

حذف کادمیوم از محلول‌های آبی توسط بیوجاذب مغناطیسی شده با اکسید آهن

محمد عابدی^{۱*}، محمدحسین سلمانی^۱ و زهرا رئیسی^۲^۱پژوهشکده فناوری‌های شیمیایی، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران
^۲دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی، یزد، ایران

تاریخ دریافت: ۹۲/۰۶/۲۵

تاریخ تصحیح: ۹۲/۰۸/۲۹

تاریخ پذیرش: ۹۲/۰۹/۱۲

چکیده:

وجود فلزات سنگین در منابع آب یکی از بحرانی‌ترین مشکلات زیست محیطی بسیاری از جوامع بشری است. تا کنون روش‌های مختلف برای حذف این فلزات از جمله استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت مورد بررسی قرار گرفته است که فناوری جداسازی در اغلب آنها پیچیده و مشکل است. این مطالعه با هدف تهیه جاذب مغناطیسی شده ارزان قیمت برای حذف فلزات سنگین انجام شده و کارایی جاذب تهیه شده در حذف یون کادمیوم از محلول آبی با هدف کاربردی برای این جاذب بهینه شده است. برای این منظور پوست‌های پرتقال پس از خشک نمودن به گرانول‌های با قطر ذرات ۰/۲۵-۰/۱۲۵ میلی‌متر دانه‌بندی شد. ذرات اکسید آهن مغناطیسی جداگانه سنتز شده و با اضافه کردن گرانول‌های پوست پرتقال به محیط واکنش و بهم زدن ذرات اکسید آهن بر روی سطح گرانول‌های پوست پرتقال جذب شدند. آزمایش‌های جذب سطحی در $pH = 6$ و در دمای محیط با غلظت‌های مختلف کادمیم و در زمان‌های تماس و دوزهای متفاوت جاذب انجام شد. جداسازی فاز جامد از محلول‌های آبی در انتهای فرآیند جذب با استفاده از خاصیت مغناطیسی و به کمک یک آهنربا به سادگی انجام شد. داده‌ها نشان دادند که جذب یون کادمیوم بصورت تک لایه با ظرفیت جذب ماکزیمم ۹۰/۹۱ میلی‌گرم بر گرم بود. بهترین مدل ایزوترم جذبی برای این جاذب مدل ایزوترم فروندلیچ بود که نشان داد فرآیند جذب یون کادمیوم بر روی سطح جاذب بصورت ناهمگن است. واژگان کلیدی: جاذب مغناطیسی، جاذب پوست پرتقال مغناطیسی، جذب یون کادمیوم، حذف فلزات سنگین

۱- مقدمه:

فلزات سنگین جزء آلاینده‌های خطرناک طبقه‌بندی شده و انتشار آنها در محیط زیست به دلیل غیر قابل تجزیه بودن، سمیت زیاد و اثرات تجمعی آنها یک مسئله نگران کننده در سراسر جهان به‌شمار می‌رود [۱،۲]. علاوه بر مقادیر اندک فلزات سنگین که به صورت طبیعی در محیط زیست وجود دارد، ورود این گونه ترکیبات از طریق فاضلاب‌های صنعتی همچون نساجی، چرم سازی، آبکاری، باتری سازی، پتروشیمی، کاغذ سازی، فاضلاب شهری و کشاورزی غلظت آن‌ها را از حد مجاز بیشتر کرده و تهدیدی برای سلامتی انسان‌ها به‌شمار می‌رود [۳]. بنابراین حذف این آلاینده‌ها از دیدگاه بهداشت عمومی و کنترل آلودگی محیط زیست بسیار ضروری است. کادمیوم یکی از فلزات سنگین است که سمیت بسیار بالا دارد و بیشتر مورد توجه قرار گرفته است [۴]. کادمیوم

* نویسنده مسوول: استادیار شیمی تجزیه - پژوهشکده فناوری‌های شیمیایی - سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران mabedi50@yahoo.com

توسط سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (USEPA) و سازمان بین‌المللی تحقیقات سرطان (IARC) به عنوان ماده‌ای سرطانزا شناخته شده است [۵]. این آلاینده به دلیل خاصیت تجمع‌پذیری، وارد زنجیره غذایی می‌شود و در قسمت‌های بدن موجودات زنده بخصوص در کبد و کلیه تجمع می‌یابد و موجب اختلال در عملکرد آنها، اختلال در متابولیسم کلسیم، آسیب به اسکلت بدن، پوکی استخوان و ایجاد سنگ کلیه می‌گردد [۶،۷].

تا کنون روش‌های مختلفی از جمله ترسیب شیمیایی، تبادل یونی [۸]، جداسازی غشایی [۹]، تبخیر، احیاء الکتروشیمیایی، انعقاد و لخته سازی، شناورسازی [۱۰]، تصفیه بیولوژیکی و غیره برای حذف و بازیافت فلزات سنگین از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفته است. اغلب این روش‌ها در غلظت کم فلزات در محدود ۱۰۰-۱ میلی‌گرم در لیتر غیر موثرند و در غلظت‌های بالای فلزات کاربرد دارند. یکی از این فناوری‌های حذف روش جذب سطحی می‌باشد که یک روش انتخابی است و نتایج آن مناسب می‌باشد، بطوری که می‌تواند برای حذف انواع مختلف مواد بکار برده شود. روش جذب سطحی با توجه به کارایی و کاربرد آسان آن یکی از پرکاربردترین روش‌ها معرفی و در سال‌های اخیر توجه محققین را برای حذف فلزات سنگین از فاضلاب و آبهای آلوده به خود معطوف نموده است [۱۱]. در این روش فلزات سنگین محلول در فاز مایع در سطح منافذ فاز جامد جذب می‌شوند. راندمان جذب به عوامل مختلفی از جمله مساحت سطح، توزیع اندازه ذرات، قطبیت و گروه‌های عاملی جاذب بستگی دارد [۱۲].

