

کاربرد نانوذرات مغناطیسی هیدروکسی آپاتیت در حذف Cd^{2+} از محیط‌های آبی

ایرج کاظمی نژاد^۱، ثنا احمدی زاده^{۲*}، علی اکبر بابایی^۳

I.Kazeminezhad@scu.ac.ir

۱. دانشیار گروه فیزیک، دانشگاه شهید چمران، اهواز

۲. کارشناس ارشد گروه فیزیک، دانشگاه شهید چمران، اهواز

۳. استادیار، مرکز تحقیقات فناوری‌های زیست‌محیطی، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور، اهواز babaei-a@ajums.ac.ir

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۳/۱/۲۳

تاریخ وصول مقاله: ۱۳۹۲/۱۰/۲۶

چکیده

در این تحقیق نانوذرات مغناطیسی هیدروکسی آپاتیت به روش هم‌رسوبی ساخته شدند. نانوذرات ساخته شده با استفاده از دستگاه‌های الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، اسپکتروفوتومتری تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) و مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) مشخصه‌یابی شدند. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها ساختار هگزگونال هیدروکسی آپاتیت و تترگونال مگمایت را تأیید کرد. نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، نانوذرات تقریباً کروی شکل را نشان داد. میانگین اندازه نانوذرات 19 ± 2 نانومتر بود. تبدیل فوریه مادون قرمز نشان‌دهنده تشکیل پیوندهای مورد انتظار بود. منحنی پسماند نانوذرات نشان داد که میزان نیروی وادارندگی نانوذرات تقریباً صفر است و نانوذرات خاصیت ابرپارامغناطیس از خود نشان می‌دهند. در نهایت نانوذرات تهیه شده به‌منزله جاذب برای حذف یون‌های کادمیوم از محیط‌های آبی به کار گرفته شدند. در آزمایش‌های ناپیوسته جذب یون‌های کادمیوم اثر عواملی مانند: pH، مقدار جاذب، زمان تعادل و غلظت اولیه یون‌های کادمیوم بررسی شدند. در گستره PH ۵ تا ۷، زمان تماس ۳۰ دقیقه، مقدار جاذب ۰/۱ گرم و غلظت اولیه ۱۰ تا ۲۰ میلی گرم بر لیتر میزان جذب حداکثر بود. فرایند جذب از مدل هم‌دمای لانگمویر تبعیت کرد و بیشینه ظرفیت جذب یون‌های کادمیوم 84.746 mg/g به دست آمد. نتایج آزمایش‌های مربوط به جذب یون‌های کادمیوم نشان داد که نانوذرات مغناطیسی هیدروکسی آپاتیت دارای درصد حذف بالا و زمان تعادل کوتاه (۳۰ دقیقه) بودند و می‌توانند به‌منزله روشی کارآمد در حذف یون‌های کادمیوم از محیط‌های آبی استفاده شوند.

کلیدواژه

روش هم‌رسوبی، کادمیوم، محیط‌های آبی، نانوذرات مغناطیسی، هیدروکسی آپاتیت.

۱. سرآغاز

میکروارگانیزم‌های خاک از طریق نفوذ عمقی به آب‌های زیرزمینی موجب آسیب به محیط‌زیست می‌شوند. جذب این عناصر از طریق گیاهان و ورود آن‌ها به زنجیره غذایی انسان و حیوان خطرهای زیادی را برای محیط‌زیست و بشر خواهد داشت (Yong et al., 2010). کادمیوم نیز یکی از عناصری است که به طور گسترده در صنایع باتری‌سازی

آلودگی محیط‌زیست با فلزات سنگین از متداول‌ترین مشکلاتی است که در بسیاری از نواحی که از نظر زیستی کنترل نشده‌اند با آن مواجه‌اند. این فلزات به علت تجزیه‌ناپذیر بودن، برای مدت طولانی در طبیعت باقی می‌مانند و علاوه بر ایجاد سمیت برای گیاهان و

تصفیه آب‌های آلوده گزارش شده است، برای مثال می‌توان به ساخت کامپوزیت هیدروکسی آپاتیت/پلی آکریل آمید (Jang et al., 2008) و ساخت کامپوزیت هیدروکسی آپاتیت/وینیل الکل (Wang & Min, 2008) اشاره کرد. استفاده از نانوذرات مغناطیسی هیدروکسی آپاتیت به علت دارا بودن خواص مغناطیسی، مسیر مناسبی را برای جداسازی آلاینده‌ها با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی فراهم می‌آورد که از نظر بازیافت و استفاده مجدد، تسریع فرایند جذب، حجم لجن پایین و نبود آلودگی‌های ثانویه مقرون به صرفه است (Yong et al., 2010). هدف از انجام این تحقیق ساخت نانوذرات مغناطیسی هیدروکسی آپاتیت به روش هم‌رسوبی و بررسی کاربرد این نانوذرات به‌منزله جاذب برای حذف یون‌های کادمیوم از محیط‌های آبی است.

