

مقایسه کارایی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و ترکیبات منگنزی در حذف یون کادمیوم از محیط های آبی



محمد ملکوتیان^{۱*}، عباس خزایی^۱

(اگره بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمان)

تاریخ دریافت: ۹۲/۴/۲۵

تاریخ پذیرش: ۹۲/۱۰/۱۵

چکیده

مقدمه: کادمیوم به دلیل خصوصیتی از قبیل پایداری و تجمع پذیری در محیط زیست خطرناک است. هدف از این بررسی، حذف یون کادمیوم در شرایط مختلف توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی و ترکیبات منگنزی بود.

مواد و روش ها: جاذب ها طبق روش های استفاده شده در متون ساخته شدند. بعد از مطالعه ناپیوسته جذب یون کادمیوم از محلول سنتتیک (تحت شرایط مختلف pH، غلظت و زمان تماس) توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی و ترکیبات منگنزی، راندمان حذف یون کادمیوم از نمونه فاضلاب صنعتی نیز آزمایش شد.

یافته های پژوهش: میانگین اندازه نانو ذرات ۷۸ نانومتر بود. (توسط آنالیز تفرق دینامیکی نور) بیشترین ظرفیت جذب یون کادمیوم در محلول سنتتیک توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در شرایط بهینه (pH برابر ۷، غلظت اولیه ۲۰ mg/L از یون کادمیوم و زمان تماس ۶۰ دقیقه) ۵۸/۱ mg/g و توسط دی اکسید منگنز هیدراته و ترکیب آن با هیدرواکسید فریک در شرایط بهینه (pH برابر ۹، غلظت اولیه ۱ mg/L از یون کادمیوم و زمان تماس ۱۰ دقیقه) به ترتیب ۱۳/۵ و ۱۲/۸ mg/g به دست آمد. بیشترین کارایی حذف کادمیوم از فاضلاب صنعتی توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی، دی اکسید منگنز هیدراته و ترکیب آن با هیدرواکسید فریک به ترتیب ۹۱، ۲۸ و ۲۷/۸ درصد حاصل گردید.

بحث و نتیجه گیری: نتایج نشان دادند که با تأمین شرایط بهینه کارایی حذف کادمیوم از محلول سنتتیک و فاضلاب صنعتی توسط نانو ذره آهن صفر ظرفیتی بیشتر از ترکیبات منگنزی است، بنا بر این برای حذف کادمیوم از محیط های آبی آلوده مؤثرتر می باشد.

واژه های کلیدی: نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی، ترکیبات منگنزی، کادمیوم

*نویسنده مسئول: گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمان

Email: m.malakootian@yahoo.com

مقدمه

فلزات سنگین از جمله یون کادمیوم دو ظرفیتی به علت پایداری و تجمع پذیری، مشکلات خیلی زیادی برای محیط زیست ایجاد کرده اند، (۱). اثرات مضر کادمیوم برای سلامتی انسان شامل تهوع، استفراغ، اسهال، گرفتگی عضلات، زرد رنگ شدن دندان ها، کاهش گلبول های قرمزخون، صدمه به مغز استخوان، افزایش فشارخون، نقص کلیوی، درد قفسه سینه و کاهش حس بویایی می باشد، (۲،۱). بیشترین غلظت مجاز یون کادمیوم در آب شرب طبق استاندارد سازمان بهداشت جهانی و ایران ۳ میکروگرم در لیتر است، (۲،۳).

در پژوهش های پیشین، روش های زیادی جهت حذف یون کادمیوم از فاضلاب صنایع و محیط های آبی آلوده استفاده شده است، فرایندهای فتوکالیستی، الکتروکواگولاسیون، ترسیب شیمیایی، تبادل یون، استخراج حلال، اسمز معکوس و غیره از جمله این روش ها هستند، (۴-۷). اما این روش ها دارای مشکلاتی از قبیل راهبری دشوار، هزینه سرمایه گذاری بالا، تولید مواد زائد جانبی، کارایی حذف پایین و غیره می باشند. در سال های اخیر استفاده از فن آوری نانو و جذب های جدید همانند دی اکسید منگنز هیدراته و ترکیب آن با هیدرواکسید فریک در حذف فلزات سنگین مورد توجه قرار گرفته است، (۸-۱۰). در جدول شماره ۱ ظرفیت جذب تعدادی از انواع ترکیبات نانو مورد استفاده برای حذف یون کادمیوم

ذکر شده است. نانوذرات آهن از یک جهت به دلیل دارا بودن نسبت سطح به وزن بالا و هم چنین دانسیته بالای محل های واکنش، ظرفیت بالایی برای حذف فلزات سنگین را دارند و از طرفی دیگر به دلیل داشتن خاصیت آهنربایی، جداسازی آسان آن ها از محلول ها امکان پذیر است، (۱۱). هم چنین ترکیبات منگنزی می توانند یک بار الکتریکی منفی سطحی در تمام محدوده های pH موجود در آب های سطحی ایجاد نمایند که در جداسازی آلاینده های فلزی بسیار با اهمیت می باشد، (۱۲).

