون‌های خارجی

۵ میلی‌لیتر از محلول ذخیره ثانویه یون اصلی کادمیم با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر به ۵ میلی‌لیتر از محلول ذخیره ثانویه از یون خارجی با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر در یک بالن ۲۵ میلی‌لیتری افزوده و با آب دیونیزه به حجم رسانده شد. محلول حاصل به یک ارلن منتقل و ۰/۰۵ گرم از جاذب $NiFe_2O_4-CS$ به آن اضافه و به مدت ۶۰ دقیقه با دستگاه شیکر با دور همزن ۲۰۰ rpm همزده شد. سپس جاذب جدا و غلظت کادمیم باقیمانده در هریک از محلول‌ها در حضور یون خارجی با دستگاه جذب اتمی تعیین شد. یون‌های Cu^{+2} ، Pb^{+2} و Zn^{+2} به عنوان یون خارجی در نظر گرفته

¹ Relative Standard Deviation



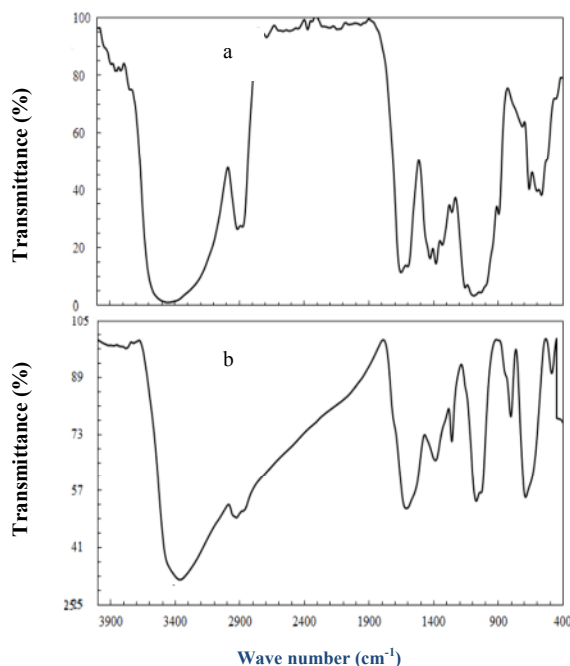


Fig. 1. FTIR spectra of (a) pure CS and (b) NiFe₂O₄-CS
شکل ۱- طیف IR خالص CS (a)، NiFe₂O₄-CS (b)

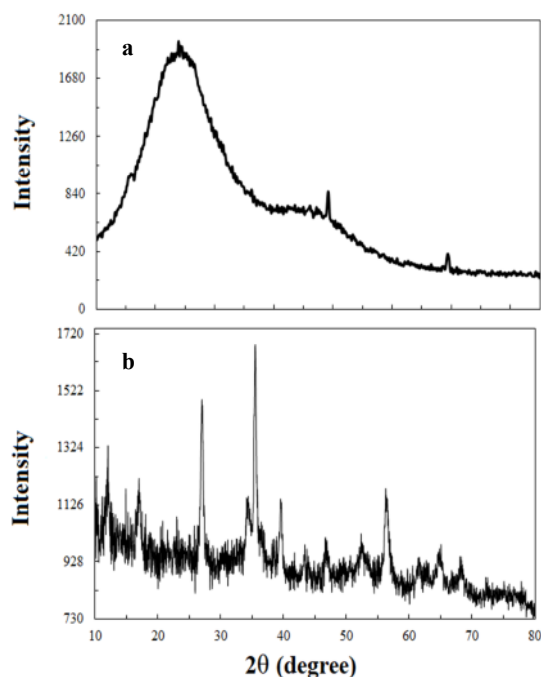


Fig. 2. XRD patterns of (a) pure CS and (b) NiFe₂O₄-CS

شکل ۲- الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) خالص CS (a)، NiFe₂O₄-CS (b)

در محدوده ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ cm⁻¹ شناسایی شد. شکل ۱-ا و b به ترتیب، طیف FTIR CS و NiFe₂O₄-CS را نشان می‌دهد. نوار جذبی پهن از ۳۶۰۰ تا ۳۲۰۰ cm⁻¹ در طیف CS FTIR (شکل ۱-ا) به همپوشانی دو ارتعاش کششی NH₂ و OH تعلق دارد. پیک‌های ظاهر شده در حدود ۲۸۵۰ تا ۲۹۲۰ cm⁻¹ به ارتعاشات کششی متقارن CH₂ و CH₃ نسبت داده می‌شوند. ارتعاشات خمشی NH₂ و کششی C-O به ترتیب، در ۱۶۴۵ و ۱۰۸۰ cm⁻¹ مشاهده می‌شوند (Li et al., 2010). طیف FTIR NiFe₂O₄-CS (شکل ۱-ب) در مقایسه با CS خالص (شکل ۱-ا)، دو پیک جذبی جدید در اعداد موجی ۶۸۵ و ۴۸۷ cm⁻¹ می‌دهد که به ترتیب، به ارتعاشات کششی Fe-O و Ni-O متعلق است و ناشی از اتصال نانوذرات NiFe₂O₄ به گروه‌های آمین CS است (Lingamdinne et al., 2016, Springer et al., 2016).

به علاوه، جابجایی قابل ملاحظه پیک‌های شاخص مربوط به ارتعاشات کششی هیدروکسیل و آمین از ۳۴۵۰ cm⁻¹ در CS خالص به ۳۳۶۵ cm⁻¹ در NiFe₂O₄-CS، برهم‌کنش میان این گروه‌ها و نانوذرات NiFe₂O₄ را تأیید می‌کند.

۳-۱-۲- آنالیز XRD

ساختار بلوری پلیمر CS و نانوکامپوزیت NiFe₂O₄-CS با تکنیک پراش اشعه ایکس (XRD) (مدل دستگاه: X'Pert Pro شرکت Panalytical) تعیین شد. الگوهای XRD مربوط به CS و NiFe₂O₄-CS به ترتیب، در شکل ۲-ا و b مشاهده می‌شوند. همان‌گونه که از شکل پیداست، کیتوزان یک پیک پهن و قوی در زاویه پراش ۲۷/۲۴۳° نشان می‌دهد (Dananjaya et al., 2018).

نتایج آنالیز XRD برای NiFe₂O₄-CS شش پیک شاخص در زوایای پراش ۱۷، ۲۷، ۳۵/۵، ۴۳/۳، ۵۳/۴، ۶۴/۷ را نشان می‌دهد که به ترتیب، متعلق به صفحات بلوری (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) نیکل فریت با ساختار اسپینل وارونه مکعبی است (Changmai and Purkait, 2017, Santhana K. Kumar and Jiang, 2015).