اخیرا استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است. جاذب‌های ارزان قیمت جاذب‌هایی هستند که به فراوانی یافت شده و در دسترس می‌باشند و هزینه آماده سازی آنها بسیار پایین است [۱۳]. این جاذب‌ها عمدتاً از مواد زائد حاصل از فعالیت‌های صنعتی و بخصوص کشاورزی تهیه می‌شود و بیشتر پایه سلولزی دارند از جمله ساقه گندم، شلتوک برنج، خاک اره، پوست درختان، برگ درختان، تفاله نیشکر، تفاله چغندر قند، ساقه پنبه، پوسته گردو، زائدات چای، ساقه آفتابگردان، پوسته بادام و بادام زمینی، الیاف سخت نارگیل و موارد دیگر که کارایی خوبی را جهت جذب فلزات از خود نشان داده‌اند [۱۴].

فناوری مغناطیسی به عنوان یک روش جداسازی ساده و منحصر بفرد در تصفیه آب بسیار موثر می‌باشد. ذرات ریز اکسید آهن مغناطیسی دارای انرژی سطح بالایی هستند که در نتیجه کاهش اندازه ذرات حاصل شده است. این ویژگی از مواد منجر به افزایش واکنش‌پذیری سطح و در نتیجه باعث افزایش ظرفیت جذب مواد جاذب می‌شود [۱۵،۱۶].

در این تحقیق، هدف تهیه جاذب مغناطیسی شده از گرانول پوست پرتقال با ذرات اکسید آهن می‌باشد که ضمن ارزان بودن توانایی بالایی برای حذف فلزات سنگین از پساب‌ها داشته باشد. کارایی این جاذب با جذب یون کادمیوم از محلول‌های آبی مورد مطالعه قرار گرفته است.

۲- بخش تجربی:

۱-۲- مواد و واکنشگرها:

در این تحقیق مواد شیمیایی شامل آهن (II) سولفات ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) آهن (III) کلراید ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) کادمیوم نترات ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) سدیم هیدروکسید (NaOH) سولفوریک اسید (H_2SO_4) با درجه خلوص بالا و تجزیه‌ای استفاده شد. جهت تنظیم pH محلول‌ها از محلول سدیم هیدروکسید و سولفوریک اسید به کمک دستگاه pH متر مدل ۳۳۲۰ شرکت جنوی استفاده شد. محلول اصلی کادمیوم با غلظت ۵۰۰ ppm از حل کردن ۱/۳۷۲۰ گرم کادمیوم نترات چهار آبه با آب مقطر دو بار تقطیر ساخته شد. از این محلول برای غلظت‌های مورد نیاز کار جهت انجام آزمایش حذف و ساختن استانداردهای کار استفاده گردید.

۲-۲- سنتز ذرات مغناطیسی اکسید آهن

مقدار ۳/۱۵۰۲ گرم از ترکیب $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ و ۴/۶۵۱۴ گرم از ترکیب $\text{FeCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ با ترازوی دیجیتالی متر مدل AE240 توزین گردیده و به صورت جداگانه در بالن ژوژه ۱۰۰ میلی‌لیتری پس از حل کردن به حجم رسانده شد. سپس این دو محلول به نسبت ۱ به ۲ مخلوط گردیده و تا دمای 80°C حرارت داده شد. در این دما ۱۰ میلی‌لیتر آمونیاک ۲۵٪ به آرامی و قطره قطره اضافه گردید تا $\text{pH} = 8$ شد. ذرات مغناطیسی اکسید آهن بدست آمده در این مرحله آماده اضافه شدن به گرانول‌های پوست پرتقال بود [۱۷].

۳-۲- تهیه جاذب مغناطیسی:

ابتدا پوست پرتقال‌ها را با آب مقطر شسته و به مدت ۲۴ ساعت در دمای 90°C درون اون خشک گردید. سپس پوست‌ها آسیاب گردیده و با الک مش ۴۰-۱۸ الک شده و گرانول‌های با اندازه‌های ۰/۲۵ - ۰/۱۲ میلی متر برای انجام آزمایشات انتخاب شدند. مخلوط ۷ گرم گرانول پوست پرتقال در ۵۰ میلی‌لیتر آب که تا دمای 80°C گرم شده بود، به محلول ذرات مغناطیسی اضافه گردیده و در همان دما به مدت نیم ساعت بهم زده شد تا ذرات بر روی پوست جذب شدند. سپس مخلوط تا دمای آزمایشگاه سرد گردیده و با استفاده از یک آهنربا گرانول‌های مغناطیس شده از محلول جدا و در گوشه بشر نگهداری شد. پس از دکانته کردن محلول، فاز جامد دو بار با آب مقطر شستشو شده و پس از جداسازی مجدد، در دمای 100°C خشک گردید. شکل ۱ جاذب مغناطیس شده گرانول پوست پرتقال با اکسید آهن را نشان می‌دهد.