تعداد زیادی از سیستم های موجود برای تصفیه آب و فاضلاب بر اساس فرایندهای انعقاد و ته نشینی پایه گذاری شده اند و استفاده از موادی همانند ترکیبات منگنزی در جداسازی کادمیوم در این سیستم ها اصولی به نظر می رسد، از طرفی نمی توان فواید زیاد استفاده از فن آوری نانو را برای حذف آلاینده های فلزی نادیده گرفت. با توجه به انجام پژوهش های اندکی در جهت مقایسه روش های پیشرفته حذف فلز سنگین کادمیوم و اهمیت روز افزون آلودگی منابع آب به این فلز، پیش بینی روش تصفیه برتر، امری ضروری است. بنا بر این هدف از این مطالعه مقایسه کارایی حذف یون کادمیوم دو ظرفیتی از محیط های آبی و فاضلاب توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی و ترکیبات منگنزی به لحاظ شرایط زمان تماس، pH و غلظت اولیه یون کادمیوم می باشد.

جدول شماره ۱. ظرفیت جذب یون کادمیوم توسط تعدادی از نانو ترکیبات

مرجع	غلظت اولیه یون کادمیوم (mg/L)	ظرفیت جذب (mg/gr)	نانو جاذب	مرجع	غلظت اولیه یون کادمیوم (mg/L)	ظرفیت جذب (mg/gr)	نانو جاذب
۱۹	۱۰۰	۶/۲۷	نانوذرات مگنتیت	۱۶	۵۰	۷۶/۹۲	۷- آلومینای نانو ساختار
مطالعه حاضر	۱	۱۳/۵	دی اکسید منگنز هیدراته	۲۱	۱	۰/۰۷۶	نانو لوله های کربنی چند جداره
مطالعه حاضر	۱	۱۲/۸	دی اکسید منگنز هیدراته ترکیبی با هیدرواکسید فریک	۲۳	۱۶	۷۱/۴۳	نانو ذرات Fe3O4 اصلاح شده با پوست پرتقال
مطالعه حاضر	۲۰	۵۸/۱	نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی	۲۵	۶۰۰	۶۲۵	NiO نانوذرات

فاضلاب صنعتی، طی سال ۱۳۹۱ انجام شد. مواد شیمیایی مورد استفاده با درجه خلوص بالا از شرکت مرک آلمان تهیه گردید. برای تهیه محلول های استاندارد کادمیوم با غلظت ۱۰۰۰ mg/L از نمک کلرید کادمیوم استفاده شد.

مواد و روش ها

این مطالعه از نوع تجربی است و آزمایش ها به صورت ناپیوسته در دمای اتاق (۲۵ درجه سانتی گراد) ابتدا بر روی محلول های سنتتیک و سپس بر روی نمونه

شدند. برای انجام آزمایش های سینتیک جذب مقدار ۵۰۰ میلی گرم از هریک از جاذب ها در ارلن های حاوی ۱۰۰ میلی لیتر محلول فلزی با غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر ریخته شد و بر روی شیکر با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه برای مدت زمان های ۲ تا ۱۲۰ دقیقه گذاشته شد. به منظور جدا سازی نانو ذرات ظرف آزمایش بر روی آهنربای ۱/۶ تسلا قرار گرفت تا نانو ذرات واکنش داده با کادمیوم ته نشین شوند. سپس فاز مایع رویی ظرف برداشته شد و غلظت باقی مانده یون کادمیوم تعیین گردید و برای جداسازی جاذب های منگنزی به روش صاف سازی استفاده شد. در این مطالعه جهت بررسی رفتار جاذب ها از ایزوترم های لانگمیر و فروندلیخ استفاده گردید:

$$\text{مدل لانگمیر: } C_e / q_e = 1/Q_0 + 1/Q_0 \cdot b \cdot C_e$$

$$\text{مدل فروندلیخ: } \text{Log } q_e = 1/n \text{ Log } C_e + \text{Log } K_f$$

در این روابطه Q_0 و b ثابت های لانگمیراند، که به ترتیب معادل بیشترین ظرفیت جذب (mg/g) و ثابت تعادل (L/mg) می باشند. C_e و q_e به ترتیب برابر غلظت یون فلزی (mg/L) و ظرفیت جذب (mg/g) در زمان های تعادل هستند. K_f و $1/n$ ثابت های فروندلیخ هستند و به ترتیب نشان دهنده ظرفیت جذب و شدت جذب در سیستم می باشند، (۱۵، ۱۶). جهت ارزیابی سینتیک جذب از مدل های شبه درجه اول و دوم، به شرح زیر استفاده شد:

$$\text{مدل شبه درجه اول: } \text{Log } (q_e - q) = \text{Log } q_e - k_1 t$$

$$\text{مدل شبه درجه دوم: } t/q = 1/k_2 \cdot q_e^2 + t/q_e$$

در این روابطه K_1 و K_2 : ثابت های سرعت جذب (g/mg/min)، t : زمان به دقیقه، q و q_e برابر ظرفیت های جذب (mg/g) به ترتیب در زمان t و زمان تعادل می باشند. (۱۷، ۱۸)

مطالعه بر روی نمونه فاضلاب صنعتی: جهت ارزیابی کارایی حذف یون کادمیوم در نمونه واقعی فاضلاب توسط جاذب ها، تعداد ۳ نمونه مرکب فاضلاب به حجم ۳۰ لیتر از مخزن متعادل سازی تصفیه خانه فاضلاب شهرک صنعتی عباس آباد واقع در جنوب شرقی شهر تهران برداشت شد. پس از صاف سازی مقدار ۵۰۰ mL از محلول رویی هر نمونه فاضلاب، غلظت یون کادمیوم با ترسیم منحنی کالیبراسیون به روش جذب اتمی مشخص گردید. برای تعیین pH نمونه های فاضلاب ۱۰۰ mL از محلول رویی هر نمونه صاف سازی شد. مقادیر میانگین ترکیب نمونه فاضلاب واقعی مطابق با جدول شماره ۲ به دست آمد.