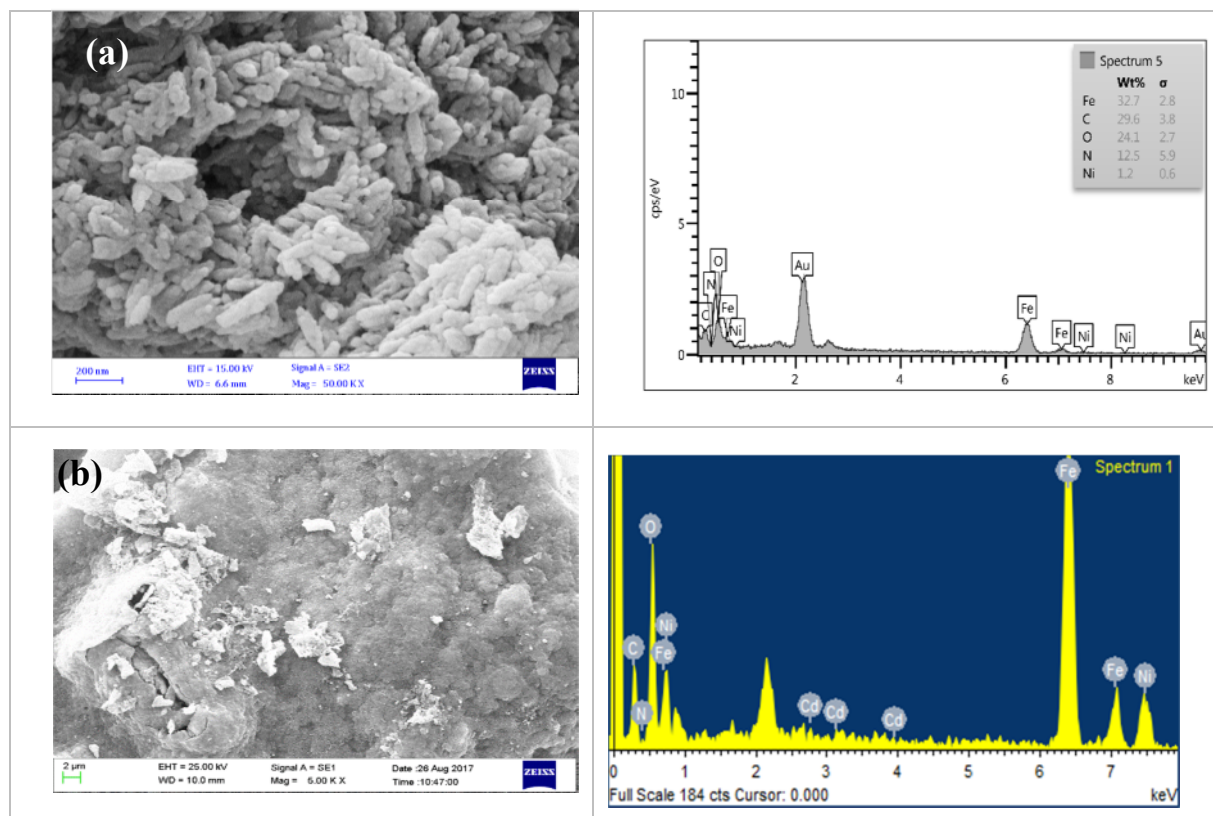


Fig. 3. FESEM images and EDAX spectra of NiFe₂O₄-CS composite (a) before and (b) after cadmium adsorption
 شکل ۳- تصاویر FESEM و طیف‌های EDX کامپوزیت NiFe₂O₄-CS قبل (a) و بعد (b) از جذب کادمیم

است. هرچند که در برخی نقاط تصویر، نانوذرات NiFe₂O₄ به دلیل برهم کنش‌های قوی دوقطبی مغناطیسی و اندازه بسیار کوچک تجمع یافته‌اند (Wang et al., 2012). پس از جذب یون فلزی کادمیم تغییرات قابل ملاحظه‌ای در سطح جاذب مشاهده می‌شود (شکل ۳-ب).

آنالیز EDX قبل از جذب یون کادمیم در شکل ۳-ا نشان می‌دهد که در کامپوزیت مغناطیسی NiFe₂O₄-CS، ۲۹/۶ درصد کربن، ۳۲/۷ درصد آهن، ۱/۲ درصد نیکل، ۲۴/۱ درصد اکسیژن، ۱۲/۵ درصد نیتروژن وجود دارد. وجود ۰/۶۱ درصد یون فلزی کادمیم در آنالیز عنصری EDX در نمودار شکل ۳-ب نشان‌دهنده موفقیت آمیز بودن حذف این یون فلزی توسط جاذب سنتز شده است.

۳-۱-۴- آنالیز VSM

خاصیت مغناطیسی نانوکامپوزیت NiFe₂O₄-CS در دمای اتاق با اعمال میدان مغناطیسی $\pm 10 \text{ KOe}$ (کیلو اورستد) (مدل دستگاه:

پیک‌های تیز و قوی ماهیت بلوری نانوذرات NiFe₂O₄ را تأیید می‌کنند. اندازه متوسط کریستالی ذرات NiFe₂O₄ در نمونه کامپوزیت با استفاده از معادله شرر^۱، ۹ نانومتر به دست آمد. این مقدار کمتر از اندازه ذرات در تصاویر FESEM است که با تجمع چندین ذره کریستالی نانوذرات توجیه می‌شود.

۳-۱-۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نشر میدان (FE-SEM)

ویژگی‌های سطحی نانوکامپوزیت NiFe₂O₄-CS به وسیله تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نشر میدان مجهز به آشکارساز تفکیک انرژی پرتو X (EDX) (مدل دستگاه: Sigma، شرکت Zeiss، آلمان) مشخص شد. شکل ۳-ا و b، به ترتیب تصاویر FESEM نانوکامپوزیت NiFe₂O₄-CS را قبل و بعد از جذب یون کادمیم نشان می‌دهد. متوسط اندازه ذرات NiFe₂O₄ در شکل ۳-ا کمتر از ۵۳ نانومتر و پراکندگی آنها تقریباً یکنواخت

¹ Scherrer Equation



NiFe₂O₄-CS در محلول آبی به ۹۹ درصد می‌رسد. در pH کم، گروه‌های عاملی آمین و هیدروکسیل موجود در کیتوزان پروتونه و دارای بار مثبت می‌شوند. به علاوه، حضور فراوان H⁺ و H₃O⁺ در محلول آبی ممکن است با یون‌های فلزی کادمیم برای جذب روی مکان‌های فعال CS/NiFe₂O₄ رقابت کنند. به این ترتیب، میان یون‌های فلزی و سطح دارای بار مثبت نانوکامپوزیت نیروی دافعه الکترواستاتیکی به وجود می‌آید و شرایط برای جذب سطحی کادمیم نامناسب‌تر می‌شود. در اغلب مطالعات نیز مشاهده شده است که میزان جذب در pH‌های پایین، کم است (Fan et al. 2017, Reddy and Lee, 2013).