شکل ۱. گرانول پوست پرتقال مغناطیسی شده با اکسید آهن.

۲-۴- آزمایش جذب:

جاذب مغناطیسی شده با ذرات اکسید آهن پس از تهیه برای حذف یون کادمیوم از محلول‌های آبی به صورت ناپیوسته (بیج) در مقیاس آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفت. غلظت‌های اولیه مورد نیاز برای انجام آزمایش در نمونه‌های ۱۰۰ میلی‌لیتری از محلول ۱۰۰ ppm یون کادمیوم تهیه گردید، سپس مقدار مورد نیاز جاذب به ظرف آزمایش (ارلن‌های دردار) اضافه شد. پارامترهای مختلف موثر بر واکنش جذب از قبیل pH، مقدار جاذب (دوز جاذب) و غلظت اولیه یون کادمیوم تغییر داده و بهینه شدند. جهت اختلاط و تماس مناسب جاذب و یون کادمیوم از شیکر با تعداد دور مناسب و در زمان‌های مختلف استفاده گردید. پس از صاف کردن محلول‌ها و جداسازی ذرات جاذب از محلول آبی به کمک آهنربا و فیلتر کردن محلول، غلظت باقیمانده یون کادمیوم در محلول با استفاده از دستگاه جذب اتمی مدل ۲۰AA شرکت واریان در طول موج ۲۲۸/۸ نانومتر و پس از مقایسه با منحنی کالیبراسیون اندازه‌گیری شد. همه آزمایش‌ها در دمای آزمایشگاه و حجم ثابت ۱۰۰ میلی‌لیتر انجام شد.

۲-۵- محاسبات:

راندمان حذف و ظرفیت جذب با استفاده از رابطه‌های زیر بدست آمد [۱۸].

$$R = [(C_0 - C) / C_0] \times 100 \quad (1) \quad \text{راندمان حذف}$$

$$q = [(C_0 - C) \times V] / m \quad (2) \quad \text{ظرفیت جذب}$$

ایزوترم جذب رابطه تعادلی بین مقدار آلاینده جذب شده در واحد جرم جاذب و غلظت تعادلی باقیمانده از محلول را در دمای ثابت بیان می‌کند. معادلات مختلف برای بررسی مدل ایزوترم جذب توسط محققین مورد استفاده قرار گرفته است. از جمله مشهورترین این معادلات مدل لانگمیر، فروندلیچ و تمکین است که معادلات خطی آنها به صورت زیر بیان شده است [۱۹].

$$1/q = 1/q_{\max} + 1/bq_{\max} \times 1/C \quad (3) \quad \text{مدل خطی لانگمیر}$$

$$\text{Ln } q = \text{Ln } K_f + 1/n \times \text{Ln } C \quad (۴) \quad \text{مدل خطی فروندلیچ}$$

$$q = B_T \text{Ln } K_T + B_T \text{Ln } C \quad (۵) \quad \text{مدل خطی تمکین}$$

پارامترهای استفاده شده در این معادلات در جدول ۱ معرفی شده‌اند.

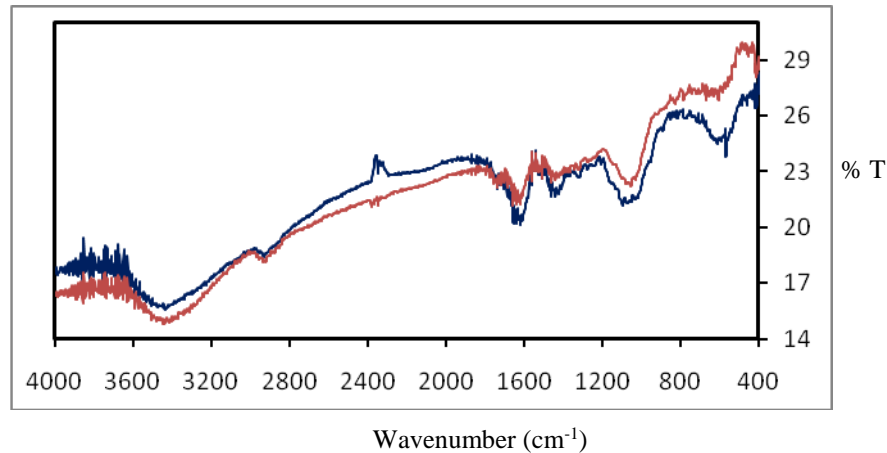
جدول ۱. تعریف پارامترهای استفاده شده در معادلات راندمان، ظرفیت و ایزوترم‌های جذب.

