مقاله پژوهشی
مجله دانشگاه علوم پزشکی رفسنجان
دوره ۱۸، اسفند ۱۳۹۸، ۱۲۶۹-۱۲۵۳

مطالعه اثر استفاده از نانو ذره اکسید آهن در حذف فلز کادمیوم از محیط‌های آبی: یک مطالعه آزمایشگاهی

نجلا حمیدیان‌فر[۱]، محمد هادی ابوالحسنی[۲]، میترا عطاآبادی[۳]

دریافت مقاله: ۹۷/۱۰/۲۲ ارسال مقاله به نویسنده جهت اصلاح: ۹۷/۱۲/۲۰ دریافت اصلاحیه از نویسنده: ۹۸/۶/۲۷ پذیرش مقاله: ۹۸/۶/۳۰

چکیده

زمینه و هدف: کادمیوم یکی از فلزات سنگین است، که دارای سمیت بالا و خاصیت تجمع پذیری بالا در بافت زنده است. هدف از انجام این پژوهش تعیین کارآیی نانوذره اکسید آهن در جذب کادمیوم از محیط‌های آبی بود.

مواد و روش: این مطالعه آزمایشگاهی در تابستان سال ۱۳۹۷ انجام شد. برای تعیین خصوصیات جاذب XRD (X-ray powder diffraction) و SEM (Scanning electron microscope) و برای بررسی گروه‌های عملکردی جاذب از آنالیز FTIR (Fourier-transform infrared spectroscopy) استفاده شد. فاکتورهای مختلف از قبیل pH، غلظت کادمیوم، زمان تماس و مقدار جاذب در حذف کادمیوم بررسی شد. ایزوترم‌های جذب لانگمویر و فروندلیچ برای توصیف داده‌های جذب استفاده شدند. جهت پردازش داده‌های حاصل از طرح بلوک کاملاً تصادفی استفاده شد.

یافته‌ها: میزان جذب بعد از ۲۰ دقیقه به‌صورت ثابت در آمد (۶۱٪، P=۰/۰۳۲). بیش‌ترین میزان جذب در pH=۷ حاصل شد (۹۹٪، P= ۰/۰۴۳) و کم‌ترین مقدار جذب با اختلاف معنی‌داری در pH=۳ دیده شد (۶۸٪، P= ۰/۰۴۸). میزان جذب فلز با اختلاف معنی‌داری نسبت به سایرین در غلظت ۲۰ میلی‌گرم در لیتر بیش‌ترین و در غلظت ۹۰ میلی‌گرم در لیتر کم‌ترین بود (۹۷ درصد و ۷۰/۵ درصد)(P=۰/۰۳۹). در ارتباط با تأثیر مقدار جاذب اکسیدآهن بیش‌ترین جذب در ۲ گرم در لیتر و کم‌ترین درصد جذب در ۰/۵ گرم در لیتر با اختلاف معنی‌داری مشاهده شد (۹۷/۹۶ درصد و ۷۵ درصد)(P=۰/۰۴۷). جذب کادمیوم توسط اکسیدآهن با مدل لانگمویر مطابقت داشت (R^2=۰/۴۸۸۸).

نتیجه‌گیری: با توجه به نتایج پیشنهاد می‌شود از پوشش نانوذرات برای افزایش راندمان جذب کادمیوم استفاده کرد و می‌توان آن را به عنوان روش مؤثری در حذف کادمیوم برشمرد.

واژه‌های کلیدی: نانو ذره اکسید آهن، کادمیوم، جذب، ایزوترم

۱- کارشناس ارشد محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی اصفهان (خوراسگان)، اصفهان، ایران

۲- (نویسنده مسئول) استادیار، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، مرکز تحقیقات پسماند و پساب، دانشگاه آزاد اسلامی اصفهان (خوراسگان)، اصفهان، ایران. تلفن: ۰۹۱۳۱۷۰۵۰۳۳، دورنگار: ۰۳۱-۳۵۳۵۴۱۱۷، پست الکترونیکی: hadi.mha2001@yahoo.com

۳- استادیار، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، گروه خاکشناسی، مرکز تحقیقات پسماند و پساب، دانشگاه آزاد اسلامی اصفهان (خوراسگان)، اصفهان، ایران

مقدمه

در سال‌های اخیر افزایش مصرف آب باعث کاهش منابع آب شده است. تخلیه انواع فاضلاب‌های خانگی، فضولات حیوانی، پساب‌های صنعتی، زهکش‌های کشاورزی سهم عمده‌ای در آلودگی منابع آبی دارد. محدودیت منابع آبی، کمبود بارندگی، خطر بحران آب در کشور و اهمیت بازیابی مجدد آب از یک سو و افزایش آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی به وسیله فلزات سنگین و سایر آلاینده‌ها از سوی دیگر، یافتن راه‌حل‌های زیست محیطی را در جهت حذف این مواد از منابع آبی ضروری می‌سازد. در بین آلاینده‌های منابع آب، فلزات سنگین به دلیل سمی بودن این عناصر توجه محققان را به خود جلب کرده است [۱].

کادمیوم از طریق احتراق سوخت‌های فسیلی، تولید فلز، آبکاری، ساخت باطری، کودهای شیمیایی فسفات و رنگدانه‌ها وارد محیط زیست می‌گردد. حد مجاز استاندارد کادمیوم برای تخلیه پساب صنایع در آب‌های سطحی برابر ۰/۱ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار تخلیه به چاه جاذب برابر ۰/۱ میلی‌گرم بر لیتر و برای مصارف کشاورزی و آبیاری حدود ۰/۰۵ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد. حد مجاز بین المللی از نظر سازمان جهانی بهداشت برابر ۰/۳ میکروگرم برلیتر و طبق استاندارد USEPA (United States Environmental Protection Agency) برابر ۵ میکروگرم بر لیتر می‌باشد [۲].

کادمیوم که از منابع گوناگون به زیست بوم، پیکره گیاه و زنجیره غذایی انسان‌ها و حیوانات راه می‌یابد و خسارت‌های جدی به بار می‌آورد [۳]. عنصر سنگین کادمیوم منجر به بیماری‌های بسیاری نظیر فشار خون، آسیب‌های کلیوی، دیابت، ناهنجاری‌های اسکلتی و اختلالات قلبی و عروقی می‌شود، بنابراین حذف این فلز از محیط زیست اهمیت ویژه‌ای دارد [۴].

بسیاری از روش‌های تصفیه شامل جذب سطحی، رسوب سازی، فیلتر کردن (فیلتر کردن بیولوژیکی و یا فیزیکی)، الکترودیالیز، جداسازی غشایی، انعقاد و اکسیداسیون برای تصفیه پساب‌های حاوی فلزات سنگین مورد استفاده قرار می‌گیرند [۵]. شیوه‌های سنتی مانند، رسوب شیمیایی و الکتروشیمیایی برای صنایع کوچک و متوسط مقیاس به لحاظ اقتصادی عملی نیستند، زیرا علاوه بر بالا بودن هزینه‌های این روش‌ها، مقادیر عظیمی از لجن شیمیایی سمی را نیز تولید می‌نمایند [۶]. جذب سطحی یکی از مهم‌ترین روش‌ها برای برداشت فلزات سنگین از فاضلاب است و دارای کارآیی بالایی می‌باشد [۷].