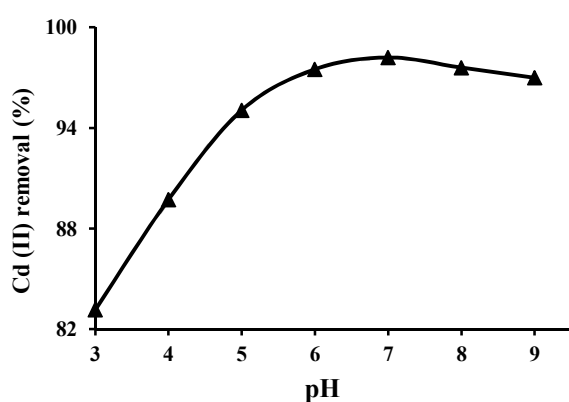


Fig. 5. Impact of different pH values on cadmium removal percentage (amount of adsorbent=0.2 g/L, contact time=120 min, initial concentration of cadmium = 10 mg/L)

شکل ۵- تاثیر pH بر بازده حذف کادمیم (مقدار جاذب = ۰/۲ گرم در لیتر جاذب، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، غلظت اولیه کادمیم = ۱۰ میلی‌گرم در لیتر)

در محدوده pH بالاتر، تعداد یون‌های H⁺ کاهش می‌یابد و سطح NiFe₂O₄-CS دارای بار منفی می‌شود که برای حذف یون‌های فلزی از طریق برهم‌کنش‌های جاذبه الکترواستاتیکی مناسب‌تر است. به علاوه، گروه‌های عاملی با افزایش pH دپروتونه می‌شوند و زوج الکترون‌های آزاد برای کوئوردینه شدن با یون فلزی کادمیم و تشکیل کمپلکس NiFe₂O₄-CS-فلز در دسترس قرار خواهند گرفت. کاهش جذب سطحی کاتیون‌های فلزی در pH بسیار بالا، به تشکیل گونه‌های هیدروکسید فلزی محلول در آب نظیر Cd(OH)⁺ و یا رسوب نامحلول Cd(OH)₂ نسبت داده می‌شود (Liu et al., 2016).

MDKFD، شرکت دانش پژوهان کویر کاشان، ایران) مورد بررسی قرار گرفت. مقدار اشباع مغناطیسی^۱ (M_s) برای جاذب CS/NiFe₂O₄ برابر ۱۹/۷۷ emu/g به دست آمد. وجود حلقه هیستریزس کوچک در شکل ۴ نشان‌دهنده ماهیت فرومغناطیس (Santhosh et al., 2015, Reddy et al., 2013). چنین موادی پاسخ‌گویی مغناطیسی مناسبی دارند و به آسانی از محلول با اعمال میدان مغناطیسی خارجی جدا می‌شوند. بنابراین، می‌توان از کامپوزیت NiFe₂O₄-CS به عنوان جاذبی با قابلیت بازیابی در حذف مؤثر آلاینده‌های فلزی از نمونه‌های آبی استفاده کرد. مقدار اشباع مغناطیسی (M_s) برای جاذب CS/NiFe₂O₄ برابر ۱۹/۷۷ emu/g است.

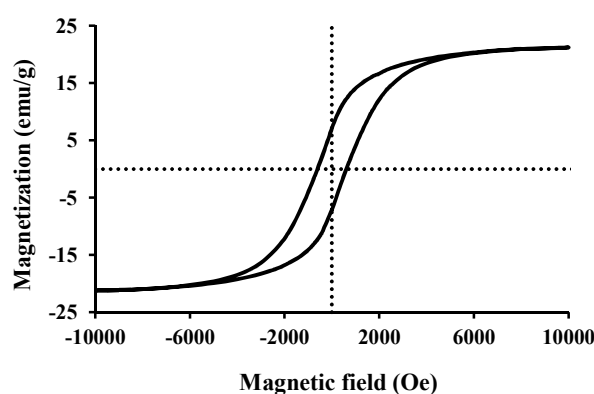


Fig. 4. VSM curve of magnetic NiFe₂O₄-CS
شکل ۴- منحنی VSM برای NiFe₂O₄-CS مغناطیسی

۲-۳- اثر پارامترهای فرایندی بر جذب سطحی ۱-۲-۳ اثر pH

pH یکی از مهم‌ترین پارامترهایی است که جذب آلاینده‌ها روی سطح مواد جاذب را کنترل می‌کند. در این مطالعه اثر pH اولیه محلول در محدوده ۳ تا ۹ بر بازده حذف یون فلزی کادمیم روی NiFe₂O₄-CS مورد بررسی قرار گرفت. در pH کمتر از ۳، پلیمر کیتوزان حل می‌شود و در pH بیشتر از ۹ یون‌های فلزی به صورت هیدروکسید رسوب می‌کنند. شکل ۵ تأثیر pH بر بازده حذف یون کادمیم توسط نانوکامپوزیت NiFe₂O₄-CS را نشان می‌دهد. مطابق این شکل، بازده حذف یون‌های فلزی با افزایش pH، افزایش می‌یابد، به طوری که در pH برابر ۷ بازده حذف کادمیم به وسیله

¹ Saturation magnetization

۲-۲-۳- اثر زمان تماس

زمان تماس میان جاذب و آلاینده‌های فلزی پارامتری مهم برای ارزیابی ویژگی‌های جذب سطحی مواد جاذب است. اثر زمان تماس بر بازده حذف یون کادمیم توسط نانوکامپوزیت NiFe₂O₄-CS در pH برابر ۷ و در محدوده زمانی بین ۵ تا ۹۰ دقیقه مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۶ تأثیر زمان بر بازده حذف یون فلزی توسط NiFe₂O₄-CS سنتزی را نشان می‌دهد. بازده حذف در ۱۵ دقیقه ابتدایی با شیب تند افزایش می‌یابد.

پس از مدتی، تغییرات آن کندتر می‌شود و با رسیدن به زمان تعادل ۶۰ دقیقه تقریباً ثابت می‌ماند. سرعت بالای جذب سطحی در ابتدا می‌تواند ناشی از فراوانی مکان‌های فعال سطحی خالی روی NiFe₂O₄-CS باشد که یون‌های فلزی کادمیم می‌توانند به آسانی با این مکان‌های فعال برهم‌کنش کنند. اما با گذشت زمان، مکان‌های فعال جذب روی NiFe₂O₄-CS به تدریج اشغال می‌شوند. همچنین، نیروی دافعه بین یون‌های کاتیونی کادمیم از اتصال آن‌ها به مکان‌های جذبی باقیمانده NiFe₂O₄-CS جلوگیری می‌کند. از این رو، از سرعت فرایند جذب سطحی کاسته می‌شود (Liu et al., 2016). بازده حذف کادمیم با غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم در لیتر در زمان ۶۰ دقیقه به وسیله NiFe₂O₄-CS، ۹۵ درصد به دست آمد.