تعریف	پارامتر	تعریف	پارامتر
ماکزیمم ظرفیت جذب (mg/g)	q_{\max}	حجم محلول (ml)	V
ثابت معادله لانگمیر	b	مقدار جاذب (g)	m
ثابت تعادل فروندلیچ	n	غلظت اولیه کادمیوم (mg/l)	C_0
ثابت ایزوترم فروندلیچ	K_F	غلظت باقیمانده کادمیوم (mg/l)	C
ثابت تعادل تمکین	B_T	راندمان جذب جاذب (%)	R
ثابت ایزوترم تمکین	K_T	ظرفیت جذب جاذب (mg/g)	q

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین ساختار جاذب مغناطیسی شده:

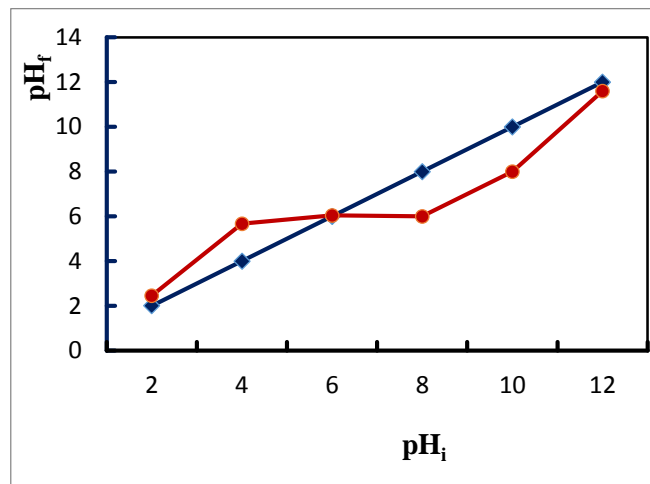
ساختار جاذب از مهمترین مسائلی است که در مطالعات جذب مورد توجه قرار می‌گیرد و با تکنیک‌های مختلف تعیین می‌شود. در این مطالعه با استفاده از یک آهنربا، مغناطیس بودن جاذب بررسی شد که همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، جاذب حاصل از خاصیت مغناطیسی مطلوبی برخوردار بوده و لذا جداسازی آن از محیط آزمایش پس از استفاده به راحتی امکان‌پذیر است. برای اثبات قرار گرفتن ذرات مغناطیسی آهن اکسید بر روی گرانول پوست پرتقال با استفاده از روش طیف‌سنجی مادون قرمز انتقال فوریه (FTIR) مقایسه‌ای بین گرانول پوست پرتقال قبل و بعد از مغناطیس شدن انجام شد که نتایج آن در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲. طیف FTIR گرانول پوست پرتقال قبل و بعد از مغناطیس شدن.

۲-۳- تعیین نقطه بار صفر جاذب:

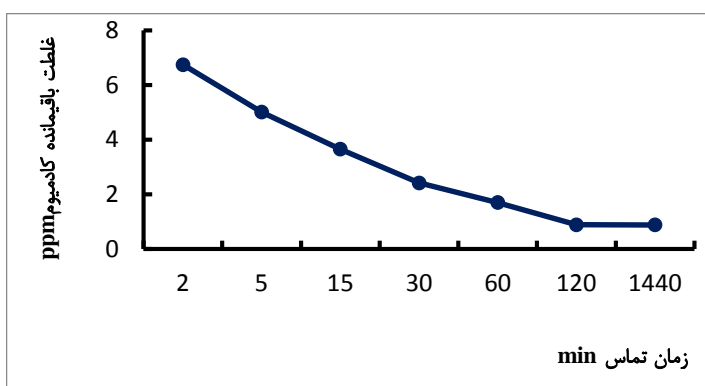
یکی دیگر از فاکتورهای موثر در ساختار جاذب، تعیین نقطه بار صفر (pH_{ZPC}) جاذب است. برای این منظور تغییرات pH جاذب در محلول‌هایی با pH برابر با ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲ بررسی شد. برای هر آزمایش مقدار ۰/۵ گرم از جاذب به محلول‌های ۱۰۰ میلی‌لیتری سدیم کلرید ۰/۰۰۵ مولار با pH های اولیه ذکر شده، افزوده شد. جهت تنظیم pH از محلول‌های سولفوریک اسید و سدیم هیدروکسید استفاده گردید. pH ثانویه بعد از گذشت ۲۴ ساعت در دمای $25^{\circ}C$ برای هر محلول اندازه‌گیری شد. شکل ۳ تغییرات pH محلول را بعد از زمان ۲۴ ساعت در مقایسه با pH اولیه محلول نشان می‌دهد.



شکل ۳. تغییرات pH جاذب در ۲۴ ساعت نسبت به pH اولیه (آبی) و pH اولیه، قرمز pH نهایی).

۳-۳- بررسی اثر زمان تماس بر فرایند جذب:

جهت بررسی اثر زمان تماس، زمان‌های ۲، ۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰ و ۱۴۴۰ دقیقه در نظر گرفته شد. محلول ۲۰ ppm یون کادمیوم در pH=۶ با مقدار جاذب ۰/۵ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر تماس داده شد تا در زمان‌های فوق جذب انجام شود که نتایج در شکل ۴ آورده شده است.



شکل ۴. تاثیر زمان بر غلظت باقیمانده یون کادمیوم در مقدار جاذب ۰/۵ گرم و pH=۶.