در طول چند دهه گذشته فناوری نانو با توجه به خواص فیزیک و شیمیایی منحصر به فرد به عنوان یک بخش اقتصادی مبتنی بر دانش به سرعت در حال رشد است. نانو تکنولوژی دستکاری عمدی مواد در اندازه کمتر از ۱۰ نانو است [۸].

از میان نانو ذرات مغناطیسی، نانو ذرات اکسید آهن به علت سهولت ساخت، امکان عامل‌دار کردن و پوشش‌دار کردن این نانو ذرات و نیز در مواردی دارا بودن خواص ابرمغناطیس نسبت به حالت توده، مسیری مناسب را برای فناوری

جداسازی مغناطیس آلاینده‌ها فراهم می‌آورد [۹]. نانو ذرات اکسید آهن موقعیت و اهمیت بالایی دارند. به دلیل این‌که به راحتی از محلول در یک میدان مغناطیسی برای بازیابی و استفاده مجدد جدا می‌شوند و در کاهش هزینه‌ها مؤثر هستند.

نتایج نشان داده‌اند که نانو ذرات اکسید آهن جاذبی بسیار مناسب برای حذف فلزات سنگین هستند [۱۰]. در همین راستا مطالعه‌های زیادی صورت گرفت که از جمله آن می‌توان به مطالعه‌ای که توسط Karimi و همکاران بر روی ارزیابی فرآیند جذب سطحی یون‌های کادمیوم از فاضلاب سنتتیک با نانو ذرات آهن مغناطیسی سنتز شده صورت گرفت [۲] و مطالعه‌ای که توسط Bahrami و همکاران نیز بر روی حذف کادمیوم از محلول‌های آبی با استفاده از نانوذرات اصلاح شده مگنتیت صورت گرفت [۳]، اشاره کرد. لذا هدف از انجام این مطالعه تعیین امکان استفاده از نانو ذره اکسید آهن به عنوان جاذب در حذف فلز کادمیوم از محیط آبی طی فرآیند جذب سطحی بود.

مواد و روش‌ها

این مطالعه از نوع آزمایشگاهی است که در تابستان سال ۱۳۹۷ در پژوهشکده پسماند و پساب دانشگاه آزاد اسلامی انجام شد در ضمن این مطالعه دارای کد اخلاق از دانشگاه آزاد اسلامی واحد اصفهان (خوراسگان) با کد ثبتی IR.IAU.KHUISF.REC می‌باشد. در این پژوهش برای حذف فلز سنگین کادمیوم (II) از محلول استوک ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر کادمیوم از نمک $Cd(NO_3)_2.4H_2O$ در بالون ۵۰۰ میلی‌لیتری استفاده شد. با در نظر گرفتن ۴ تیمار ۱- جذب وابسته به pH ۲- جذب وابسته به غلظت اولیه فلز ۳- جذب وابسته به زمان تماس ۴- جذب وابسته به مقدار جاذب، پژوهش طی گام‌های زیر انجام شد.

در این پژوهش نانوذرات اکسید آهن با روش هم‌رسوبی تهیه شد. برای تهیه نانو ذرات از کلریدآهن (ll) چهار آبه ($FeCl_2.4H_2O$) با خلوص ۹۹٪، کلرید آهن (lll) شش آبه ($FeCl_3.6H_2O$) با خلوص ۹۹٪ و هیدروکسید سدیم (NaOH) با خلوص ۹۷٪ و آب یون زدایی شده استفاده شد [۱۱].

ابتدا مقدار مناسبی از نمک‌های آهن (ll) و (lll) به آب یون زدایی شده اضافه شد، سپس سورفکتانت سدیم اولئات به محلول اضافه شد. ۱۲ میلی‌لیتر از محلول نمک‌ها را به صورت قطره قطره به ۱۲۰ میلی‌لیتر محلول سدیم هیدروکسید تحت اتمسفر نیتروژن اضافه شد. سپس محلول ابتدا از زرد به نارنجی و سپس به قهوه‌ای تا سیاه تغییر رنگ داد. محلول به دست آمده به مدت ۳۰ دقیقه به وسیله هموژینایزر مدل D 500 ساخت Dragon lab چین با سرعت ۱۰۰۰۰ دور دقیقه هم‌زده شد، پس از مدت زمان ۲ ساعت رسوب حاصل شستشو داده شد و در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک و آسیاب شد. تمامی مواد آزمایشگاهی مورد استفاده ساخت شرکت مرک آلمان بودند [۱۱].

ویژگی‌های ساختاری نانو ذرات اکسید آهن با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD) و (FTIR) در محدوده طول موج 4000-400 nm تعیین شد [۱۲]. برای تعیین ساختار

کریستالی نانو ذرات از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل PW1800 ساخت کارخانه PHILIPS کشور هلند و برای تعیین ساختار نانو ذره اکسید آهن، از دستگاه طیف‌سنجی تبدیل فوریه (FTIR) مدل TENSOR 27 ساخت BRUKER OPTICS کشور آلمان و برای به دست آوردن نوع ساختار و اندازه نانو ذرات از تصویر برداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل MIRA3 محصول شرکت TESCANکشور جمهوری چک استفاده شد [۱۳].

مقادیر متغیرهای مختلف برای pH (۳، ۵، ۷ و ۹)، برای مقدار جاذب (۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ گرم در لیتر)، برای زمان تماس (بازه‌های زمانی ۱۰، ۲۰، ۴۰ و ۸۰ دقیقه) و برای مقدار غلظت‌های مختلف کروم (غلظت‌های ۲۰، ۳۰، ۵۰، ۷۰ و ۹۰ میلی‌گرم بر لیتر) بود و مقادیر پارامترهای ثابت برای pH=۳، برای مقدار جاذب ۱ گرم در لیتر، برای غلظت ۳۰ میلی‌گرم در لیتر و برای زمان ۲۰ دقیقه در نظر گرفته شد. در تمامی مراحل نمونه‌ها، به مدت زمان مشخص شده در دور rpm ۱۸۰ به وسیله دستگاه شیکر مدل Gfl35 ساخت کشور آلمان مخلوط شدند. سپس از کاغذ صافی ۰/۴۵ میکرون PVDF واتمن انگلستان عبور داده شدند. غلظت باقی‌مانده فلز در محلول توسط دستگاه جذب اتمی (Atomic Absorption Spectrophotometer) نوع PERKIN ELEMER مدل ۳۰۳۰ ساخت کشور آمریکا قرائت گردید. این کار با سه تکرار انجام شد [۱۴]. نهایتاً درصد حذف و ایزوتروم‌های جذب برای تمام مراحل به ترتیب با استفاده از معادلات (۱) و (۲) محاسبه شد [۱۵].

نهایتاً درصد حذف کادمیوم و ایزوتروم‌های جذب برای تمام مراحل به ترتیب با استفاده از معادلات (۳-۱) و (۳-۲) محاسبه شد.