۳-۲-۳- اثر غلظت اولیه یون فلزی

غلظت اولیه آلاینده یک نیروی محرکه مهم برای غلبه بر مقاومت انتقال جرم میان فازهای جامد و محلول است. تأثیر غلظت اولیه یون فلزی کادمیم روی بازده حذف آن توسط NiFe₂O₄ خالص و نانوکامپوزیت NiFe₂O₄-CS در محدوده غلظت‌های اولیه ۵ تا ۱۲۰ میلی‌گرم در لیتر از یون کادمیم در pH برابر ۷ و زمان تماس ۶۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۷ تأثیر غلظت اولیه کادمیم را بر بازده حذف آن توسط دو جاذب سنتزی فوق نشان می‌دهد. از شکل ۷ واضح است که با افزایش غلظت اولیه یون فلزی کادمیم از ۵ به ۱۲۰ میلی‌گرم در لیتر، بازده حذف آن به وسیله NiFe₂O₄-CS از ۹۵ به ۸۲ درصد و در مورد NiFe₂O₄ خالص از ۹۲ به ۷۰ درصد می‌رسد. دلیل کاهش بازده حذف با افزایش غلظت اولیه کادمیم، کم شدن تعداد مکان‌های آزاد جذب در غلظت‌های بالای کادمیم است (Hu et al., 2009). نکته مهم دیگر، این‌که بازده حذف در نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با کیتوزان بیشتر از نانوذرات خالص (اصلاح نشده) است. فراوانی گروه‌های عاملی (نظیر آمین نوع اول و یا گروه‌های هیدروکسیل) روی پلیمر زیستی کیتوزان، به آن قابلیت متصل شدن به یون‌های فلزی را می‌بخشد و بازده حذف کاتیون‌های فلزی به وسیله آن را بالا می‌برد (Reddy et al., 2013)

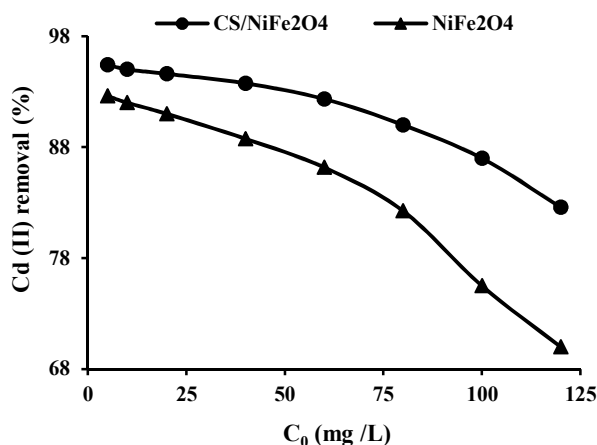


Fig. 7. Impact of different initial concentration on cadmium removal percentage (amount of adsorbent=0.5 g/L, pH=7, contact time=60 min)
شکل ۷- تأثیر غلظت اولیه بر بازده حذف کادمیم.

(مقدار جاذب = 0.5 g/L/0، pH = 7، زمان تماس = 60 min)

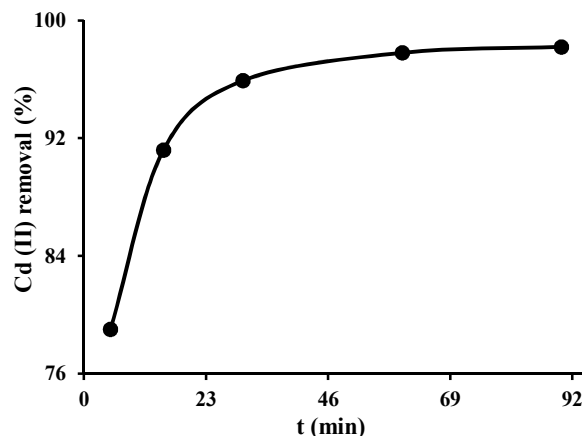


Fig. 6. Impact of contact time on cadmium removal percentage (amount of adsorbent=0.2 g/L, pH=7, initial concentration of cadmium = 10 mg/L)

شکل ۶- تأثیر زمان تماس بر بازده حذف کادمیم (مقدار جاذب = 0.2/0، pH = 7، زمان تماس = ۱۲۰ دقیقه، غلظت اولیه کادمیم ۱۰ میلی‌گرم در لیتر)



سرب، میزان حذف یون فلزی کادمیم را به ترتیب، ۶۵، ۵۸، و ۵۶ درصد کاهش می‌دهد. این کاهش را می‌توان ناشی از رقابت یون‌های خارجی با کادمیم برای جذب روی مکان‌های فعال جاذب دانست. به علاوه، وجود یون Cu^{2+} در محلول آبی مزاحمت بیشتری در حذف یون کادمیم ایجاد می‌کند و حضور یون‌های خارجی Zn^{2+} و Pb^{2+} مزاحمت تقریباً یکسانی بر حذف کادمیم دارد. با این حال، $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-CS}$ گزینش‌پذیری بالاتری برای کادمیم در مقایسه با سه یون فلزی دیگر دارد. گزینش‌پذیری بالاتر را می‌توان به تشکیل کمپلکس‌های نسبتاً قوی‌تر میان کادمیم و گروه‌های عاملی آمین یا هیدروکسیل روی کامپوزیت $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-CS}$ نسبت داد (Santhana K. Kumar et al., 2015).

جدول ۱- تأثیر غلظت یون‌های فلزی دیگر بر حذف کادمیم

Table 1. Impact of concentration of other metal ions on cadmium removal

Metal ions	C_e (mg/L)	(E%)
Cd^{2+}	7.27	100
Cu^{2+}	2.57	35.31
Zn^{2+}	3.76	51.41
Pb^{2+}	3.92	53.89

۳-۵- کاربرد $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-CS}$ در جذب سطحی Cd^{2+} در

نمونه‌های آبی حقیقی

برای ارزیابی کارایی جاذب سنتز شده در نمونه‌های آبی حقیقی، حذف یون کادمیم توسط $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-CS}$ در نمونه آب سطحی رودخانه روستای کوکنه در استان گیلان مطالعه شد. بازده حذف کادمیم و انحراف استاندارد (معیار) نسبی (RSD) در جدول ۲ آمده است. طبق داده‌های جدول، جاذب $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-CS}$ توانسته است حدود ۹۳/۵ درصد از یون کادمیم افزوده شده به نمونه آب رودخانه روستای کوکنه را حذف کند.