۳-۴- اثر غلظت اولیه یون کادمیوم بر راندمان حذف و ظرفیت جذب:

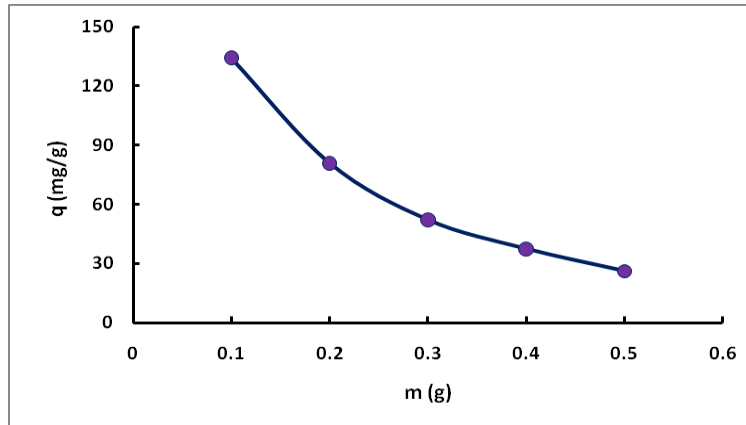
فاکتور دیگری که در فرایند جذب موثر است، غلظت اولیه آلاینده می‌باشد. لذا برای بررسی تاثیر غلظت اولیه یون کادمیوم بر کارایی جاذب مغناطیس شده در حذف کادمیوم در pH=۶، مقدار ۰/۵ گرم جاذب در ۱۰۰ میلی لیتر محلول با غلظت‌های ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۲۵۰ و ۳۰۰ میلی گرم در لیتر از یون کادمیوم در تماس قرار گرفت، در این مرحله، زمان تماس ۶۰ دقیقه تنظیم شد که نتایج آن در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲. اثر غلظت اولیه یون کادمیوم بر راندمان حذف و ظرفیت جذب.

ظرفیت جذب (mg/g)	راندمان حذف (%)	غلظت باقیمانده (ppm)	غلظت اولیه (ppm)
۱۶/۶۷	۸۳/۳	۱۵/۶۵ ± ۰/۴۰	۱۰۰
۲۱/۵۰	۷۱/۶	۴۲/۵۰ ± ۰/۲۲	۱۵۰
۲۵/۳۴	۶۳/۳	۷۳/۳۰ ± ۰/۴۳	۲۰۰
۲۶/۶۱	۵۳/۲	۱۱۷/۱۰ ± ۰/۵۱	۲۵۰
۳۱/۸۰	۵۳/۰	۱۴۱/۱۴ ± ۰/۲۳	۳۰۰

۳-۵- اثر جرم جاذب بر ظرفیت جذب یون کادمیوم:

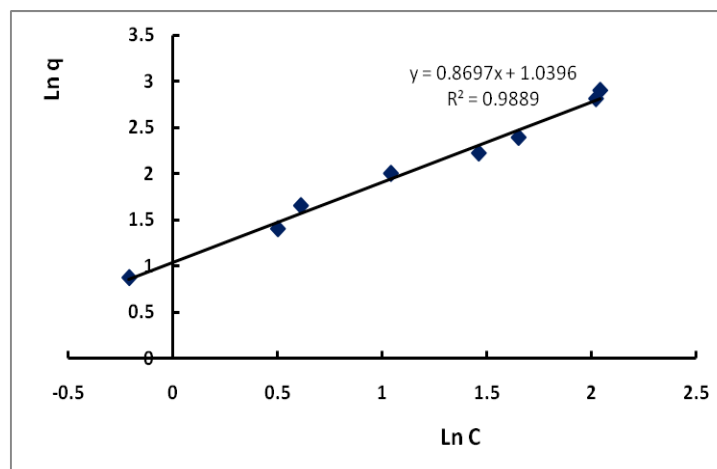
در این مرحله تاثیر جرم جاذب مغناطیس شده در فرایند جذب بررسی شد. جهت بررسی تاثیر جرم جاذب مغناطیس شده بر ظرفیت جذب یون کادمیوم از جرم‌های ۰/۱۰، ۰/۲۰، ۰/۳۰، ۰/۴۰ و ۰/۵۰ گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر و محلول ۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر یون کادمیوم در $\text{PH}=6$ استفاده شد. آزمایش‌های مربوط به اثر جرم جاذب در زمان تماس ۶۰ دقیقه انجام و غلظت باقیمانده یون کادمیوم در محلول اندازه‌گیری شد. شکل ۵ نتایج بدست آمده را نشان می‌دهد.



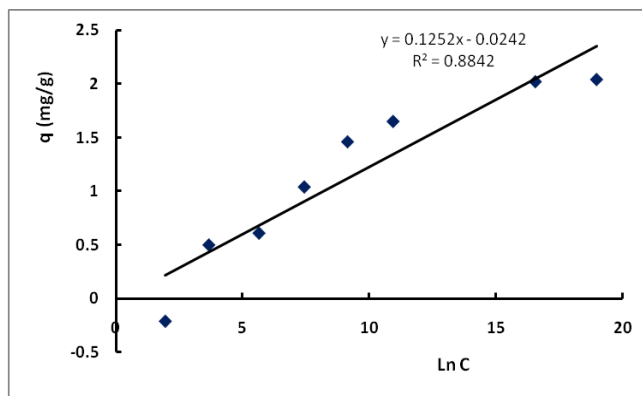
شکل ۵. تاثیر جرم جاذب بر ظرفیت جذب در زمان ۶۰ دقیقه و غلظت اولیه ۲۵۰ ppm.