معادله (۱)

$$\%R = \frac{C0-Ce}{C0} \times 100$$

C_e و C_0 غلظت اولیه کادمیوم در محلول و غلظت کادمیوم بعد از انجام آزمایش می‌باشند [۱۵].

معادله (۲)

$$Q_t = \frac{(C_i - C_t)}{M}$$

Q_t= مقدار فلز جذب شده در واحد جرم جاذب، C_i= غلظت اولیه فلز، C_t= غلظت ثانویه فلز در زمان t ، M= جرم جاذب

V= حجم محلول [۱۶].

معادله لانگمویر به صورت زیر است:

معادله (۳)

$$x/m = Kcb/(1+ kc)$$

x/m: جرم جذب شونده در واحد جرم جاذب. همان q_e ، K : عدد ثابت مربوط به انرژی جذب، b: حداکثر مقدار جذب شونده ای که می تواند جذب گردد (یک لایه مولکولی کامل)، C: غلظت تعادلی جذب شونده

فرم خطی معادله لانگمویر:

معادله (۴)

$$c/x/m = 1/kb + c/b$$

ماهیت مناسب جذب و خصوصیات ویژه هم دمای جذب لانگمویر را می‌توان به کمک یک ثابت بدون واحد به نام فاکتور جداسازی (separation factor) یا پارامتر تعادلی (equilibrium parameter) که درسال ۱۹۶۶ توسط Hall و همکاران معرفی شد، تشریح نمود [۱۷].

معادله (۵)

$R_L=1/(1+bC_0)$

K_L=b=ثابت لانگمویر، C_0=غلظت اولیه جذب شونده در محلول (میلی‌گرم بر لیتر) اگر مقدار R_L برابر صفر شود، نشان دهنده جذب غیر قابل برگشت، $0<R_L<1$ بیان‌گر جذب مطلوب، $R_L=1$ بیان‌گر جذب خطی و $R_L>1$ بیان‌گر جذب نامطلوب است [۱۸].

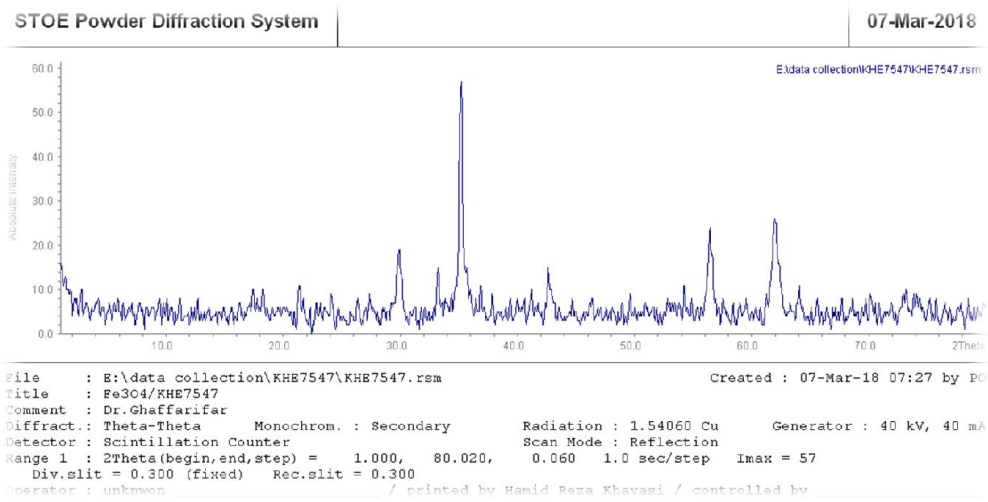
یکی دیگر از فاکتورهای مؤثر در ساختار جاذب، تعیین نقطه بار صفر(pH_{ZPC}) جاذب است. برای این منظور تغییرات pH جاذب در محلول‌هایی با pH برابر ۱، ۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱و ۱۳ بررسی شد. برای هر آزمایش مقدار ۰/۲ گرم از جاذب به محلول‌های ۲۰ میلی‌لیتری سدیم کلرید ۰/۰۱ مولار با pHهای اولیه ذکر شده افزوده شد. جهت تنظیم pH از محلول‌های ۰/۱ نرمال HCl و NaOH استفاده گردید. نمونه‌ها داخل شیکر (مدلGfl35، ساخت کشور آلمان) با دور ۱۵۰ قرار داده شد و بعد از گذشت ۴۸ ساعت pH ثانویه آن‌ها اندازه گیری شد [۱۹].

داده‌های به دست آمده توسط نرم افزارهای Excel نسخه ۲۰۱۶ و SAS نسخه ۹/۴ مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. برای رسم نمودارهای تأثیر pH، مقدار جاذب، غلظت و زمان تماس بر جذب کل کادمیوم از محلول ساختگی از نرم‌افزارهای Excel نسخه ۲۰۱۶ و جهت پردازش داده‌های حاصل در قالب طرح بلوک کاملا تصادفی در نرم افزار SAS نسخه ۹/۴ استفاده شد. سپس ایزوترم لانگمویر و فروندویچ فلز سنگین کادمیوم از محلول ساختگی توسط مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ مورد بررسی قرار گرفت. سطح معنی‌داری در آزمون‌ها ۰/۰۵ بود.

نتایج

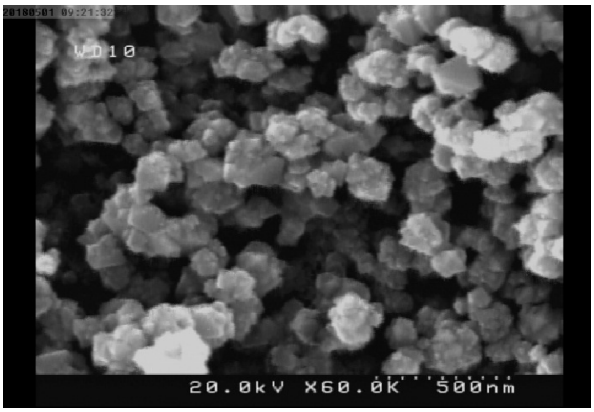
تحقیق حاضر با هدف تعیین جذب کادمیوم با استفاده از نانو ذره اکسید آهن سنتز شده از محلول آبی صورت گرفت. نتایج این تحقیق در بخش‌های زیر ارائه شد.

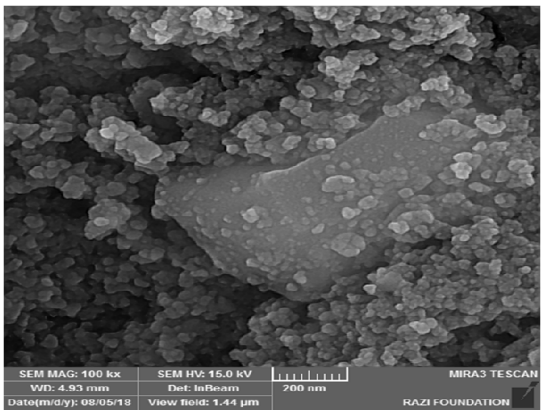
برای تعیین ویژگی‌های جاذب مورد آزمایش از دستگاه پراش اشعه ایکس استفاده شد (شکل ۱). نتایج نشان داد که این جاذب به صورت غیرمتبلور بود.