جهت اندازه گیری غلظت یون کادمیوم از دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی مدل Pu 9100X ساخت کشور انگلیس و دستگاه پلاروگراف مدل ۷۴۶ ساخت کشور سوئیس استفاده شد. جهت تنظیم pH از HNO_3 و NaOH ۰/۰۱ مولار استفاده شد. برای سنجش pH از pH متر مدل Hanna 211 ساخت کشور ایتالیا استفاده شد. همه آزمایشات سه بار تکرار و مقادیر میانگین داده ها با انحراف معیار $\pm 2/11$ توسط نرم افزار SPSS vol.16 محاسبه و گزارش شد. جهت بررسی سطح معنی داری اختلاف بین غلظت یون کادمیوم تماس یافته و تماس نیافته با جاذب ها از آزمون t-test استفاده شد. برای رسم نمودارها از Microsoft Excel 2007 استفاده شد.

آماده سازی جاذب ها: نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی طبق روش هاردلی جت و همکاران تهیه شد. برای این منظور محلول ۰/۱۲۵ مولار بورو هیدرید سدیم به محلول ۰/۰۲۳ مولار کلرور فریک اضافه، توسط همزن به مدت ۲۰ دقیقه مخلوط گردید. پس از جداسازی نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی، جهت جلوگیری از اکسیداسیون با ایزوپروپانول شسته و در محیط فاقد اکسیژن ذخیره شد، (۱۳). برای تعیین اندازه نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی از دستگاه Zetasizer Nano Particle مدل ZEN 1600 ساخت شرکت انگلیس Malvern استفاده شد. ترکیبات منگنزی به روش یانگ پنگ و همکاران (۲۰۱۰) ساخته شدند. جهت تهیه دی اکسید منگنز هیدراته، تیوسولفات سدیم به پرمنگنات سدیم اضافه گردید و برای ساخت دی اکسید منگنز هیدراته ترکیبی با هیدرو اکسید فریک، سولفات آهن آبدار به پرمنگنات پتاسیم اضافه شد. سپس محلول ها به صورت جداگانه بر روی شیکر با ۱۲۰ دور در دقیقه برای مدت ۶۰ دقیقه مخلوط شدند. بعد از ته نشینی جاذب ها توسط فیلتر Millipore (۰/۴۵) نانومتر مدل ME 25 جداسازی و در نهایت با محلول HCl رقیق و با آب مقطر شسته شدند. (۱۴)

مطالعات جذب ناپیوسته و سینتیک: جذب ناپیوسته یون کادمیوم بر روی 500 mg/L از جاذب ها در محیط های آبی تحت انواع شرایط pH محلول ها بین ۲ تا ۱۲، زمان های تماس ۲، ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۲۰ دقیقه، غلظت های اولیه ۱، ۲/۵، ۵، ۷/۵، ۱۵، ۲۰ میلی گرم در لیتر از یون کادمیوم بررسی شد. جهت آماده سازی محلول های کاری از غلظت های مختلف یون کادمیوم ابتدا محلول ذخیره کادمیوم با غلظت 100 mg/L تهیه، سپس با رقیق سازی توسط آب مقطر سایر محلول ها آماده

جدول شماره ۲. ترکیب شیمیایی نمونه فاضلاب شهرک صنعتی عباس آباد

پارامتر	مقدار	واحد
غلظت یون کادمیوم	۲۸/۷	mg/L
pH	۹/۳۶	-
هدایت الکتریکی	۶/۸	دسی زیمنس بر متر
COD	۱۸۱۰	mg/L

*Chemical oxygen Demand: اکسیژن مورد نیاز شیمیایی

یافته های پژوهش

نتایج آنالیز تفرق دینامیک نور (DLS= Dynamic light scattering)، برای اندازه گیری اندازه ذرات آهن صفر ظرفیتی در محیط حاوی آب دیونیزه مطابق با شکل شماره ۱ نشان داد که میانگین اندازه ذرات برابر ۷۸ نانومتر می باشد. شکل شماره ۲ تأثیر pH در حذف یون کادمیوم با غلظت اولیه ۱۰ mg/L برای محلول سنتتیک توسط نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و ترکیبات منگنزی در زمان تماس ۶۰ دقیقه را نشان می دهد. میزان حذف یون کادمیوم توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی با افزایش pH از ۲ تا ۷ به سرعت روند افزایشی داشت و به ترتیب ۱۹ درصد به ۹۷ درصد رسید، ولی با افزایش بیشتر pH تا ۱۲ میزان حذف یون کادمیوم ناچیز بود. میزان حذف یون کادمیوم توسط هر دو ترکیب منگنزی در pH های ۲ و ۳ ناچیز و در حد صفر بود ولی با افزایش pH روند حذف افزایش یافت و در pH برابر ۹ بالاترین میزان حذف برای دی اکسید منگنز هیدراته و ترکیب آن با هیدرواکسید فریک به ترتیب برابر ۴۸ درصد و ۴۵/۵ درصد حاصل شد، و در pH بالاتر تغییری در میزان حذف یون کادمیوم مشاهده نشد. داده ها طبق شکل شماره ۳ نشان دادند که با افزایش غلظت اولیه یون کادمیوم از ۱ به ۲۰ میلی گرم در لیتر کارایی حذف یون کادمیوم موجود در محلول سنتتیک توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی در pH بهینه به ترتیب از ۷۲ درصد به ۹۸ درصد افزایش یافت. افزایش غلظت اولیه یون کادمیوم تأثیر معکوس در حذف آن توسط ترکیبات منگنزی نشان داد، به طوری که با افزایش غلظت اولیه یون کادمیوم از ۱ به ۲۰ میلی گرم در لیتر میزان حذف در pH بهینه توسط دی اکسید منگنز هیدراته از ۶۹/۲ به ۲۹ درصد و برای ترکیب آن با هیدرواکسید فریک از ۶۸/۵ به ۳۰/۸ درصد کاهش یافت. شکل شماره ۴ مقایسه تأثیر زمان در حذف یون کادمیوم تحت شرایط بهینه توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی و