۳-۶- ایزوترم جذب:

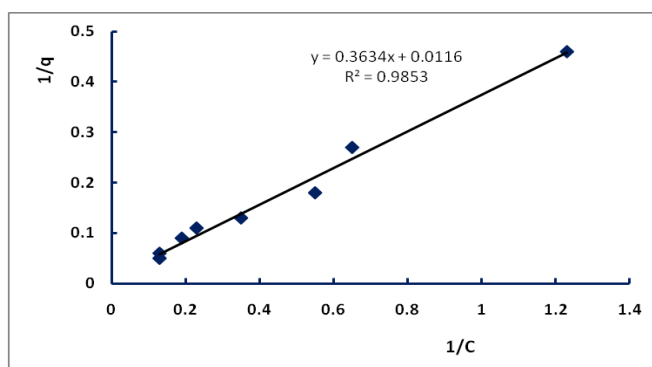
جهت بررسی ایزوترم‌های جذب از مدل‌های لانگمیر، فروندلیچ و تمکین استفاده شد. داده‌های حاصل از آزمایش جذب را با نرم افزار اکسل تجزیه و تحلیل شد. نتایج بدست آمده در شکل ۶ (الف تا ج) آورده شده است و جدول ۳ مقادیر پارامترها را نشان می‌دهد.



شکل ۶ الف. نمودار خطی همدمای فروندلیچ جذب یون کادمیوم روی جاذب مغناطیسی.



شکل ۶ ب. نمودار خطی همدمای لانگمیر جذب یون کادمیوم روی جاذب مغناطیسی.



شکل ۶ ج. نمودار خطی همدمای تمکین جذب یون کادمیوم روی جاذب مغناطیسی.

جدول ۳. مقادیر پارامترهای بدست آمده از مدل‌های ایزوترم با ضرایب همبستگی هر ایزوترم.

مدل تعادلی		فروندلیچ		لانگمیر		تمکین
مقادیر ثابت‌ها	n	K _F	b	q _{max}	B _T	K _T
	۱/۱۵	۲/۸۳	۰/۰۳	۹۰/۹۱	۰/۸۲۵	۱/۵۱۱
ضریب همبستگی	۰/۹۸۸		۰/۹۸۵			۰/۸۸۴

یکی از مشکلات فرایند جذب سطحی جداسازی فاز جامد از فاز محلول است که آلاینده‌ها در فرایند جذب روی آن جذب شده‌اند. هر چه سرعت جداسازی بیشتر باشد و جداسازی راحت‌تر صورت گیرد، فرایند جذب را اقتصادی‌تر و ارزش آن را بیشتر می‌کند. در این تحقیق مغناطیس‌شدن جاذب سبب شد که جداسازی فاز جامد براحتی امکان‌پذیر شده و مرحله نهایی فرایند جذب بسهولت قابل اجرا باشد. مغناطیس‌شدن گرانول پوست پرتقال با اتصال ترکیب معدنی اکسید آهن بر روی پوست پرتقال صورت گرفت که دو مزیت عمده دارد: سهولت جداسازی و افزایش ظرفیت جذب. بیشترین ظرفیت جذب بدست آمده برای جاذب مغناطیسی شده بر اساس معادله لانگمویر در این مطالعه برابر ۹۰/۹۱ میلی‌گرم کادمیوم به ازای هر گرم جاذب بود که در مقایسه با بسیاری از جاذب‌های طبیعی گزارش شده توسط محققین بیشتر بوده است [۲۰]، این در حالی است که پرز-مارین و همکاران

ظرفیت جذب پوست پرتقال را برای کادمیم ۴۸/۳۳ گزارش نموده‌اند [۲۱]. از آن‌جائی که بر روی پوست پرتقال بطور طبیعی ترکیباتی با گروه‌های عاملی متفاوت وجود دارند که با ذرات اکسید آهن برهم کنش ایجاد کرده و به آنها متصل می‌شوند و لذا ظرفیت جذب را در مقایسه با پوست پرتقال اصلاح نشده افزایش داده‌اند. مقایسه طیف FTIR در دو حالت (شکل ۲) نشان می‌دهد که پیک 2920 cm^{-1} در پوست پرتقال به شدت پهن شده و پیک‌های 1330 و 575 cm^{-1} مربوط به اتصال Fe-O در طیف جذب مغناطیسی حاصل شده است. این دو پدیده اتصال ذرات مغناطیسی را به سطح پوست پرتقال نشان می‌دهد.

pH یکی از عوامل شیمیایی مهم است که با تاثیر بر بار سطحی جاذب، فرایند جذب را تحت تاثیر قرار می‌دهد. انتخاب pH مناسب باعث می‌شود راندمان جذب بهینه گردد و افزایش میزان جذب را به همراه داشته باشد. جاذب‌ها در pH اسیدی یون‌های هیدروژن را جذب کرده و یک لایه از بار مثبت می‌گیرند و جذب کاتیون‌ها مستلزم جابجایی این یون‌ها در روی سطح جاذب است و لذا فرآیند جذب کندتر بوده و پس از آن جذب آنیون‌ها در لایه دیگری صورت می‌گیرد. در محلول‌های بازی جاذب‌ها بار منفی روی سطح خود دارند و جذب کاتیون‌ها به علت بار الکتریکی مخالف راحت‌تر انجام شده و جذب آنیون‌ها کندتر صورت می‌گیرد. از فاکتورهای مهمی که به ساختار شیمیایی جاذب ارتباط دارد، pH بار نقطه صفر (pH_{zpc}) است [۲۲]. در این pH جاذب هیچ باری روی سطح ندارد و جذب ترکیبات روی سطح جاذب صورت می‌گیرد. نمودار شکل ۲ محل تلاقی تغییرات pH در حضور جاذب را با منحنی بدون جاذب در نقطه ۶ نشان می‌دهد که برابر pH نقطه بار صفر است و جذب کاتیون‌ها روی این جاذب به طور مستقیم بوده و سریع‌تر است. علاوه بر آن کاتیون‌ها در pH های بالاتر به صورت هیدروکسید ظاهر شده و مکانیزم فرایند جذب آن‌ها تغییر می‌کند. بر این اساس، تمام آزمایش‌ها در فرایند جذب توسط پوست پرتقال مغناطیس شده در pH نقطه بار صفر جاذب ($\text{pH} = 6$) انجام شد.