شکل ۱- نمودار حاصل از پراش پرتو ایکس به جاذب مورد آزمایش

شکل (۲) تصاویر SEM تهیه شده توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی تصاویر رویشی از جاذب اکسید آهن و جاذب بعد از جذب را نشان داد (هر دو تصویر با بزرگ‌نمایی یکسان x ۵۰۰ بود).

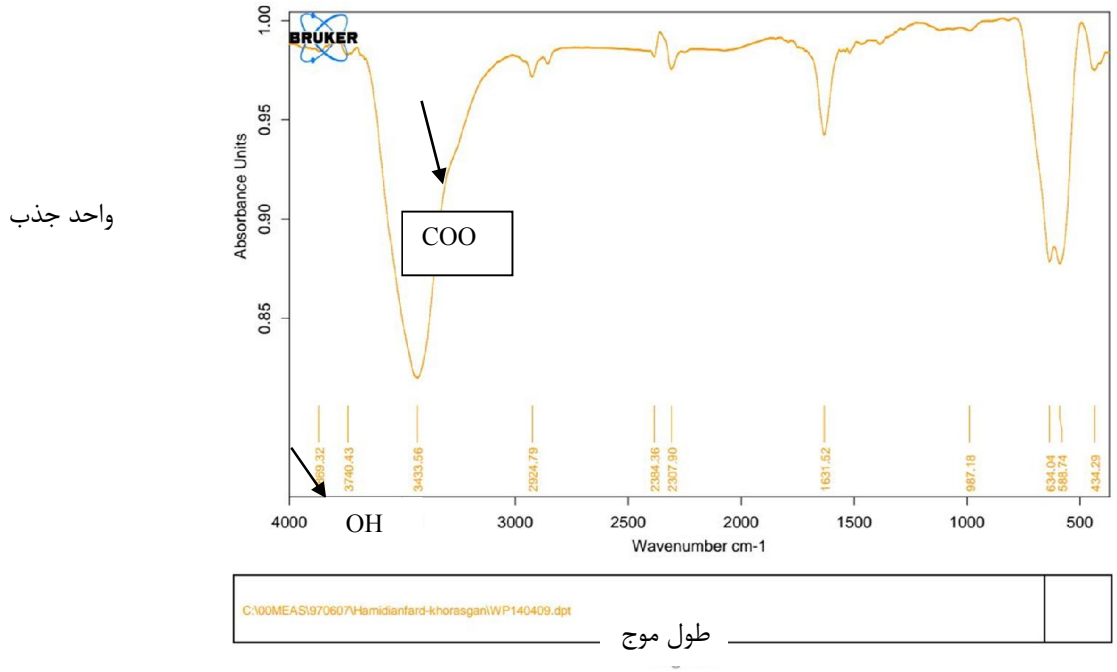




الف **ب**

شکل۲- تصاویر SEM تهیه شده از جاذب
(الف) جاذب قبل از جذب کادمیوم، (ب) جاذب بعد از جذب کادمیوم

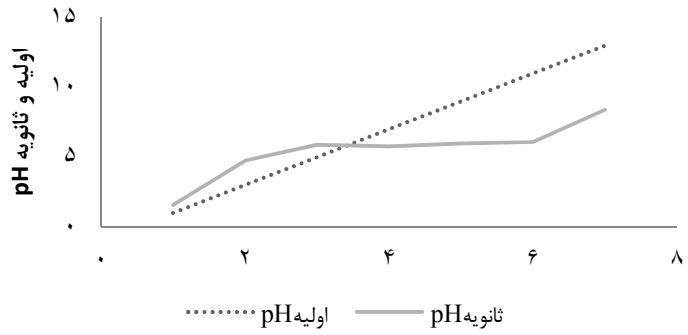
تغییر محل و شکل باندهای طیف FTIR همراه با تغییرات محیط مولکولی می‌تواند راهنمای مناسبی راجع به ساختمان مولکولی یک ترکیب باشد و انطباق کامل تمام پیک‌های طیف یک ماده بر طیف ماده دیگر بیان‌گر یک‌سان بودن ترکیب آن دو ماده بود [۱۸]. نتایج آنالیز FTIR در شکل (۳) نشان داده شد.



شکل۳- طیف سنجی FTIR نانو ذره اکسید آهن

pH نقطه صفر الکتریکی (pH_{ZPC}) جاذب مقدار ۵/۳ بود. به مقدار اولیه pH را نشان داده شده است (شکل ۱)

نمودار تغییرات pH بعد از گذشت مدت زمان ۴۸ ساعت نسبت



نمودار ۱- نمودار تغییرات pH بعد از گذشت مدت زمان ۲۴ ساعت نسبت به مقدار اولیه pH

طبق جدول (۱) در میزان جذب کادمیوم توسط اکسید آهن از pH=۷ به بعد اختلاف معنی‌داری دیده نشد و کم‌ترین مقدار آن با اختلاف معنی‌داری در pH=۳ دیده شد (p<۰/۰۵).

جدول ۱- مقایسه میانگین درصد جذب Fe_3O_4 در pHهای مختلف

pH	۳	۵	۷	۹
درصد جذب	۶۸/۰۰ ± ۷/۰۷۱	۹۲/۵ ± ۰/۷۰۷	۹۹/۰۰ ± ۰	۹۹/ ۰±۰۰

طبق جدول ۲ میزان جذب اکسید آهن در ۱/۵ و ۲ گرم در لیتر با اختلاف معنی‌داری بیش‌تر از دیگر مقدارهای این جاذب بود و کم‌ترین مقدار آن با اختلاف معنی‌داری در ۰/۵ گرم در لیتر دیده شد (P<۰/۰۵).

جدول۲- مقایسه میانگین درصد جذب جاذب در مقدارهای مختلف جاذب

مقدار جاذب	۰/۵	۱	۱/۵	۲
درصد جذب	۷۵ ± ۲/۷۵	۸۳/۸۶ ± ۱/۳۷	۹۳/۸۹ ± ۱/۱۹	۹۶/۹۷ ± ۰/۲۶

طبق جدول (۳) در میزان جذب کادمیوم بین زمان‌های مختلف اختلاف معنی‌داری دیده نشد و بعد از زمان ۲۰ دقیقه میزان جذب تقریباً به صورت ثابت درآمد (p<۰/۰۵).