جدول ۲- نتایج حذف کادمیم از نمونه‌های حقیقی

Table 2. Results of cadmium removal from real samples

Sample	Added (mg/L)	Found (mg/L)	Removal (%)	RSD
River water	5.00	0.324	93.5	1.88

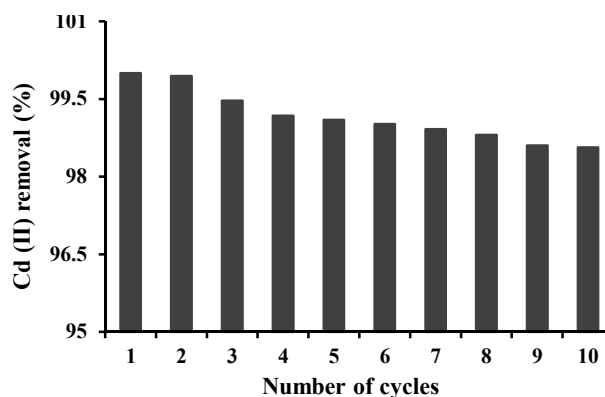


Fig. 8. Results of $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-CS}$ recovery on cadmium removal percentage

شکل ۸- نتایج بازیابی $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-CS}$ بر بازده حذف کادمیم

۳-۳- بازیافت جاذب

قابلیت بازیابی جاذب یکی از ویژگی‌های بسیار مهم آن است و به ویژه از نظر اقتصادی و مقرون به صرفه بودن استفاده از جاذب در حذف فلزات سنگین حائز اهمیت است (Li et al., 2015a). شکل ۸ نشان می‌دهد که بازده حذف یون فلزی کادمیم پس از ۱۰ بار شستشوی $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-CS}$ توسط محلول اسید نیتریک و آب و استفاده مجدد آن، تنها ۱/۴۴ درصد کاهش داشته است. بنابراین، کامپوزیت $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-CS}$ قابلیت بازیابی داشته و می‌تواند در فرایند جذب کادمیم به دفعات استفاده شود.

۳-۴- اثر یون‌های خارجی

در اغلب موارد، آب با انواع مختلفی از یون‌های فلزی سنگین آلوده می‌شود. از این رو، مطالعه عملکرد جذب سطحی یک جاذب در محلول حاوی یون‌های فلزی مختلف ضروری است. در این پژوهش، حذف رقابتی بین کادمیم و فلزات دیگر به وسیله جاذب $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-CS}$ ، با افزودن کاتیون‌های فلزی (Cu^{2+} ، Pb^{2+} ، و Zn^{2+}) به محلول حاوی یون اصلی کادمیم بررسی شد. فرایند جذب کادمیم در محلول خالص بدون وجود یون فلزی دیگر نیز انجام شد تا مقایسه‌ای میان این حالت با شرایط وجود یون خارجی در محلول کادمیم انجام گیرد. مقدار محاسبه شده برای پارامتر درصد استخراج کادمیم (E%) یون کادمیم در جدول ۱ آمده است. نتایج بیانگر آن است که جاذب $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-CS}$ بدون حضور یون‌های خارجی قادر به حذف ۱۰۰ درصد یون‌های کادمیم است، اما حضور یون‌های مس، روی و

۳-۶- سینتیک جذب سطحی

رایج ترین مدل های سینتیک مورد استفاده شامل شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای برازش داده های تجربی جذب یون فلزی روی NiFe₂O₄-CS به روش غیرخطی و با استفاده از نسخه ۹/۰ نرم افزار Mathematica به کار برده شد. معادلات ریاضی مدل های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم به صورت زیر است

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (7)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (8)$$

که در آن

q_t و q_e به ترتیب، ظرفیت جذب در زمان تعادل بر حسب میلی گرم بر گرم و زمان t و k_1 (1/min) و k_2 (g/mg min) به ترتیب، ثابت سرعت شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم است. جدول ۳ پارامترهای سینتیک و ضرایب تعیین حاصل از برازش مدل ها با داده های تجربی در غلظت های ۱۰، ۲۰، ۴۰ میلی گرم در لیتر از یون فلزی و شکل ۹ نمودارهای مدل های سینتیک جذب سطحی کادمیم را نشان می دهد. ضرایب تعیین برای مدل شبه مرتبه دوم برای هر سه غلظت یون فلزی، یک است. به علاوه، ظرفیت های جذب محاسبه شده بر مبنای مدل شبه مرتبه دوم در مقایسه با مدل شبه مرتبه اول انطباق نزدیک تری با ظرفیت های جذب تجربی دارند. این امر نشان دهنده آن است که جذب سطحی کادمیم روی NiFe₂O₄-CS از مدل سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می کند.

داده های جدول ۳ همچنین نشان می دهند که با افزایش غلظت اولیه یون کادمیم از ۱۰ به ۴۰ میلی گرم در لیتر، ظرفیت جذب تعادلی، از ۴/۹۹ به ۱۸/۹۰ میلی گرم بر گرم افزایش می یابد، هر چند که ثابت سرعت شبه مرتبه دوم، k_2 ، از ۱۵۱۱/۰ به ۲۱۲/۰ کاهش پیدا می کند. افزایش ظرفیت جذب تعادلی با افزایش غلظت اولیه یون فلزی، می تواند به دلیل افزایش نیروی ناشی از گرادیان غلظت باشد (Liu et al., 2016)

به علاوه، در غلظت های اولیه پایین جذب یون فلزی روی

جاذب بسیار سریع است و فرایند جذب سطحی در زمان کوتاه تری به تعادل می رسد.

۳-۷- همدمای جذب سطحی

طراحی یک سامانه جذب سطحی مطلوب مستلزم درک بهتر برهم کنش جاذب و جذب شونده است (Li et al., 2015b). داده های تعادلی با شکل های غیرخطی دو همدمای جذبی دو پارامتری (لانگمیر، فروندلیچ) تجزیه و تحلیل شد.

مدل لانگمیر بر مبنای جذب همگن و تک لایه ای جذب شونده با انرژی های یکسان روی مکان های فعال جذب در سطح جاذب است. مدل فروندلیچ بر مبنای جذب ناهمگن و چند لایه ای جذب شونده روی سطح جاذب است. معادلات ریاضی مدل های لانگمیر، فروندلیچ به ترتیب زیر است

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (9)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (10)$$

که در آن

K_L (L/mg) ثابت همدمای لانگمیر و q_m (mg/g) حداکثر ظرفیت جذب جاذب برای ایجاد تک لایه است. K_F (mg^{1-1/n} L^{1/n}/g) و n ثابت های وابسته به دمای فروندلیچ هستند؛ پارامتر n نشان دهنده ناهمگنی سطح است و K_F با ظرفیت جذب متناسب است. مقدار پارامترهای همدمایی و ضرایب تعیین (R^2) محاسبه شده با استفاده از مدل های فوق در جدول ۴ آمده است.

شکل ۱۰ همدمای جذب سطحی جذب سطحی کادمیم روی نانوکامپوزیت NiFe₂O₄-CS و نانوذرات NiFe₂O₄ خالص را در شرایط یکسان نشان می دهد. از مقایسه ضرایب همبستگی (R^2) داده شده در جدول ۴ و نمودارهای نشان داده شده در شکل ۱۰ می توان دریافت که جذب سطحی یون فلزی کادمیم روی NiFe₂O₄ و NiFe₂O₄-CS با مدل همدمای لانگمیر بهتر توصیف می شود. این امر نشان می دهد که جذب کادمیم در مکان های همگن هر دو جاذب به صورت تک لایه رخ می دهد.