عوامل فیزیکی مختلفی نظیر دما، سرعت اختلال، زمان تماس، غلظت اولیه و جرم جاذب در فرایند جذب تاثیرگذار هستند که میزان، سرعت و مکانیزم جذب آلاینده توسط جاذب را تعیین می‌کنند. زمان تماس، غلظت اولیه و جرم جاذب پارامترهای موثر و مفیدی در فرایند جذب هستند که بهینه کردن آن‌ها تاثیر اقتصادی زیادی در فرایند جذب دارد. روشن است که هرچه زمان تماس و جرم جاذب کمتری در فرایند حذف استفاده شود، این فرایند می‌تواند از نظر صنعتی کاربردی‌تر باشد. در این مطالعه نشان داده شد که در زمان ۶۰ دقیقه حذف یون کادمیوم بخوبی صورت می‌گیرد و جاذب مغناطیس شده توانایی زیادی برای حذف این یون از محلول‌های آبی دارد. طبق شکل ۴ در زمان ۶۰ دقیقه راندمان حذف این یون توسط جاذب ۹۱/۵ درصد است که به عنوان زمان بهینه در نظر گرفته شد. غلظت اولیه آلاینده‌های جذب شونده بطور مستقیم با میزان جذب در فرایند جذب ارتباط دارد. بر اساس نتایج دیگران میزان آلاینده جذب شده در واحد جرم با افزایش غلظت آلاینده افزایش می‌یابد که این نتیجه در مطالعه حاضر نیز

بدست آمده است. جدول ۲ تغییرات ظرفیت جذب را با افزایش غلظت اولیه کادمیوم نشان می‌دهد. با افزایش غلظت اولیه از ۱۰۰ به ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر ظرفیت جذب از ۱۶/۶۷ به ۳۱/۸۰ افزایش می‌یابد. علت افزایش ظرفیت جذب در غلظت بالاتر جذب شونده به دلیل افزایش برتری نیروی انتقال جرم بر نیروی مقاومت کننده در برابر جذب است که باعث رانش آلاینده از فاز محلول به سطح مشترک جاذب-مابع شده و منجر به افزایش ظرفیت جذب می‌شود [۱۹]. فاکتور دیگری که باید در فرایند جذب بهینه شود، مقدار جاذب است. هر چند بر اساس مطالعات با افزایش جرم جاذب تعداد جایگاه‌های فعال جذب کننده افزایش می‌یابد، اما بررسی‌ها نشان داد که ظرفیت جذب (مقدار میلی‌گرم ماده جذب شونده بر گرم جاذب) کاهش می‌یابد. در این مطالعه نیز همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است با افزایش جرم جاذب از ۰/۱۰ تا ۰/۵۰ گرم ظرفیت جذب کاهش یافته است. کاهش ظرفیت جذب به دلیل عدم اشباع شدن جایگاه‌های فعال جاذب و بوجود آمدن نیروی دافعه الکتریکی بین ذرات جاذب است که باعث می‌شود کل جایگاه‌های فعال جاذب در دسترس جذب شونده‌ها قرار نگیرد و با افزایش مقدار جاذب در فرایند، جذب ناپیوسته بیشتر دیده می‌شود. زهنگ و همکاران [۲۳] جذب یون کادمیوم را بر روی هیدروکسی آپاتیت بررسی کرده و گزارش نمودند که با افزایش نسبت جرم جاذب به حجم مابع، راندمان جذب از ۷۵ درصد به ۹۷ درصد افزایش و ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. فنگ و همکاران [۲۴] از نانو ذرات مغناطیسی هیدروکسی آپاتیت (MNHAP) برای حذف یون کادمیوم و روی از محلول‌های آبی استفاده کردند. در مطالعه آنها اثر غلظت اولیه فلزات، pH محیط‌های مابع و زمان تماس بر روی راندمان حذف بررسی شد. نتایج نشان داد که بیشترین ظرفیت جذب برای کادمیوم و روی به ترتیب ۱/۹۶۴ و ۲/۱۵۱ میلی مول بر گرم بود. دوز بهینه جاذب ۱ گرم بر لیتر بود و با افزایش pH از ۴ تا ۸ ظرفیت جذب افزایش می‌یافت.