جدول۳- جدول مقایسه میانگین درصد جذب کادمیوم در زمان‌های مختلف

زمان تماس	۱۰	۲۰	۴۰	۸۰
میانگین درصد جذب	۶۱/۰۰ ±۰	۶۱/۰۰ ± ۰	۶۱/۰۰ ± ۰	۵۴/۰۰ ± ۰

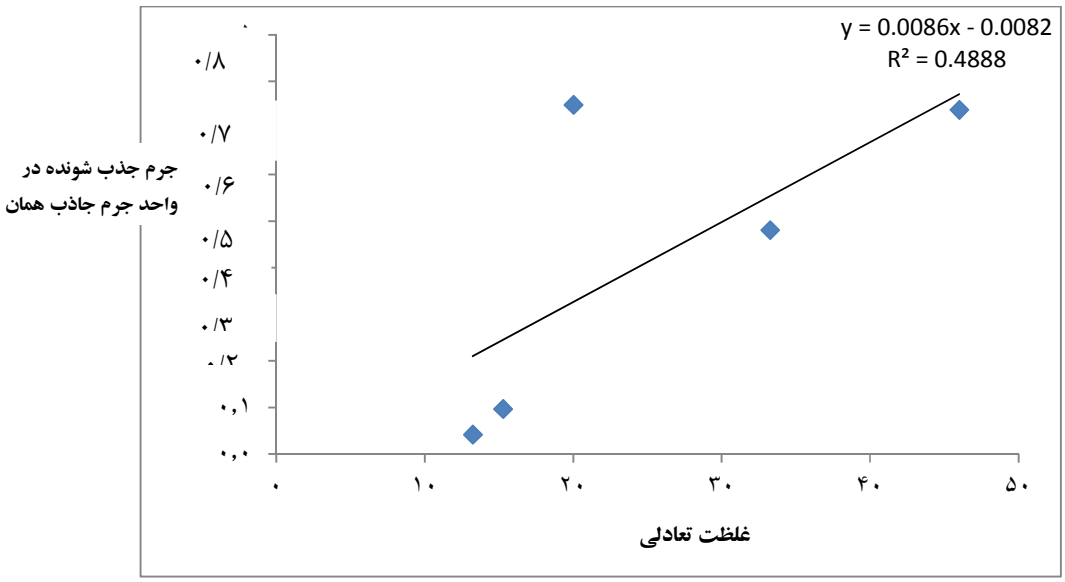
طبق جدول (۴) میزان جذب کادمیوم در ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر با اختلاف معنی‌داری بیش‌تر از دیگر غلظت‌ها بود و کمترین مقدار آن با اختلاف معنی‌داری در ۹۰ میلی‌گرم در لیتر دیده شد (P=۰/۰۴۶).

جدول۴- جدول مقایسه میانگین درصد جذب اکسید آهن در غلظت‌های مختلف

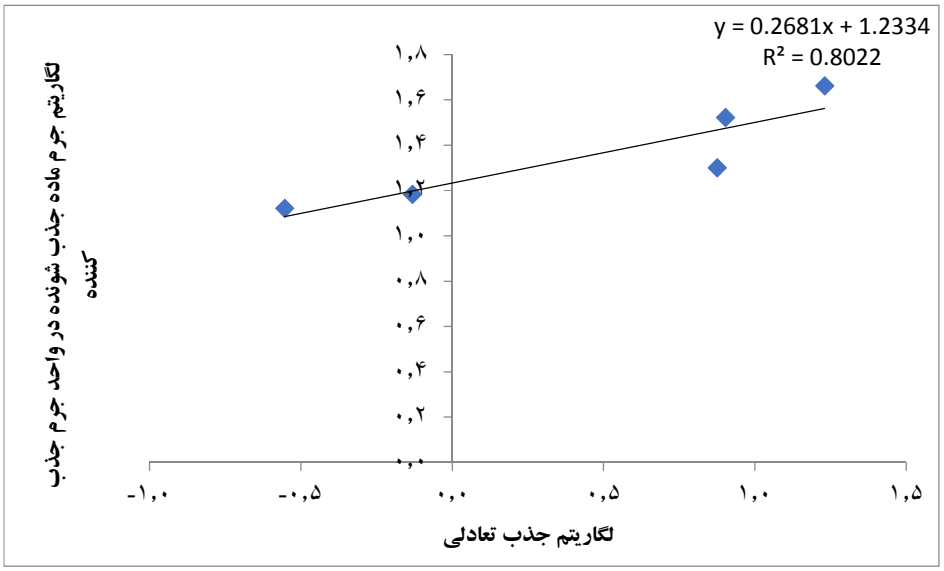
غلظت آلودگی	۲۰	۳۰	۵۰	۷۰	۹۰
درصد جذب	۹۷/۰۰ ± ۰	۹۲/۵ ± ۳۰/۵۳	۷۰/۰۰ ± ۲/۸۲	۷۶/۰۰ ± ۵ /۶۵	۷۰/۵۰ ± ۳/۵۳

به منظور برازش مدل‌های جذبی بر روی هم‌دماهای جذب باید به این نکته اشاره کرد که این هم دماها در اصل جذب سطحی مواد حل شونده بر روی مواد جامد را در دمای ثابت بر اساس واحدهای کمی توصیف کردند. هم دماهای جذب سطحی نشان دهنده مقدار جذب به عنوان تابعی از غلظت تعادلی جذب شونده بودند [۱۹]. بهاین منظور برازش نتایج

به‌دست آمده با مدل‌های جذبی لانگمویر و فروندلیچ برای فلز کادمیوم در نمودارهای ۲ و ۳ نشان داده شد. پارامترهای این مدل‌ها در جدول ۵ ارائه شد.



نمودار ۲- هم دمای جذبی لانگمویر جذب کادمیوم به وسیله اکسید آهن



نمودار ۳- هم دمای جذبی فروندلیچ جذب کادمیوم به وسیله اکسید آهن

پس از مقایسه ضرایب تبیین هم دماهای خطی در جذب سطحی، مدل لانگمویر به خاطر R^2 بالاتر برای فلز کادمیوم انتخاب شد. جذب کادمیوم به وسیله اکسید آهن از مدل لانگمویر به علت داشتن R^2 بالاتر (میزان۰/۴۸۸۸)، تبعیت کرد. ضریب K_f نیز که معیاری از قدرت جذب می‌باشد که برابر ۱۷/۱۱۵ لیتر بر گرم بود.

جدول ۵- ثابت‌های هم حرارت های جذبی لانگمویر، فروندلیچ برای جاذب اکسید آهن

مدل	ضریب	مقدار
فروندلیچ $Log\ q_e= Log\ k_f+1/n\ Log\ C_e$	k_f (L/g)	۱۷/۱۱۵
	1/n	۰/۲۶۸۱
	R^2	۰/۸۰۲۲
لانگمویر $c/x/m= 1/kb+ c/b$	K_L (L/mg)	۱/۰۴۸
	B (µg/g)	۱۱۶/۲۷
	R^2	۰/۴۸۸۸
	R_L	۰/۰۲۹

بحث

نتایج حاصل از باندهای جذبی طیف سنجی FTIR نانو ذره اکسید آهن نشان داد که در طیف FTIR نمونه‌ها چند پیک جذبی مربوط به گروه OH ظاهر شد. در نمونه مگنتیک سنتز شده ، در محدود cm^{-1} ۳۴۳۳/۵۶ یک پیک مشاهده می‌شود که دلیل آن جذب OH^- توسط Fe_3O_4 است. پیک ظاهر شده در cm^{-1} ۵۸۹/۰۴ به پیوند ارتعاشی Fe-O در Fe_3O_4 نسبت داده می‌شود. هم‌چنین نتایج حاصل از آنالیز XRD نشان دهنده غیرمتبلور بودن جاذب بود.