یک ثابت بدون بعد که پارامتر تعادل R_L نامیده می شود،



جدول ۳- پارامترهای مدل‌های سینتیکی برای جذب سطحی کادمیم روی $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-CS}$

Table 3. Kinetic model parameters for cadmium adsorption on $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-CS}$

Kinetic model	Parameter	Cd^{2+} initial concentration (mg/L)		
		10	20	40
Pseudo first order	k_1 (1/min)	0.3412	0.2938	0.2379
	$q_{e,\text{cal}}$ (mg/g)	4.8007	9.3139	17.7292
	R^2	0.9994	0.9989	0.9985
Pseudo second order	k_2 (g/mg min)	0.1511	0.0576	0.0212
	$q_{e,\text{cal}}$ (mg/g)	4.9896	9.7869	18.9002
	R^2	1.0000	1.0000	1.0000
	$q_{e,\text{exp}}$ (mg/g)	4.9100	9.6050	18.4500

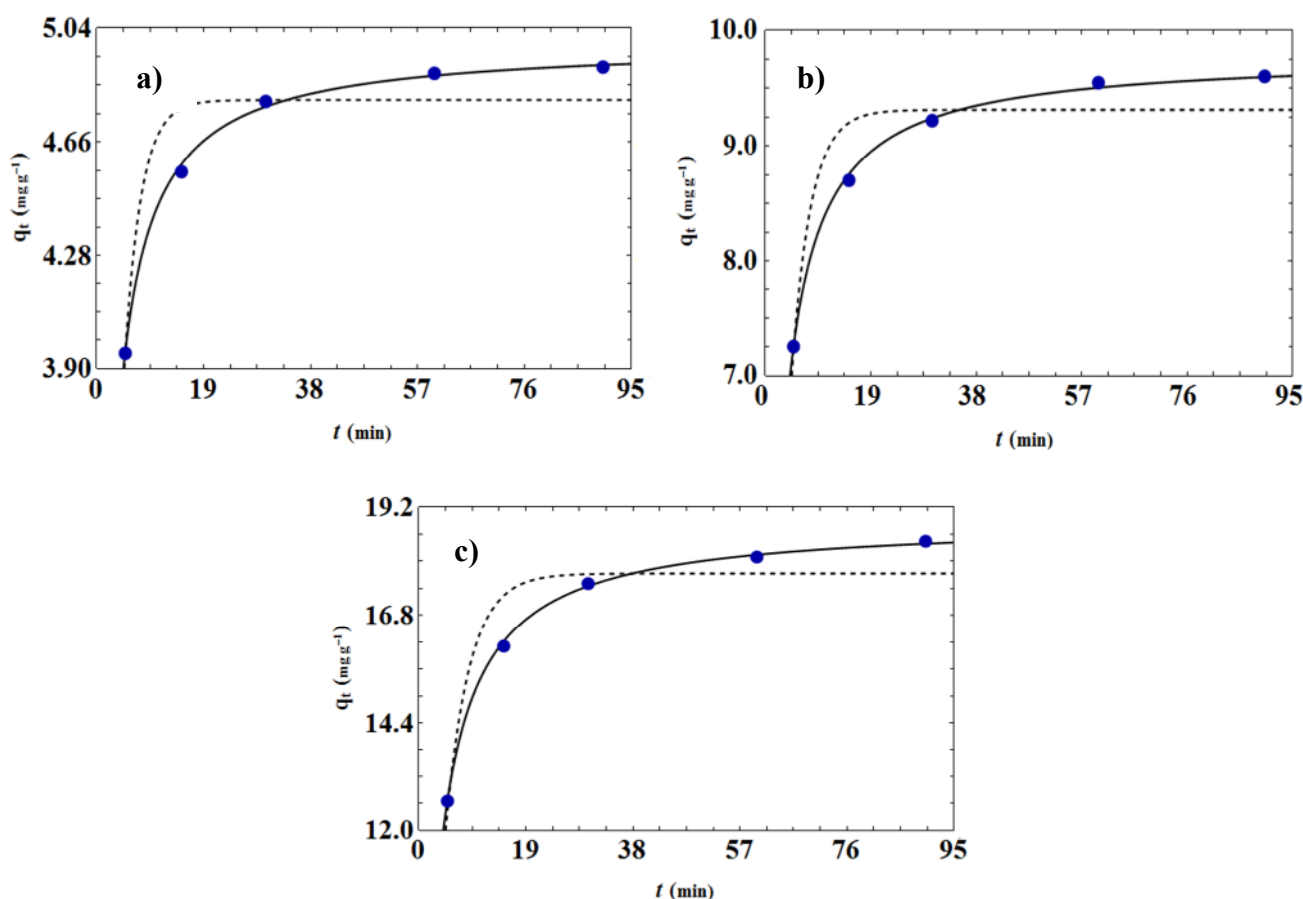


Fig. 9. Pseudo-first-order (dashed line) and pseudo-second-order (solid line) kinetic models for cadmium adsorption with initial concentration of (a) 10 mg/L, (b) 20 mg/L, and (c) 40 mg/L on $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-CS}$

شکل ۹- نمودار غیرخطی مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول (خط چین) و شبه مرتبه دوم (خط تیره) برای جذب سطحی کادمیم با غلظت‌های (a) ۱۰، (b) ۲۰ و (c) ۴۰ میلی‌گرم در لیتر روی $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-CS}$



جدول ۴- پارامترهای مدل‌های هم‌دما برای جذب سطحی کادمیم
Table 4. Isotherm model parameters for cadmium adsorption

Isotherm	Parameter	Absorbent	
		NiFe ₂ O ₄ -CS	NiFe ₂ O ₄
Langmuir	q _m (mg/g)	25.5534	20.5513
	K _L (L/mg)	0.1643	0.1205
	R _L	0.0483	0.0646
	R ²	0.9999	0.9998
Freundlich	K _F (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} /g)	4.5989	3.3936
	n	1.9875	2.1482
	R ²	0.9910	0.9896