۲. مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی مورد نیاز برای ساخت نانوذرات مغناطیسی هیدروکسی آپاتیت و استفاده از آن‌ها در جذب یون کادمیوم از محیط آبی در جدول ۱ نشان داده شده است. مقداری از $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (نسبت مولی ۲ به ۱) را در ۳۰ میلی‌لیتر آب دو بار یون‌زدایی شده تحت اتمسفر ازت در دمای اتاق حل و تا رسیدن به $\text{pH}=11$ هیدروکسید آمونیوم تحت چرخش همزن مکانیکی، به صورت قطره قطره به این محلول اضافه شد. سپس، ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول حاوی $33/7$ میلی‌مول $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و 20 میلی‌مول $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ که pH آن روی ۱۱ تنظیم شده است، به صورت قطره قطره تحت چرخش همزن مکانیکی به این رسوب اضافه شد. در این مرحله تنظیم سوسپانسیون حاوی کلسیم و فسفات از اهمیت زیادی برخوردار است، در صورت تنظیم pH سوسپانسیون در محدوده اسیدی، احتمال تشکیل هسته‌های آمورف یا ورود فازهای دیگر کلسیم‌فسفات مانند اکتاکلسیم فسفات و دی‌کلسیم فسفات وجود خواهد داشت (Sadat-Shojai et al., 2012). این

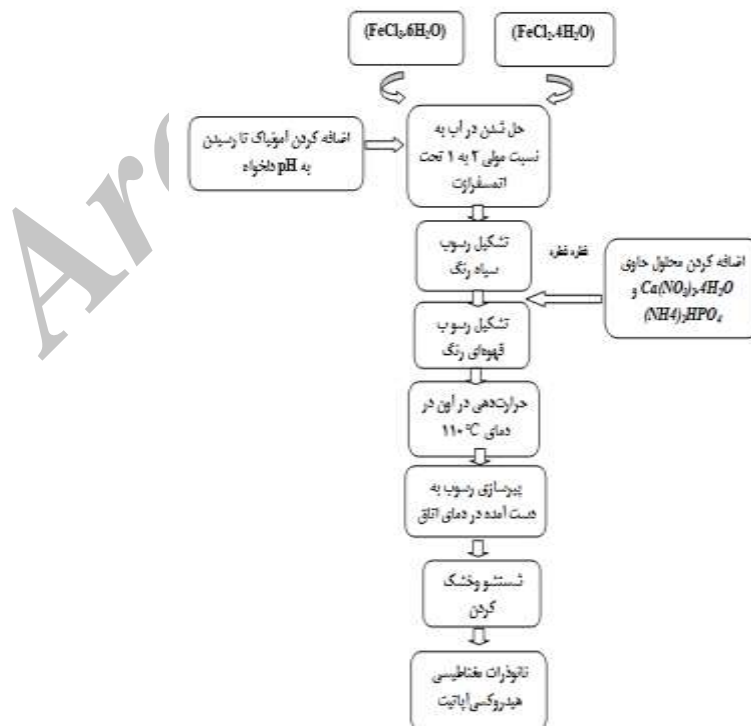
(باتری‌های نیکل - کادمیوم)، صنعت رنگدانه، صنایع فولاد و ساخت قطعات آلیاژی استفاده می‌شود. کادمیوم عنصری سمی است و به‌منزله ماده‌ای سرطان‌زا در نظر گرفته شده است. جذب کادمیوم به‌وسیله گیاه و ورود آن به زنجیره غذایی، سلامتی انسان‌ها و حیوانات را به گونه‌ای جدی تهدید می‌کند. کادمیوم به آسانی به وسیله دستگاه گوارش و ریه انسان جذب می‌شود. دفع کادمیوم بسیار کند است، نیمه عمر بیولوژیکی آن در بدن انسان ۱۰ تا ۳۰ سال است. بیشتر کادمیوم وارد شده به بدن در کلیه‌ها و کبد انباشته و سبب آسیب‌های جدی به این اعضا می‌شود. از عوارض کادمیوم می‌توان به بیماری‌های: سرطان ریه و پروستات، برونشیت، کم‌خونی و دردهای عضلانی اشاره کرد (Gupta & nayak, 2011). تاکنون فعالیت‌های زیادی مانند: روش‌های بیولوژیکی (Sari et al., 2008) فرایندهای غشایی (Khedr, 2009)، الکترودیالیز (Ogutveren et al., 1997)، تبادل یونی (Pehlivan & Altun, 2007)، ترسیب شیمیایی (Gonzalez-Munoz et al., 2006)، اسمز معکوس (Mohsen-Nia et al., 2007)، برای جذب و جداسازی فلزات سنگین و کاهش آثار سمی آن‌ها انجام شده است. بسیاری از این روش‌ها دارای معایبی از قبیل هزینه‌های بالای عملیاتی، حجم لجن بالا، تولید آلودگی‌های ثانویه و زمان‌بر بودن هستند، بنابراین ساخت جاذب‌هایی با ظرفیت جذب بالا و جداسازی سریع و آسان آلاینده مورد نیاز است. یکی از ویژگی‌های برجسته‌ای که سبب ظهور هرچه بیشتر فناوری نانو شده، نسبت یون‌ها و زیست-سازگاری بالا به‌منزله جاذب مهم برای پاک‌سازی انواع پساب‌های صنعتی از فلزات سنگین در نظر گرفته می‌شود (Donga et al., 2010). در استفاده از هیدروکسی آپاتیت به‌منزله جاذب برای جذب فلزات سنگین هنوز محدودیت‌هایی وجود دارد، زیرا جداکردن مواد معلق جامد از محلول‌های آبی به سادگی امکان‌پذیر نیست. تاکنون فعالیت‌های زیادی مبنی بر ساخت کامپوزیت‌هایی از آپاتیت به منظور بهبود کاربرد آن برای