نتایج حاصل از تحقیق نشان داد که جذب کادمیوم توسط نانو ذرات اکسید آهن سریع بوده و در همان ۲۰ دقیقه اول اتفاق افتاد و افزایش زمان تماس در افزایش میزان جذب تأثیر زیادی نداشت. مطالعات انجام شده در این راستا نشان داد که با افزایش زمان تماس در ابتدا میزان حذف سیر صعودی داشت، چرا که مکان‌های فعال زیاد و خالی در سطح جاذب، با گذشت زمان اشغال شد و به همین علت روند افزایش جذب در زمان‌های اولیه بیش‌تر و در زمان‌های نهایی به علت کاهش ظرفیت جذب، میزان جذب کم‌تر بود. در تحقیقی انجام شده توسط Karimi و همکاران حذف مواد آلی طبیعی توسط نانو ذره اکسید آهن پوشش داده شده با سلیس تا زمان ۹۰ دقیقه افزایش و پس از آن میزان حذف ثابت شد [۲۰]. در مطالعه‌ای که توسط Salehnia و همکاران بر روی حذف یون مس (II) با استفاده از کربن فعال مغناطیسی شده با نانو ذرات اکسید آهن انجام شد، بیش‌ترین میزان جذب در زمان ۲ ساعت به میزان ۹۵٪ بود [۲۱].

طبق آزمایشات و تجزیه و تحلیل‌های صورت گرفته، جذب کادمیوم با استفاده از اکسید آهن در pH=۷ به بعد اختلاف معنی‌داری دیده نشد. یکی از پارامترهای مهم در فرآیند

جذب pH اولیه محلول بود. افـزایش pH سـبب افزایش بارهای منفی روی سطح جاذب شد و منجر به تشدید نیروهای الکتروستاتیکی در فرآیند جذب و در نتیجه حذف بیش‌تر یون‌های فلزی شد [۲۲]. در مطالعه‌ای انجام شده توسط Rozaini و همکاران تاثیر pH در دامنه ۱۰-۲ برای حذف نیکل مورد بررسی قرار گرفت و به نتیجه رسیدند که افزایش pH سبب افزایش جذب شد در ادامه تا pH=۷ شیب نمودار جذب ثابت شد و افزایش pH تأثیری بر میزان جذب نداشت. در مطالعه‌ای که از نانو ذرات اکسید آهن برای حذف مواد آلی از محیط آبی استفاده شد، نتایج نشان داد که pH ۱۰ تا ۱۱ محدوده مناسب برای عملکرد بهتر بود. در تحقیقی تأثیر pH بر راندمان جذب کادمیوم توسط نانوکامپوزیت نیکل فریت-اکسید تیتانیوم نشان داد با افزایش pH محلول، روند جذب کادمیوم توسط جاذب افزایش پیدا کرد. بیش‌ترین میزان جذب در pH=۶ اتفاق افتاد [۲۳].

با افزایش میزان دز جاذب، درصد حذف فلز کادمیوم افزایش یافت، علت این امر افزایش مکان‌های در دسترس برای جذب فلزات بود که با افزایش مقدار جاذب صورت گرفت [۲۵-۲۴]. Meng و همکاران در پژوهشی به منظور جذب سرب با استفاده از ذرات دی اکسید منگنز آب‌دار انجام شد، به این نتیجه رسیدند که با افزایش میزان جاذب درصد حذف افزایش یافت. هم‌چنین نتایج مشابهی برای فلز کروم به دست آمد. به طوری‌که با افزایش مقدار جاذب از ۰/۱ به ۲۰ گرم در لیتر، راندمان جذب از ۱۸/۱۳٪ به ۶۲/۰۸٪ افزایش یافت [۲۶]. Azari و همکاران در مطالعه خود بر روی جذب کروم (VI) از محیط‌های آبی توسط کربن فعال مغناطیسی شده با نانو ذرات آهن صفر (CMFeO) انجام شد به نتیجه مشابهی رسیدند که با افزایش میزان جاذب از ۰/۱ به ۲ گرم در لیتر کارآیی جذب کروم از ۷۱/۶۰ به ۹۱/۵۶ درصد افزایش یافت [۲۷]. در مطالعه‌ای که توسط DivbandHafshejani و همکاران بر روی سینتیک و الگوهای هم دمای جذب کروم شش ظرفیتی از محیط‌های آبی توسط نانو ذرات خاکستر برگ درخت کنار انجام شد، مقدار بهینه جاذب برای جذب کروم با غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر برابر ۵ گرم بر لیتر به دست آمد [۲۸]. در مطالعه دیگری که توسط Hosseini Fard و همکاران بر روی حذف مس از محلول‌های آبی با استفاده از نانو ذرات دی اکسید منگنز منتشر شد، این نتیجه حاصل شد که با افزایش میزان جاذب از ۰/۱۵ گرم در لیتر به ۰/۵ گرم در لیتر، درصد جذب افزایش یافت [۲۹].

با بررسی تغییرات غلظت اولیه کادمیوم مشخص شد که با افزایش غلظت کادمیوم، میزان جذب آن نیز کاهش یافت. 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 بود [۲۸]. در تحقیقی که توسط Karimi و همکاران، با هدف تعیین فرآیند جذب سطحی یون‌های کادمیوم به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت اولیه کادمیوم از فاضلاب سنتتیک با نانو ذرات آهن مغناطیسی سنتز شده میزان جذب کاهش یافت. در پژوهشی با افزایش غلظت یون‌های کادمیوم راندمان جذب نانوکامپوزیت نیکل کاهش پیدا کرد بطوری که در غلظت ۱۰

میلی‌گرم به کم‌ترین میزان خود رسید [۲]. در تحقیقی علت این پدیده را افزایش یون های در حال رقابت برای واکنش با گروه‌های فعال سطحی و در نهایت با کاهش مکان‌های فعال سطحی و اشباع شدن آن‌ها درصد حذف کاهش یافت [۲۹]. طی مطالعه‌ای که Akhbarzade و همکاران، بر روی توانایی نانو ذرات اکسید آهن، در حذف رقابتی و بازیابی کروم شش و نیکل دو ظرفیتی از پساب معادن انجام دادند به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت اولیه فلزات کروم و نیکل میزان جذب کاهش یافت و علت آن را ثابت بودن سطح جذب نانو ذرات گزارش کرد [۳۰].

نتایج به‌دست آمده از هم دماهای جذب لانگمویر و فروندلیچ نشان داد که، جذب کادمیوم با استفاده از نانو ذره اکسید آهن از مدل لانگمویر به علت داشتن R^2 بالاتر (میزان ۰/۴۸۸۸)، تبعیت کرد. پس از انجام تجزیه تحلیل هم‌حرارت‌های جذب، جاذب نانو ذره اکسید آهن با ضریب K_f که معیاری از قدرت جذب بود برابر ۱۷/۱۱۵ لیتر بر گرم بود. ضریب 1/n که معیار شدت جذب است، برای این جاذب ۰/۲۶۸۱ تعیین شد. برازش مدل هم‌دمایی فروندلیچ برای جذب کادمیوم نیز نشان دهنده اشباع نشدن جذب در محدوده غلظتی به‌کار برده شده بود. در این مدل ثابت K_f را می‌توان یک شاخص کمی در ارتباط با ظرفیت جذب دانست به طوری‌که با افزایش این ثابت، ظرفیت جذب جاذب برای جذب ماده جذب شونده افزایش یافت. افزایش این ثابت از جاذب اکسید آهن، ظرفیت جذب بالای برای کادمیوم را نشان داد. ثابت n نیز به عنوان شاخص شدت جذب بیان شد و معیاری از انحنای معادله برازش یافته و میزان ناهمگنی سطح جاذب بود [۳۰]. در تحقیقی Karimi و همکاران برای برازش مدل‌های جذبی، در حذف مواد آلی از محلول‌های آبی با استفاده از نانو ذرات اکسید آهن مغناطیسی پوشش داد شده با سیلیس به دلیل R^2 بالاتر (مقدار ۰/۹۴۴۲) مدل لانگمویر را انتخاب نمودند [۲].