ترکیبات منگنزی در محلول سنتتیک را نشان می دهد. برای نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی بیشترین مقدار حذف یون کادمیوم (۹۸ درصد) در مدت زمان ۶۰ دقیقه حاصل شد. هم چنین برای دی اکسید منگنز هیدراته و ترکیب آن با هیدرواکسید فریک در مدت زمان ۱۰ دقیقه بیشترین درصد حذف یون کادمیوم به ترتیب برابر ۶۹/۴ و ۶۸/۷ درصد به دست آمد. همبستگی منحنی های خطی ایزوترم لانگمیر با داده های تجربی که در شکل شماره ۵ به دست آمد (R^2 برابر ۰/۹۷۱ تا ۰/۹۸۹) بیشتر از همبستگی منحنی های ایزوترم فروندلیخ با داده های تجربی (R^2 برابر ۰/۷۱۴ تا ۰/۸۸) در شکل شماره ۶ حاصل شد. هم چنین بر طبق معادله لانگمیر بیشترین ظرفیت جذب یون کادمیوم بر روی نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی، دی اکسید منگنز هیدراته و ترکیب آن با هیدرواکسید فریک در شرایط بهینه به ترتیب برابر ۵۸/۱، ۱۳/۵ و ۱۲/۸ میلی گرم بر گرم به دست آمد.

تطابق نتایج حاصل از آزمایش های تجربی با معادلات سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم (جدول شماره ۳) نشان داد که همبستگی مدل سینتیکی شبه درجه دوم با داده های تجربی (R^2 برابر ۰/۸۱ تا ۰/۸۵) بیشتر از مدل شبه درجه اول (R^2 برابر ۰/۸۱ تا ۰/۸۵) است.

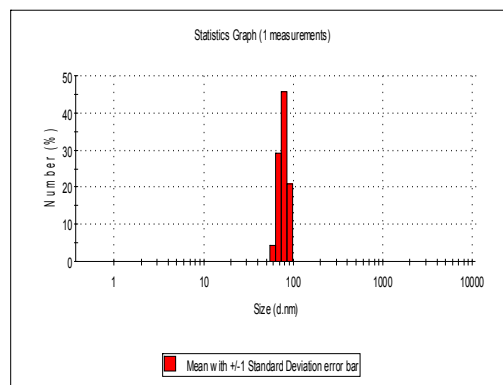
نتایج بررسی جذب یون کادمیوم موجود در نمونه فاضلاب واقعی تصفیه خانه شهرک صنعتی عباس آباد توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی تحت شرایط pH برابر ۷ و زمان تماس ۶۰ دقیقه، هم چنین توسط ترکیبات منگنزی در شرایط pH برابر ۹ و زمان تماس ۱۰ دقیقه مطابق با شکل شماره ۷ حاصل شد. نتایج آنالیز آزمون t- test محاسبه شده توسط نرم افزار SPSS vol.16 اختلاف بین غلظت یون کادمیوم موجود در نمونه های آزمایشگاهی تماس یافته و تماس نیافته با هر سه جاذب را معنی دار نشان داد ($P < 0.05$)، ولی در نمونه های

فاضلاب صنعتی فقط برای نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی و اختلاف بین غلظت های یون کادمیوم قبل و بعد از تماس

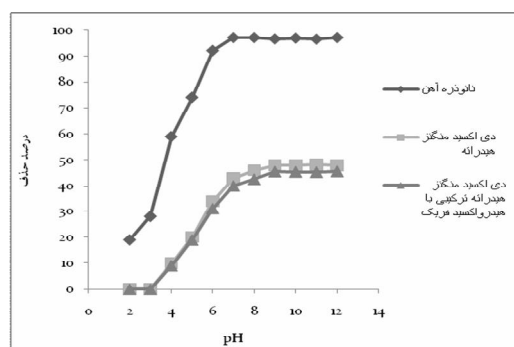
معنی دار بود ($P < 0.05$) و برای ترکیبات منگنزی تغییرات غلظت از نظر آماری معنی دار نبود.

جدول شماره ۳. پارامترهای سینتیکی جذب یون کادمیوم بر روی نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی (pH برابر ۷، غلظت اولیه یون کادمیوم mg/L ۲۰ و زمان تماس ۶۰ دقیقه) و ترکیبات منگنزی (pH برابر ۹، غلظت اولیه یون کادمیوم mg/L ۱ و زمان تماس ۱۰ دقیقه)