بررسی شد، همچنین شکل نانوذرات از طریق میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی و خواص مغناطیسی آن‌ها از طریق مغناطیس سنج نمونه نوسانی مطالعه شد. شکل ۱ مراحل ساخت نانوذرات مغناطیسی هیدروکسی آپاتیت را نشان می‌دهد.

رسوب به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد در آون حرارت داده شد. رسوب قهوه‌ای به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت بدون حرکت در دمای اتاق قرار گرفت (زمان پیرسازی)، سپس این رسوب شسته و صاف و در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. فاز و ساختار نمونه تهیه شده با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس

جدول ۱. مواد شیمیایی مورد نیاز برای ساخت نانوذرات مغناطیس هیدروکسی آپاتیت به روش هم‌رسوبی و استفاده از آن‌ها در جذب Cd^{2+}

جرم مولی gr/mol	فرمول شیمیایی	نام ماده
۲۳۶٫۱۵	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	نیتрат کلسیم چهارآبه
۱۳۲٫۰۷	$(NH_4)_2HPO_4$	دی‌آمونیم هیدروژن فسفات
۱۹۸٫۸۱	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	کلرید آهن چهارآبه
۲۷۰٫۳	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	کلرید آهن شش‌آبه
۳۵٫۰۴	$NH_4 \cdot OH$	هیدروکسید آمونیوم
۳۰۸٫۴۷	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	نیترات کادمیوم چهارآبه



شکل ۱. شمایی از مراحل تهیه نانوذرات

به محلول حاوى يون‌هاى كادميوم اضافه شد و پس اتمام زمان شيك شدن، نانوذرات با استفاده از آهن ربا جمع آوري شدند و بعد از اطمینان از صاف شدن محلول، غلظت باقى مانده يون‌هاى كادميوم در محلول با استفاده از دستگاه جذب اتمى شعله‌اى (مدل Analytic jena- verio6) قرائت شد. تنظيم pH محلول در هر مرحله با استفاده از NaOH و 0.1M HNO_3 مولار انجام شد.