تعیین ترکیبات موجود در ساختار یک جاذب یکی از مهم‌ترین نکات در فرآیند جذب بوده که بایستی مورد توجه قرار گیرد [۳۱]. اندازه بسیار کوچک ذرات اکسید آهن باعث ایجاد سطح بسیار بزرگی شدند، گروه‌های عملکردی که بر روی نانوذرات اکسید آهن قرار داشت نیز سبب افزایش میزان واکنش‌ها شدند [۳۲]. یکی از مهم‌ترین مزایای استفاده از نانوذرات مگنتیک در محیط زیست این بود که به راحتی می‌توان آن‌ها را توسط یک میدان مغناطیسی بیرون از نمونه حذف نمود. نانو ذرات مگنتیک می‌تواند سطح بسیار زیادی را ایجاد کند و در عین حال خاصیت مگنتیک نیز داشت.

در ادامه پیشنهاد می‌گردد که برای پژوهش‌های بیش‌تر به بررسی میزان احیاء و واجذب این جاذب مطالعه شود و هم‌چنین با توجه به کارآمد بودن این جاذب در جذب فلز کادمیوم، توانایی جذب سایر فلزات نیز بررسی گردد. در نهایت نتایج پژوهش حاضر بیان‌گر این است که نانوکامپوزیت نیکل فریت می‌تواند توانایی بالایی در جذب فلز سنگین کادمیوم از محلول‌های آبی داشته باشد که می‌توان از آن تحت شرایط بهینه به عنوان جاذب مؤثر برای حذف کادمیوم استفاده کرد.

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که با افزایش pH، میزان جذب برای فلز افزایش می‌یابد. بیش‌ترین جذب در زمان ۲۰ دقیقه اتفاق افتاد و با افزایش زمان تماس میزان جذب تقریباً ثابت ماند. با افزایش میزان جاذب میزان جذب افزایش یافت و افزایش غلظت اولیه یون‌های کادمیوم در محلول ساختگی، سبب کاهش میزان جذب می‌شود. در نهایت مشخص شد که جذب فلز کادمیوم توسط نانو ذرات اکسید آهن با مدل لانگمویر مطابقت داشت. در نهایت مشخص شد که نانو ذرات دی اکسید آهن می‌تواند کارآیی بالایی در جذب کادمیوم از پساب داشته باشد و می‌تواند در تصفیه فاضلاب‌های صنعتی مورد استفاده قرار گیرد.

تشکر و قدردانی

به این وسیله نویسنده مقاله برخود لازم می‌داند از ریاست پژوهشکده پسماند و پساب دانشگاه آزاد اسلامی واحد اصفهان (خوراسگان) و کارشناس پژوهشکده سرکار خانم مهندس پیرستانی به جهت کمک در انجام پروژه و در اختیار قرار دادن امکانات برای انجام این پژوهش، کمال تقدیر و تشکر را نماید.

References

[1] Miklos DB, Remy C, Jekel M, Linden KG, Drewes JE, Hübner U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment–A critical review. *Water Research* 2018; 1(139):118-31.

[2] Karimi L, Farzad Kia M, Ovdi A, Esrafli A, Golshan M. Evaluation of the process of adsorption of cadmium ions from synthesized sewage with magnetic nanoparticles synthesized. *Journal of Health and Environment* 2014; 7(2): 171-84. [Farsi].

[3] Bahrami M, Boroumand Nasab S, Kashkoli H, Farrokhan Firouzi A, Babaee A. Cadmium removal from aqueous solutions using modified magnetite nanoparticles. *Journal of Health and Environment* 2013; 6 (2): 221-32. [Farsi].

[4] Sharma PR, Chattopadhyay A, Sharma SK, Geng L, Amiralian N, Martin D, Hsiao BS. Nanocellulose from spinifex as an effective adsorbent to remove cadmium (II) from water. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2018; 6(3):3279-90.

[5] Li YS, Liu CC, Chiou C. Kinetic studies of adsorption of lead(II) from aqueous solotion by wine-processing waste sludge, *Water Environment Research* 2006; 78(3): 263-71.

[6] Sud D, Mahajan G, Kaur MP. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solotion - A review, *Bioresource Technology* 2008; 99: 6017-27.

[7] Sari Y, Tuzen M, Soylak M. Adsorbtion of Pb (II) and Cr (III) from aqueous solution on Celtek clay. *Journal of Hazardous Materials* 2007; 144: 41-6.

[8] Samanta HS, Das R, Bhattachajee C. Influence of Nanoparticles for Wastewater Treatment- A.-Short Review. *Austin Chemical Engineering* 2016; 3(3): 1036-42.

[9] Kazemeinejad A, Ahmadi Zadeh. Effect of pH on removal of copper ion from aqueous environments using iron oxide nanoparticles and iron oxide/hydroxyapatite nanocomposites. *Magnetic Resonance Systems Research* 2013; 3 (5): 41-9.

[10] Mahdavi S, Jalali M, Afkhami A. Removal of heavy metals from aqueous solutions using Fe 3 O 4, ZnO, and CuO nanoparticles. *InNanotechnology for Sustainable Development* 2012; 171-188.

[11] Rouhani M, Shabanian M, Kurd B. Effect of modified iron oxide nanoparticles on magnetic, thermal and mechanical-dynamic properties of nanocelulous/poly vinyl alcohol interconnect films. 1394, 6 (2): 251-63.[Farsi].

[12] Kumar H, Rni R. Structural Characterization of Silver Nanoparticles Synthesized by Micro emulsion Route. *International Journal of Engineering and Innovative Technology (IJEIT)* 2013; 3(3): 2277-54.

[13] Nisea A.K, Babaei V, Mozaffari S. Effect of modified Clinoptilolite Zeolites with Hexadecyltrimethyl Ammonium Chloride Surfactants and n Cetyl Pyridinium Bromide in Removal of Nitrate from aqueous solutions. *Scientific Journal of Rafsanjan University of Medical Sciences* 2016; 15 (4): 343-54.

[14] Mobasherpour I, Salahi E, Pazouki M. Removal of nickel (II) from aqueous solutions by using nano-crystallin calcium hydroxypatite. *Journal of Saudi Chemical Society* 2011; 15: 105-12.