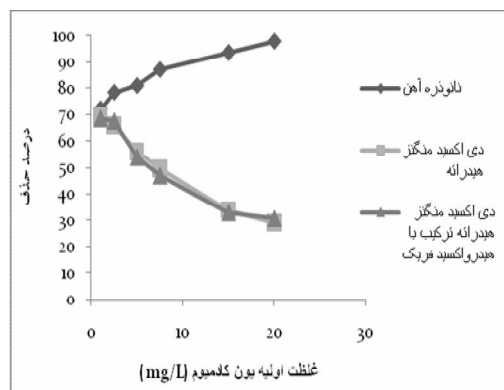
پارامترهای سینتیکی شبه درجه دوم			پارامترهای سینتیکی شبه درجه اول			ظرفیت جذب تجربی (mg/g)	جاذب
R ²	K _{2,ads} (g/mg/min)	ظرفیت جذب تئوری (mg/g)	R ²	K _{1,ads} (g/mg/min)	ظرفیت جذب تئوری (mg/g)		
۰/۸۵۴	۰/۰۰۸۶	۶۰/۲	۰/۷۸۴	۰/۰۱۷۵	۵۱/۴۲	۵۸/۱	نانوذرات آهن صفر ظرفیتی
۰/۸۱۳	۰/۰۳۳۹	۱۵/۸۷	۰/۷۳۰	۰/۰۸۷۵	۱۱/۴۵	۱۳/۵	دی اکسید منگنز هیدراته
۰/۸۴۴۲	۰/۰۱۸۷	۱۵/۰۲	۰/۸۳۴	۰/۰۶۸۹	۱۱/۰۱	۱۲/۸	دی اکسید منگنز هیدراته با هیدرواکسید فریک



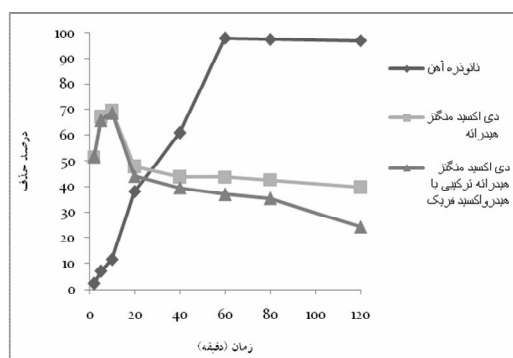
شکل شماره ۱. نمودار DLS برای اندازه گیری اندازه نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی



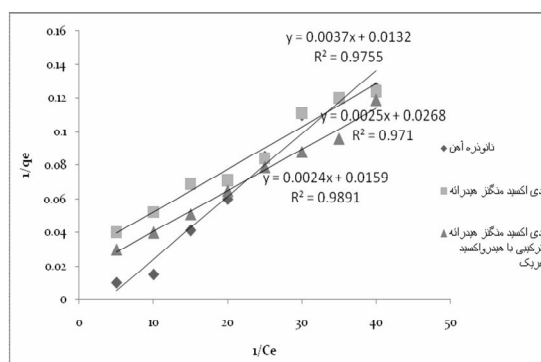
شکل شماره ۲. تأثیر pH در حذف یون کادمیوم با غلظت اولیه mg/L ۱۰ برای محلول سنتتیک توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی و ترکیبات منگنزی در زمان تماس ۶۰ دقیقه



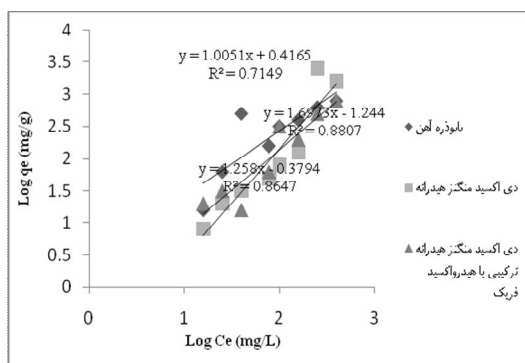
شکل شماره ۳. تأثیر غلظت اولیه یون کادمیوم بر میزان حذف توسط جاذب ها با زمان تماس ۶۰ دقیقه در pH برابر ۷ برای نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی و ۹ برای ترکیبات منگنزی



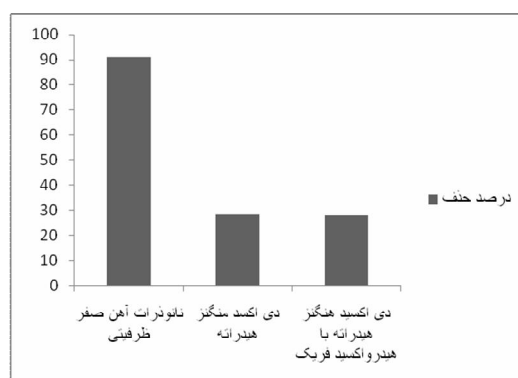
شکل شماره ۴. مقایسه تأثیر زمان بر میزان حذف یون کادمیوم توسط جاذب ها تحت شرایط بهینه pH (۷ برای نانو ذره آهن و ۹ برای ترکیبات منگنزی) و غلظت اولیه بهینه یون کادمیوم (۲۰ mg/L برای نانو ذره آهن و ۱ mg/L برای ترکیبات منگنزی)



شکل شماره ۵. نمودار جذب لاتگمیر برای جذب کادمیوم توسط جاذب ها در pH برابر ۷ برای نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی و ۹ برای ترکیبات منگنزی



شکل شماره ۶. نمودار جذب فروندلیخ برای جذب کادمیوم بر روی جاذب‌ها در pH برابر ۷ برای نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی و ۹ برای ترکیبات منگنزی



شکل شماره ۷. راندمان جذب یون کادمیوم موجود در نمونه فاضلاب واقعی توسط سه نوع جاذب مورد مطالعه تحت شرایط بهینه

بحث و نتیجه گیری

نتایج بررسی اثر pH در این مطالعه بیانگر این است که حذف یون کادمیوم توسط جاذب‌ها در pH های پایین (۳،۴)، بر طبق فرایند جذب سطحی است و با افزایش pH، به دلیل تشکیل هیدرواکسید کادمیوم فرایند ترسیب در حذف یون کادمیوم توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی و ترکیبات منگنزی نیز مؤثر است. با این حال، به دلیل این که فرایند جذب از نظر سینتیکی سریع تر از فرایند ترسیب است احتمال رسوب دهی هیدرواکسی فلز کادمیوم در حفرات جاذب‌ها بسیار کم است (۱۹). هم چنین نتایج تأثیر pH در این مطالعه مشابه نتایج تحقیق ززولی و همکاران (۲۰۱۳) در جذب یون کادمیوم بر روی نانو لوله های کربنی به دست آمد (۲۰).