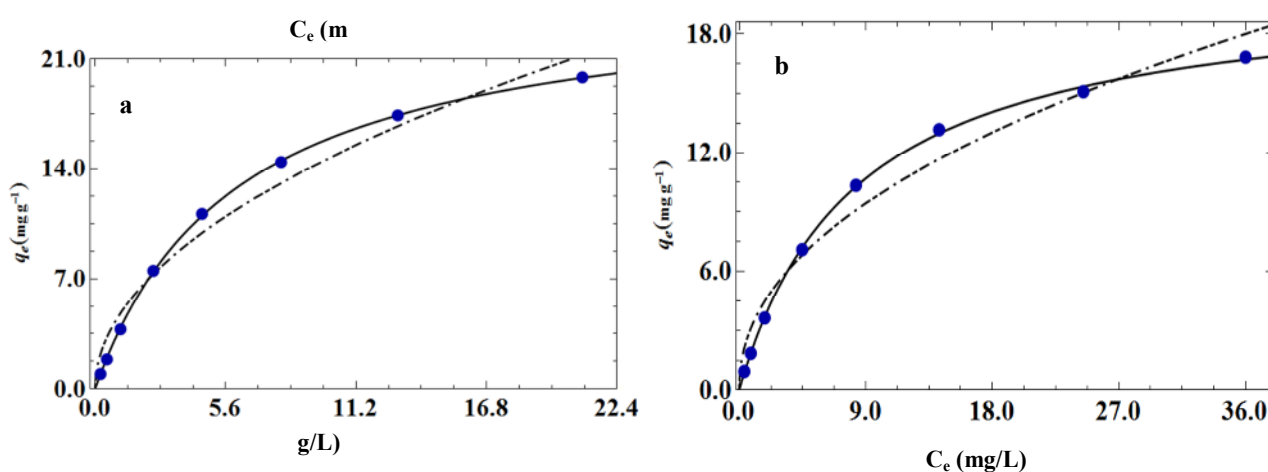


Fig. 10. Langmuir (solid line) and Freundlich (dashed line) isotherm models for cadmium adsorption on (a) NiFe₂O₄-CS and (b) NiFe₂O₄ adsorbents

شکل ۱۰- مدل‌های هم‌دما برای لانگمیر (خط تیره) و فروندلیچ (خط چین) برای جذب سطحی کادمیم روی جاذب‌های (a) NiFe₂O₄-CS و (b) NiFe₂O₄

مقدار ثابت ناهمگنی سطح n، در مدل فروندلیچ نیز برای جذب نامطلوب کمتر از یک است و برای جذب مطلوب در محدوده ۱ تا ۱۰ قرار دارد (Liu et al., 2016). مقدار n در جدول ۴ برای NiFe₂O₄-CS و NiFe₂O₄ بیش از یک به دست آمد که تأیید دیگری بر مناسب بودن جذب سطحی یون فلزی کادمیم، روی هر دو جاذب مورد بررسی است.

بر طبق جدول ۴ حداکثر ظرفیت جذب جاذب، q_m، در ۲۹۸ کلوین و pH برابر ۷ برای NiFe₂O₄-CS، ۲۵/۵۵ میلی‌گرم بر گرم و برای NiFe₂O₄ خالص، ۲۰/۵۵ میلی‌گرم بر گرم است. از این رو، اصلاح NiFe₂O₄ با کیتوزان که دارای گروه‌های عاملی بیشتری برای اتصال به یون‌های فلزی است، مقدار q_{max} را برای حذف یون فلزی کادمیم بهبود می‌بخشد.

برای بیان ویژگی اصلی هم‌دما لانگمیر به کار می‌رود. R_L با معادله زیر تعریف می‌شود

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (11)$$

که در آن K_L (L/mg) ثابت تعادلی لانگمیر و C₀ بالاترین غلظت اولیه یون فلزی است. مقادیر 0 < R_L < 1 نشان دهنده مطلوب بودن فرایند است (Liu et al., 2016). مقدار R_L برای جذب سطحی کادمیم روی NiFe₂O₄-CS و NiFe₂O₄ در محدوده صفر تا یک قرار دارد. بنابراین، فرایند جذب روی هر دو جاذب مطلوب است.



۴- نتیجه‌گیری

به ترتیب، ۲۰/۵۵ و ۲۵/۵۵ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. بازده حذف یون‌های کادمیم پس از ده بار چرخه جذب- واجذب همچنان قابل ملاحظه باقی ماند. مطابق نتایج، کامپوزیت $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-CS}$ می‌تواند به‌عنوان جاذبی مؤثر و کارآمد در جداسازی کادمیم از آب مورد استفاده قرار گیرد.

۵- قدردانی

نویسندگان مقاله مراتب قدردانی خود را از دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم تحقیقات تهران و واحد ورامین- پیشوا به دلیل حمایت‌های همه جانبه اعلام می‌دارند.

در این پژوهش، نانوکامپوزیت $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-CS}$ به‌عنوان جاذبی نوین برای حذف یون فلزی Cd^{2+} از آب تهیه شد. $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-CS}$ در دمای اتاق فرومغناطیس است و به آسانی با میدان مغناطیسی خارجی از محلول آبی جدا می‌شود. این ویژگی هزینه تصفیه پساب را کاهش می‌دهد. گزینش‌پذیری $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-CS}$ برای جذب سطحی یون‌های کادمیم بیش از یون‌های فلزی Cu^{2+} ، Pb^{2+} و Zn^{2+} بود. به علاوه، $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-CS}$ ظرفیت بالایی را در جذب Cd^{2+} نشان داد. حداکثر ظرفیت جذب نانوذرات NiFe_2O_4 و نانوکامپوزیت $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-CS}$ در ۲۹۸ کلوین و pH برابر ۷ و زمان ۶۰ دقیقه

References

- Ahmed, M. J. K. & Ahmaruzzaman, M. 2016. A review on potential usage of industrial waste materials for binding heavy metal ions from aqueous solutions. *Journal of Water Process Engineering*, 10, 39-47.
- Carolin, C. F., Kumar, P. S., Saravanan, A., Joshiba, G. J. & Naushad, M. 2017. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 2782-2799.
- Changmai, M. & Purkait, M. K. 2017. Kinetics, equilibrium and thermodynamic study of phenol adsorption using NiFe_2O_4 nanoparticles aggregated on PAC. *Journal of Water Process Engineering*, 16, 90-97.
- Crini, G. & Badot, P.-M. 2008. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, 33, 399-447.
- Dananjaya, S. H. S., Kumar, R. S., Yang, M., Nikapitiya, C., Lee, J. & De Zoysa, M. 2018. Synthesis, characterization of ZnO-chitosan nanocomposites and evaluation of its antifungal activity against pathogenic *Candida albicans*. *International Journal of Biological Macromolecules*, 108, 1281-1288.
- Fan, C., Li, K., Li, J., Ying, D., Wang, Y. & Jia, J. 2017. Comparative and competitive adsorption of Pb (II) and Cu(II) using tetraethylenepentamine modified chitosan/ CoFe_2O_4 particles. *Journal of Hazardous Materials*, 326, 211-220.
- Gupta, V. K. & Suhas 2009. Application of low-cost adsorbents for dye removal--a review. *Journal of Environmental Management*, 90, 2313-2342.
- He, J., Li, Y., Wang, C., Zhang, K., Lin, D., Kong, L., et al. 2017. Rapid adsorption of Pb, Cu and Cd from aqueous solutions by β -cyclodextrin polymers. *Applied Surface Science*, 426, 29-39.
- Homayonfard, A., Miralinaghi, M., Shirazi, R. H. S. M. & Moniri, E. 2018. Efficient removal of cadmium (II) ions from aqueous solution by CoFe_2O_4 /chitosan and NiFe_2O_4 /chitosan composites as adsorbents. *Water Science and Technology*, 78, 2297-2307.
- Hu, J., Chen, C., Zhu, X. & Wang, X. 2009. Removal of chromium from aqueous solution by using oxidized multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 1542-1550.
- Ihsanullah, Abbas, A., Al-Amer, A. M., Laoui, T., Al-Marri, M. J., Nasser, M. S., et al. 2016. Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: critical review of adsorption applications. *Separation and Purification Technology*, 157, 141-161.