[15] Malekutan M, Khazaee A. Comparison of the efficiency of zero-iron iron nanoparticles and manganese compounds in removal of cadmium ions from aqueous environments. *Journal of Ilam University of Medical Sciences* 2014; 22 (2): 93-103.

[16] Hekmatzadeh A.A, Karimi-Jashni A, Talebbeydokhti N, Klove B. Adsorption kinetics of nitrate ions on ion exchange resin. *Desalination* 2013; 326: 125– 34.

[17] Hall, K, Eagleton, R., Acrivos, L., Vermeulen, A. Pore and solid diffiusion kinetics for fixed-bed adsorption

under Constant- Pattern Condition, Industtri & Eng. *chem. Fundamental* 1996; 5: 212-23.

[18] Roop Ch. B, Goyal M. Activated Carbon Adsorption, CRC Press, 2005; pp.497.

[19] Wang J.L. Chen C. Biosorption of heavy metals by Saccharomyces cerevisiae: a review, *Biotechnology Advances* 2006; 24(5): 427-51.

[20] KarimiPasandide A, Rezaei Kalantari R, Naseri S, Mahvi A, NabiZazadeh A, Nabizade A and Esrafili A. Investigation of the efficiency of magnetic iron oxide nanoparticles coated with silica in the removal of organic matter of water. *Iranian Society of Public Health* 2013; 7 (3): 289-300. [farsi]

[21] SalehNia S, Barikbin B, Dori H. Investigation of the Efficiency of Magnesium Activated Carbon with Iron Oxide Nanoparticles in Removal of Copper (II) from aqueous solutions. *Journal of Birjand University of Medical Sciences* 2016; 23(1). [farsi].

[22] Rastafar N, Rabi B. Removal of nickel and cadmium from synthetic wastewater using wastes of cherry orchards and beech skin. *Journal of Environmental Engineering* 2014; 1(2): 35-45.

[23] Shokri H, Sayyadi M, Rezaei M, Allahanesani A. Investigation of cadmium removal from aqueous solutions by nickel ferrite nanocomposite with titanium oxide coating. *Journal of Rafsanjan University of Medical Sciences* 2017; 16(2).

[24] Melamed R, Luz A.B. Efficiency of industrial mineral on the removal of mercury speciesfrom liquid effluents, *Sci. Total Environ* 2006; l368: 403-6.

[25] SantosYabe M.J, Oliveira E. Heavy metals removal in industrial effluents by sequential adsorbent treatment. *Adv. Environ. Res* 2003; 7: 263-72.

[26] Meng X, Hongjie W, Di L, Dan Q, Yujia Z, Yili W. 2013."Removal of Pb(II) from aqueous solution by hydrous manganese dioxide: Adsorption behavior a mechanism. *J. of Environmental Sciences* 25(3): 479-86.

[27] Azari A, Gholami M, Mokhtari M, Kakavand B, Ahmadi A, Sattari Tabrizi M. Removal of six volumes of chromium from aqueous medium using activated carbon with zero iron nanoparticles (CMFeO): Study of kinetics, isotherms and thermodynamics. *Journal of Health and Development* 2014; 3(1).

[28] DivbandHafshejani L, Mortazavi Ghanavati P, SabzAlipour S, BoroumandNasab S. Study of kinetics and patterns of the absorption rate of six-volume chromium from aqueous media by nanoparticles of ash leaves. *Irrigation Engineering Engineering Journal* 2014; 36(1): 31-23. [Farsi].

competitive elimination and recovery of chromium 6 and bivalent nickel from wastewater. *Ecology Journal* 38 (4): 1-8.

[29] Hosseini Fard, et al. Synthesis of manganese dioxide nanoparticles and its performance evaluation in copper removal from aqueous solutions. *Journal of Water and Sewage* 2016, 27.3: 2-11. [farsi].

[30] AkhbarZade R, Shaiestefar M, DareZereshki A. 2012. Investigating the ability of iron oxide nanoparticles in

Investigation of the Effect of Using Iron Oxide Nanoparticles in Removing Cadmium from Aqueous Media: A Laboratory Study

N. Hamidianfar[۱], M. H. Abolhasani[۲], M. Ataabadi[۳]

Received: 12/01/2019 Sent for Revision: 11/01/2019 Received Revised Manuscript: 18/09/2019 Accepted: 21/09/2019

Background and Objectives: Cadmium is a heavy metal, which has high toxicity and high accumulation properties in living tissue. The purpose of this study was to determine the efficiency of iron oxide nanoparticles in the adsorption of cadmium from aqueous media.

Materials and Methods: This laboratory study was performed in the summer of 2018. XRD (X-ray powder diffraction) and SEM (scanning electron microscope) were used to characterize the adsorbent properties and FTIR (fourier-transform infrared spectroscopy) analysis was performed to investigate the adsorbent functional groups.Various factors in cadmium removal were investigated such as pH, cadmium concentration, contact time and adsorbent dose. Langmuir and Freundlich absorption isotherms were used to describe absorption data. For data processing, a completely randomized block design was used.

Results: Adsorption rate was fixed after 20 minutes (61%, p=0.032). The highest adsorption was achieved at pH=7 (99%, p=0.043) and the lowest adsorption was observed with a significant difference at pH=3 (68%, p=0.048). The adsorption rate of metal, significantly different compared to the others, was the most in the concentration of 20 mg / L and the lowest in the concentration of 90 mg / L (97% and 70.5%, p=0.039). In relation to the effect of iron oxide adsorption, the highest adsorption was observed at 2 grams per liter and the lowest adsorption percentage was at 0.5 grams per liter (97.96% and 75%, p=0.047). The adsorption of cadmium by iron oxide was consistent with the Langmuir model (R^2=0.4888).

Conclusion: According to the results, it is recommended to use nanoparticle coatings to increase the cadmium uptake efficiency, and it can be considered as an effective way to remove cadmium.

Key words: Iron oxide nanoparticles, Cadmium, Adsorption, Isotherms

Funding: This study did not have any funds.

Conflict of interest: None declared.

Ethical approval: The Ethics Committee of Islamic Azad University University of Khorasgan branch approved the study (Ethical approval: IR.IAU.KHUISF.REC).

How to cite this article: Hamidianfar N, Abolhasani M H, Ataabadi M. Investigation of the Effect of Using Iron Oxide Nanoparticles in Removing Cadmium from Aqueous Media: A Laboratory Study. *J Rafsanjan Univ Med Sci* 2020; 18 (12): 1253-69. [Farsi]

۱- MSc in Environmental Science, Isfahan Islamic Azad University (Khorasgan), Isfahan, Iran, ORCID: 0000-0001-7973-7053
۲- Assistant Prof., Faculty of Agriculture and Natural Resources, Waste and Wastewater Research Center, Isfehan Islamic Azad University (Khorasgan), Isfehan, Iran, ORCID: 0000-0003-0780-7256
(Corresponding Author) Tel: 09131705033. Fax: (031) 35354117, E-mail: hadi.mha2001@yahoo.com
۳- Assistant Prof., Dept. of Soil Science, Faculty of Agriculture and Natural Resources, Waste and Wastewater Research Center, Isfehan Islamic Azad University (Khorasgan), Isfehan, Iran, ORCID: 0000-0001-9591-4371