در مطالعه کسا و همکاران (۲۰۱۲) نیز کارایی حذف یون کادمیوم در محلول سنتتیک با افزایش pH، توسط نانو لوله های کربنی چند جداره اصلاح شده افزایش یافت (۲۱). با بررسی متون دلیل تأثیر pH مربوط به بار سطحی جاذب‌ها و pH_{pzc} (pH مربوط به نقطه بار

صفر) است، که در pH های پایین تر از pH_{pzc} به خاطر دانسیته بالای بار مثبت و ایجاد نیروی دافع الکترواستاتیکی مانع از جذب بهینه می گردد (۲۲). در این تحقیق با افزایش غلظت اولیه یون کادمیوم میزان جذب توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی و ترکیبات منگنزی به ترتیب افزایش و کاهش یافت. در غلظت های پایین (۱ mg/L) از یون کادمیوم در محلول به دلیل دسترسی بودن مکان های فعال سطحی، میزان جذب یون کادمیوم هم بر روی نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی و هم بر روی ترکیبات منگنزی بالا است. اما در غلظت های بالا (۲۰ mg/L) از یون کادمیوم در محلول، میزان جذب بر روی ترکیبات منگنزی به علت محدودیت در مکان های جذب سطحی به شدت کاهش می یابد و میزان جذب بر روی نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی به دلیل ایجاد نیروی پیش برنده برای یون های کادمیوم و نفوذ در لایه زیر سطحی افزایش می یابد. در تحقیق گوپتا و همکاران (۲۰۱۲) نیز مشاهده شده است که با افزایش غلظت اولیه یون کادمیوم میزان حذف آن توسط نانو ذرات

مگنتیت افزایش می یابد، (۲۳). نتایج تأثیر غلظت در این مطالعه با نتایج پژوهش لی و همکاران (۲۰۰۳) در زمینه جذب یون کادمیوم توسط نانو لوله های اکسید شده مطابقت دارد. (۲۴)

بیشترین میزان جذب یون کادمیوم بر روی نانو ذره آهن صفر ظرفیتی و ترکیبات منگنزی به ترتیب در مدت زمان های ۶۰ دقیقه و ۱۰ دقیقه در این پژوهش اتفاق افتاد. افزایش مدت زمان جذب یون کادمیوم بر روی سطح نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی نسبت به ترکیبات منگنزی، با خواص نانو ذره و محل های فعال سطحی آن در ارتباط است.

در تحقیق شیلا و همکاران (۲۰۱۲) نیز مشخص شد که جایگاه های فعال سطحی موجود بر روی سطح نانو ذرات NiO در مدت زمان ۶۰ دقیقه برای یون های کادمیوم و سرب به حالت اشباع می رسد، (۲۵). یوسفی و همکاران (۲۰۱۱) نیز در مطالعه خود نشان دادند که جذب زیستی یون های کادمیوم، روی و کبالت توسط آسپرژیلوس نیجر در مدت زمان ۲۰ دقیقه به حالت تعادل می رسد، (۲۶). در مطالعه سرینواسا راو و همکاران (۲۰۱۰) مدت زمان بهینه برای جذب یون کادمیوم بر روی رزین مبادله کننده کاتیونی (ES 467) طی ۶۰ دقیقه تماس به دست آمده است، که با نتایج این تحقیق مطابقت دارد، (۲۷). پارامترهای ایزوترم جذب لانگمیر نشان داد که ظرفیت جذب کادمیوم بر روی نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی (۵۸/۱ mg/g) بیشتر از ظرفیت های جذب دی اکسید منگنز هیدراته (۱۳/۵ mg/g) و ترکیب آن با هیدرواکسید فریک (۱۲/۸ mg/g) است. هم چنین این میزان ظرفیت جذب خیلی بیشتر از ظرفیت جذب جاذب های دیگر از قبیل تفاله نیشکر (۲ mg/g)، کربن فعال (۳/۳۷ mg/g)، پوست فندق (۶ mg/g) و ساقه گندم (۱۱/۶ mg/g) گزارش شده در متون است، (۲۸-۳۱). در تحقیق هامایینی و همکاران (۲۰۰۷) نیز جذب یون کادمیوم توسط لجن فعال از مدل لانگمیر پیروی کرده و بیشترین میزان جذب ۰/۲۵ میلی مول بر گرم گزارش شده است، که کمتر از ظرفیت جذب جاذب های این پژوهش می باشد، (۳۲). نتایج تجربی نشان داد، که سینتیک های جذب بیشترین تطابق را با واکنش شبه درجه دوم دارند و