مدل‌های ایزوترم جذب برای بررسی حالت تعادل بین ظرفیت جذب و غلظت باقیمانده آلاینده در فاز جامد جاذب و محلول است. هر چند مدل واحدی نمی‌توان برای جذب آلاینده‌ها توسط جاذب‌ها ارائه نمود و مدل جذب قابل ارایه تابعی از نوع آلاینده و جاذب مورد استفاده می‌باشد، نتایج این مطالعه (شکل ۶) نشان داد که جذب یون کادمیوم بر روی جاذب مغناطیسی شده گرانول پوست پرتقال از ایزوترم جذب فروندلیچ ($R=0.988$) تبعیت بیشتری دارد. از آنجا که مدل ایزوترم فروندلیچ بر فرضیه ناهمگن بودن فرایند جذب بنا شده است، نتایج حاکی از آن است که جاذب تهیه شده به صورت ناهمگن عمل می‌کند [۱۸]. این نتیجه با نوع جاذب تهیه شده هماهنگی دارد و بیانگر آن است که جذب یون کادمیوم بر روی هر دو سطح گرانول پوست پرتقال و ذرات مغناطیسی صورت می‌گیرد. مقدار n و K_F در مدل فروندلیچ بیانگر انرژی جذب می‌باشند که از جدول ۳ بترتیب برابر با ۱/۱۵ و ۲/۴۸ است که نشان می‌دهد جذب یون کادمیوم با انرژی جذب بالایی روی گرانول‌های مغناطیسی شده صورت می‌گیرد.

۴- نتیجه‌گیری

پژوهش حاضر مشخص کرد که گرانول پوست پرتقال مغناطیس شده با ذرات اکسید آهن کارایی بالایی برای جذب سطحی یون کادمیوم از محلول یا به عبارت دیگر راندمان بالایی برای حذف این یون از محیط‌های آبی آلوده شده را دارد. این جاذب در $pH_{zpc}=6$ توانایی جذب یون‌های فلزات سنگین را از محیط‌های آبی از طریق گروه‌های عاملی موجود در پوست پرتقال و ذرات اکسید آهن (جاذب دو عاملی) دارد. این جاذب دارای ظرفیت بالای جذب بوده و علاوه بر ارزان قیمت بودن به سادگی تهیه و مغناطیس شده که جداسازی آن را از فاز محلول براحتی امکان‌پذیر می‌سازد. ماهیت گرانول مغناطیسی این جاذب، استفاده از آن را برای تصفیه فاضلاب‌های صنعتی امکان‌پذیر می‌سازد.

۵- مراجع:

- [1] J. Thompson and J. Bannigan, *Reprot. Toxicol.* **25** (2008) 304.
- [2] S. Morais, F.G. Costa and M. de Lourdes Pereira, *Heavy Metals and Human Health: InTech.* (2012) 229.
- [3] EPA, Office of water EPA, *Drinking water standards and health advisories*, summer. (2006).
- [4] WHO, Nordic Council of Ministers: *Cadmium Review.* (2006) 28.
- [5] WHO, *Air Quality Guidelines for Europe.* Edition S, editor: WHO Regional Publications. (2006).
- [6] M. P. Waalkes, *J. Inorg. Biochem.* **79** (2000) 241.
- [7] G. H. Chen, *Sep. Purif. Technol.* **38** (2004) 11.
- [8] Y. Bai and B. Bartkiewicz, *Polish J. Environ. Stud.* **18** (2009) 1191.
- [9] A. H. Qdais and H. Moussa, *Desalination.* **164** (2004) 150.
- [10] M. H. Salmani, M. Davoodi and M. H. Ehrampoush, *Iranian J. Environ. Health Sci. & Eng;* **10** (2013) 16.
- [11] H. J. Butt, K. Graf and M. Kappl, *Adsorption In: Physics and Chemistry of Interfaces*, VCH-Wiley, Germany. (2003) 177.
- [12] K. Kumar Singh, U. Singh and A. Yadav. *J Chem. Pharm. Res.* **3** (2011) 338.
- [13] UK. Gupta, PJM. Carrott, MML. Ribeiro Carrott and TL. Suhas, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **39** (2009) 783.
- [14] H. Osman, R. Badwy and H. Ahmad, *J. Phytology.* **2** (2010) 51.
- [15] Y. Al-Degs, M. Khraisheh, M. Tutunji, *Water Res.* **35** (2001) 3724.
- [16] K. Dhermendra, J. Behari and S. Prasenjit, *World Appl. Sci. J.* **3** (2008) 417.
- [17] M. Mohapatra, and S. Anand, *Int. J. Eng. Sci. Tech.* **8** (2010) 127.
- [18] W. Zheng, X. Li, Qi. Yang and G. Zeng, *J. Hazard. Mater.* **167** (2009) 141.
- [19] G. Zhao, X. Wu, X. Tan and X. Wang, *The open colloid Sci. J.* **4** (2011) 19.
- [20] F. Peng and RC. Sun, *Modification of cereal Straws as natural sorbents for removing metal ions from industrial waste water*, Chapter 7.2. (2002). P. 219.
- [21] AB. Perez-Marin, V. Meseguer Zapata, JF. Ortuno, M. Aguilar, J. Saez and M. Llorens, *J. Hazard. Mater;* **B139** (2007) 122.
- [22] C. Yogesh and A. Sharma, *Guide to the Economic Removal of Metals from Aqueous Solutions, Section 3.1.4 Determination of pH_{zpc}* , John Wiley & Sons, (2012).
- [23] W. Zheng, X. Li, Qi. Yang and G. Zeng, *J. Hazard. Mater;* **147** (2007) 534.
- [24] Y. Feng, JL. Gong, GM. Zeng, QY. Niu, HY. Zhang and CG. Niu, *Chem. Eng. J;* **162** (2010) 487.