- Inyang, M. I., Gao, B., Yao, Y., Xue, Y., Zimmerman, A., Mosa, A., et al. 2015. A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 46, 406-433.
- Jafari, A. J., Kakavandi, B., Kalantary, R. R., Gharibi, H., Asadi, A., Azari, A., et al. 2016. Application of mesoporous magnetic carbon composite for reactive dyes removal: process optimization using response surface methodology. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33, 2878-2890.
- Kahrizi, P., Mohseni-Shahri, F. S. & Moeinpour, F. 2018. Adsorptive removal of cadmium from aqueous solutions using NiFe₂O₄/hydroxyapatite/graphene quantum dots as a novel nano-adsorbent. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 8, 441-452.
- Kazeminezhad, I., Ahmadizadeh, S. & Babaie, A. A. 2014. Application of magnetic hydroxyapatite nanoparticles for removal of Cd²⁺ from aqueous solutions. *Journal of Environmental Studies*, 40, 739-750.
- Kefeni, K. K., Mamba, B. B. & Msagati, T. A. M. 2017. Application of spinel ferrite nanoparticles in water and wastewater treatment: a review. *Separation and Purification Technology*, 188, 399-422.
- Li, H., Zhang, L., Sun, Z., Liu, Y., Yang, B. & Yan, S. 2015a. One-step synthesis of magnetic 1,6-hexanediamine-functionalized reduced graphene oxide-zinc ferrite for fast adsorption of Cr (vi). *RSC Advances*, 5, 31787-31797.
- Li, L., Wang, Z., Ma, P., Bai, H., Dong, W. & Chen, M. 2015b. Preparation of polyvinyl alcohol/chitosan hydrogel compounded with graphene oxide to enhance the adsorption properties for Cu (II) in aqueous solution. *Journal of Polymer Research*, 22, 150.
- Li, L. H., Deng, J. C., Deng, H. R., Liu, Z. L. & Xin, L. 2010. Synthesis and characterization of chitosan/ZnO nanoparticle composite membranes. *Carbohydrate Research*, 345 (8), 994-998.
- Lim, A. P. & Aris, A. Z. 2013. A review on economically adsorbents on heavy metals removal in water and wastewater. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 13, 163-181.
- Lingamdinne, L. P., Koduru, J. R., Choi, Y.-L., Chang, Y.-Y. & Yang, J.-K. 2016. Studies on removal of Pb (II) and Cr (III) using graphene oxide based inverse spinel nickel ferrite nano-composite as sorbent. *Hydrometallurgy*, 165, 64-72.
- Liu, F., Zhou, K., Chen, Q., Wang, A. & Chen, W. 2018. Comparative study on the synthesis of magnetic ferrite adsorbent for the removal of Cd(II) from wastewater. *Adsorption Science and Technology*, 36, 1456-1469.
- Liu, Y., Xu, L., Liu, J., Liu, X., Chen, C., Li, G., et al. 2016. Graphene oxides cross-linked with hyperbranched polyethylenimines: preparation, characterization and their potential as recyclable and highly efficient adsorption materials for lead(II) ions. *Chemical Engineering Journal*, 285, 698-708.
- Mehta, D., Mazumdar, S. & Singh, S. K. 2015. Magnetic adsorbents for the treatment of water/wastewater-a review. *Journal of Water Process Engineering*, 7, 244-265.
- Miretzky, P. & Cirelli, A. F. 2009. Hg (II) removal from water by chitosan and chitosan derivatives: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 167, 10-23.
- Mohan, D & Pittman, C. U. J. 2007. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-a critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 142, 1-53.
- Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y. S. & Pittman, C. U. J. 2014. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent-a critical review. *Bioresource Technology*, 160, 191-202.
- Niu, C., Wu, W., Wang, Z., Li, S. & Wang, J. 2007. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by crosslinked carboxymethyl konjac glucomannan. *Journal of Hazardous Materials*, 141, 209-214.



- Reddy, D. H. & Lee, S. M. 2013. Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions. *Advanced Colloid Interface Science*, 201-202, 68-93.
- Santhana K. Kumar, A. & Jiang, S.-J. 2015. Preparation and characterization of exfoliated graphene oxide-l-cystine as an effective adsorbent of Hg (II) adsorption. *RSC Advances*, 5, 6294-6304.
- Santhosh, C., Kollu, P., Felix, S., Velmurugan, V., Jeong, S. K. & Grace, A. N. 2015. CoFe₂O₄ and NiFe₂O₄@graphene adsorbents for heavy metal ions – kinetic and thermodynamic analysis. *RSC Advances*, 5 (28), 28972-965.
- Siddiqui, S. I. & Chaudhry, S. A. 2017. Iron oxide and its modified forms as an adsorbent for arsenic removal: a comprehensive recent advancement. *Process Safety and Environmental Protection*, 111, 592-626.
- Sivashankar, R., Sathya, A. B., Vasantharaj, K. & Sivasubramanian, V. 2014. Magnetic composite an environmental super adsorbent for dye sequestration – a review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 1-2, 36-49.
- Springer, V., Pecini, E. & Avena, M. 2016. Magnetic nickel ferrite nanoparticles for removal of dipyrone from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 3882-3890.
- Towler, P. H., Smith, J. D. & Dixon, D. R. 1996. Magnetic recovery of radium, lead and polonium from seawater samples after preconcentration on a magnetic adsorbent of manganese dioxide coated magnetite. *Analytica Chimica Acta*, 328, 53-59.
- Vilela, D., Parmar, J., Zeng, Y., Zhao, Y. & Sanchez, S. 2016. Graphene-based microbots for toxic heavy metal removal and recovery from water. *Nano Letters*, 16, 2860-2866.
- Wang, L., Li, J., Wang, Y., Zhao, L. & Jiang, Q. 2012. Adsorption capability for Congo red on nanocrystalline MFe₂O₄ (M=Mn, Fe, Co, Ni) spinel ferrites. *Chemical Engineering Journal*, 181-182, 72-79.
- Zavar Mousavi, S. H. & Lotfi, Z. 2015. Removal of nickel and cadmium from aqueous solution by modified magnetic nanoparticles. *Journal of Water and Wastewater*, 26 (1), 11-20. (In Persian)