داده های حاصل از آزمایشات تجربی با ضرایب همبستگی بالای ۰/۸۱ با مقادیر تئوری هم خوانی داشتند. با مقایسه داده های حاصل از آزمایش بر روی نمونه فاضلاب واقعی مشخص شد که کارایی حذف یون کادمیوم دو ظرفیتی از فاضلاب صنعتی توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی بسیار بیشتر از ترکیبات منگنزی است. آنالیز آزمون t-test نیز اختلاف معنی دار غلظت های یون کادمیوم قبل و بعد از تماس با نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی هم برای نمونه های آزمایشگاهی و هم برای نمونه فاضلاب صنعتی نشان داد. طبق نتایج این مطالعه، پارامترهای محیطی (pH، غلظت اولیه یون کادمیوم و زمان تماس) عوامل محدود کننده طرح هستند و با تأمین شرایط بهینه محیطی بیشترین بازدهی حذف یون کادمیوم توسط جاذب ها حاصل می شود. هم چنین طبق تحقیق هوانگ و همکاران (۲۰۱۳) حذف فلزات سنگین توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی به مقدار جاذب و زمان جداسازی مغناطیسی وابسته است، (۳۳). به طور کلی بیشترین کارایی حذف یون کادمیوم در محلول سنتتیک و فاضلاب واقعی توسط نانو ذره آهن صفر ظرفیتی تحت شرایط بهینه به ترتیب برابر ۹۸ و ۹۱ درصد حاصل شد. در نمونه فاضلاب واقعی میزان راندمان حذف پایین تر از نمونه سنتتیک بود، که علت این موضوع وجود تأثیر رقابتی سایر یون های موجود در فاضلاب با یون کادمیوم برای قرار گرفتن در محل های جذب بر روی نانو ذرات می باشد، (۳۴). هم چنین بیشترین کارایی حذف یون کادمیوم توسط دی اکسید منگنز هیدراته و ترکیب آن با هیدرواکسید فریک تحت شرایط بهینه به ترتیب برابر ۶۹/۲ و ۶۸/۷ درصد برای محلول سنتتیک، ۲۸ و ۲۷/۸ درصد برای نمونه فاضلاب واقعی به دست آمد. بنا بر این می توان پیشنهاد کرد که با بهینه سازی عوامل مؤثر، نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی برای حذف یون کادمیوم موجود در فاضلاب های صنعتی و محلول های آبی مناسب تر از ترکیبات منگنزی است.

سپاسگزاری

این تحقیق در قالب طرح مصوب مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط و با حمایت مالی معاونت تحقیقات و فن آوری دانشگاه علوم پزشکی کرمان به انجام رسیده است، که از دست اندرکاران آن تشکر می شود.

Reference

- 1-Ozturk S, Aslim B, Turker AR. Removal of cadmium ions from aqueous sample by synechocystis. *Sci and Technol* 2009; 44:1467-83.
- 2-Naiya TK, Bhattacharya AK, Das SK. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions on activated alumina. *J Colloid Interface Sci* 2009;333:14-26.
- 3- Institute of Standards and Industrial Research of Iran (ISIRI). Drinking water Physical and chemical specifications, 1053. 5th ed. 2009; ICS: 13.060.020.
- 4-Ansari Khalkhali R, Roksana R. [Survey productivity efficacy of active carbon with chemical various materials on the heavy metals absorbent from aqueous solutions.] *J Environ Sci Tech* 2002;14:57-71. (Persian)
- 5- Samarghandi MR, Nouri J, Mesdaghinia AR, Mahvi AH, Nasseri S, Vaezi F. [Efficiency removal of phenol, lead and cadmium by means of UV/TiO₂/H₂O₂ processes.] *J Environ Sci Tech* 2007;4:19-25. (Persian)
- 6- Akhondi A, Khodadadi Darban A, Ganjidoost H. [The effectiveness of electrocoagulation process for the removal of cadmium from water.] *J water and wastewater* 2012;2:85-92. (Persian)
- 7- Alvarez E, Sanchez A, Querol X. Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. *J Water Res* 2003; 37:4855-62.
- 8- Sheela T, Nayaka YA, Viswanatha R, Basavanna S, Venkatesha TG. Kinetics and thermodynamics studies on the adsorption of Zn(II), Cd(II) and Hg(II) from aqueous solution using zinc oxide nanoparticles. *Powder Technol* 2012;217:163-70.
- 9- Su Q, Pan B, Wan S, Zhang W, Lv L. Use of hydrous manganese dioxide as a potential sorbent for selective removal of lead, cadmium, and zinc ions from water. *J Colloid Interface Sci* 2010; 349:607-12.
- 10- Tripathy SS, Bersillon JL, Gopal K. Adsorption of Cd²⁺ on hydrous manganese dioxide from aqueous solutions. *J Desalination* 2006;194:11-21.
- 11- Zhu H, Jia Y, Wu X, Wang H. Removal of arsenic from water by supported nano zero-valent iron on activated carbon. *J Hazard Mater* 2009;- 172:1591-6.
- 12- Tonkin JW, Balistrieri LS, Murray JW. Modeling sorption of divalent metal cations on hydrous manganese oxide using the diffuse double layer model. *Appl Geochem* 2004;19:29-53.
- 13- Hardiljeet K, Meera J, Denis M. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zero-valent iron particles. *J Hazard Mater* 2011;186:458-65.
- 14- Yongpeng X, Leisan Y, Jingkun Y. Removal of cadmium(II) from aqueous solutions by two kinds of manganese coagulants. *J Eng Sci Technol* 2010;7:1-8.
- 15- Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *J Am Chem Soc* 1916;38:2221-95.
- 16- Zavar Mousavi SH, Fazli M, Rahmani A. [Removal of cadmium from aqueous solution by nano structured γ - alumina.] *J Water Wastewater* 2011;4: 9-20. (Persian)
- 17- Chen CL, Wang XK. Adsorption of Ni(II) from aqueous solution using oxidized multiwall carbon nanotubes. *Ind Eng Chem Res* 2006;45:9144-9.
- 18- Gupta VK, Rastogi A. Sorption and desorption studies of chromium (VI) from nonviable cyanobacterium nostoc muscorum biomass. *J Hazard Mater* 2008;154: 347-54.
- 19-Bahrami M, Boroomandnasab S, Kashkooli HA, Farrokhian Firoozi A, Babaei AA. [Synthesis of magnetite nanoparticles (Fe₃O₄) and its efficiency in cadmium removal from aqueous solutions]. *J Water Wastewater* 2013;3:54-62. (Persian)
- 20-Zazouli MA, Yousefi ZA, Taghavi M, Akbari-adergani B, Yazdani Cherati J. [Cadmium removal from aqueous solutions using l-cysteine functionalized single-walled carbon nanotubes]. *J Med Sci* 2013;23:37-47. (Persian)
- 21- Kosa SA, Al-Zhrani G, Abdel Salam M. Removal of heavy metals from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes modified with 8-hydroxyquinoline. *J Chem Eng* 2012;181:159-68.
- 22- Badruddoza AZM, Tay ASH, Tan PY, Hidajat K, Uddin MS. Carboxy methylcyclodextrin conjugated magnetic nanoparticles as nano-adsorbents for removal of

- copper ions: synthesis and adsorption studies. *J Hazard Mater* 2011;185:1177-86.
- 23- Gupta VK, Nayak A. Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe₂O₃ nanoparticles. *Chem Eng* 2012;180:81-90.
- 24- Li Y-H, Wang S, Luan Z, Ding J, Xu C, Wu D. Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotubes. *J Eng Sci Technol* 2003; 41:1057-62.
- 25- Sheela T, Nayaka YA. Kinetics and thermodynamics of cadmium and lead ions adsorption on NiO nanoparticles. *J Chem Eng* 2012;15:123-31.
- 26- Yousefi J, Younesi H, Haj Ahmadi Z. [Determination of optimal temperature for biosorption of heavy metal mixture from aqueous solution by pretreated biomass of *Aspergillus Niger*.] *J Water Wastewater* 2011;4:37-42. (Persian)
- 27- Srinivasa Rao K, Roy Chaudhury G, Mishra BK. Kinetics and equilibrium studies for the removal of cadmium ions from aqueous solutions using Duolite ES 467 resin. *J Miner Process* 2010;97:68-73.
- 28- Gupta VK, Jain CK, Alii, Sharma M, Saini VK. Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash – a sugar industry waste. *Water Res* 2003;37:4038-44.
- 29- An HK, Park BY, Kim DS. Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution. *Water Res* 2001;35:3551-56.
- 30- Cimino G, Passerini A, Toscano G. Removal of toxic cations and Cr(VI) from aqueous solution by hazelnut shell. *Water Res* 2000;34:2955-62.
- 31- Tan GQ, Xiao D. Adsorption of cadmium ion from aqueous solution by ground wheat stems. *J Hazard Mater* 2009; 164:1359-63.
- 32- Hammami A, Gonzalez F, Ballester A, Blazquez ML, Munoz JA. Biosorption of heavy metals by activated sludge and their desorption characteristics. *J Environ Manage* 2007;84:419-26.
- 33- Huang P, Ye Z, Xie W, Chen Q, Li J, Xu Z, et al. Rapid magnetic removal of aqueous heavy metals and their relevant mechanisms using nanoscale zero valent iron (nZVI) particles. *J Water Res* 2013; 47:4050-8.
- 34- Hardiljeet K, Meera J, Denis M. Cadmium (Cd²⁺) removal by nano zerovalent iron: surface analysis, effects of solution chemistry and surface complexation modeling. *J Environ Sci Pollut Res* 2013; 20:6210-21.

Comparing the Efficiency of Nano Zerovalent Iron Particles and Manganese Compounds in Cadmium Ion Removal from Aqueous Environments

Malakootian M^{1*}, Khazaei A²

(Recived: July 16, 2013

Accepted: January 5, 2014)

Abstract

Introduction: Cadmium is dangerous due to the properties such as persistence and accumulation in the environment. The aim of study was the survey of cadmium ions removal in various conditions by nano zerovalent iron (nZVI) particles and manganese compounds.

Material & Methods: Absorbents were prepared according to the used methods in literatures. After batch study of cadmium adsorption in synthetic solution by nZVI particles and manganese compounds (under various conditions of pH, concentration, and contact time), the removal efficiency of cadmium from industrial wastewater samples was also examined.

Findings: Average size of the nanoparticles was 78 nm (by Dynamic Light Scattering analysis). Maximum cadmium ion adsorption capacity from synthetic solution for nZVI particles in optimal conditions (pH = 7, the initial

cadmium ions concentration= 20 mg/L, and contact time =60 min) was 58.1 mg/g and for hydrated manganese dioxide and its combined substance with ferric hydroxide in optimal conditions (pH = 9, the initial cadmium ions concentration= 1 mg/L and contact time = 10 min) was 13.5 and 12.8 mg/g, respectively. Maximum efficiency of cadmium removal in industrial wastewater by nZVI particles, hydrated manganese dioxide and its combined substance with ferric hydroxide were 91 %, 28 % and 27.8 %, respectively.

Discussion & Conclusion: Results showed that nZVI particle is more effective than manganese compounds in cadmium removal from synthetic solution and industrial wastewater with provided optimal conditions. Therefore, it is more effective for removal of cadmium in contaminated aqueous environments.

Keywords: Nano zerovalent iron particles, manganese compounds, cadmium

1. Dept of Environmental Health, Faculty of Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran
* (Corresponding author)