۳. نتايج و بحث

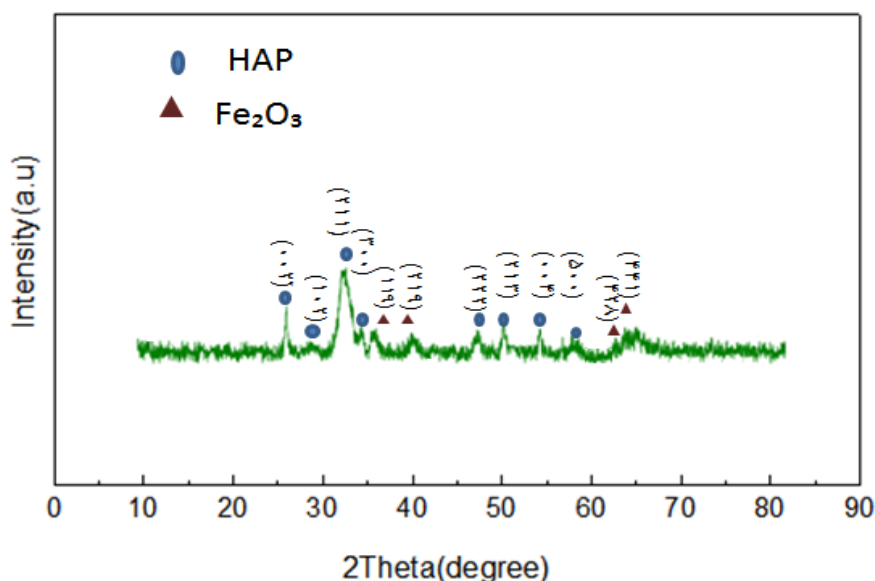
شكل ۲ الگوى پراش پرتو ايکس نانوذرات مغناطيسى هيدروکسى آپاتيت را نشان مي‌دهد. اين الگو نشان مي‌دهد که قله‌هاى پراش در توافق با داده‌هاى نظري کارت استاندارد هاى (ICSD ۰۱-۰۷۴-۰۵۶۶) مربوط به هيدروکسى آپاتيت با ساختار هگزاگونال (P63/m) و (ICDD ۰۰-۰۱۳-۰۴۵۸) مربوط به مگمايت با ساختار تتراگونال هستند. تقريباً هيچ گونه قله اضافى مبنى بر ناخالصى در نمونه‌ها مشاهده نمى‌شود. تصوير FESEM شكل ۳ ريخت شناسى و اندازه ذرات تهيه شده را نشان مي‌دهد.

۱.۲. آزمايش‌هاى ناپيوسته جذب يون‌هاى كادميوم با استفاده از نانوذرات مغناطيسى هيدروکسى آپاتيت در محلول‌هاى آبي

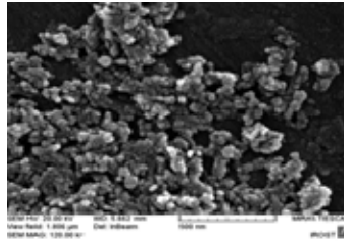
به منظور حذف يون‌هاى كادميوم از محيط‌هاى آبي تمامى آزمايش‌هاى جذب در سيستم ناپيوسته انجام شد. براى محاسبه بازده جذب نانوذرات مغناطيسى هيدروکسى آپاتيت از رابطه ۱ استفاده شد (Sari, et al., 2008).

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

در اين رابطه، R بازده جذب، C_0 غلظت اوليه يون‌هاى كادميوم بر حسب ميلي گرم بر ليتر، C غلظت ثانويه يون‌هاى كادميوم در محلول بر حسب ميلي گرم بر ليتر است. براى تعيين شرايط بهينه حذف يون‌هاى كادميوم از محيط‌هاى آبي پارامترهاى مؤثر در فرايند حذف آلاينده از محيط‌هاى آبي از جمله pH، مقدار جاذب، زمان تماس، غلظت آلاينده بررسى شدند. در هر يك از مراحل آزمايش، يك پارامتر را تغيير مي‌دهند و ديگر پارامترها ثابت در نظر گرفته مي‌شوند. كليۀ آزمايش‌ها در دماى 25 ± 2 درجه سانتى گراد انجام شدند. حجم نمونه در تمام آزمايش‌ها، جذب ۵۰ ميلي ليتر در نظر گرفته شد. در هر مرحله از آزمايش، مقدارى از نانوذرات مغناطيسى هيدروکسى آپاتيت

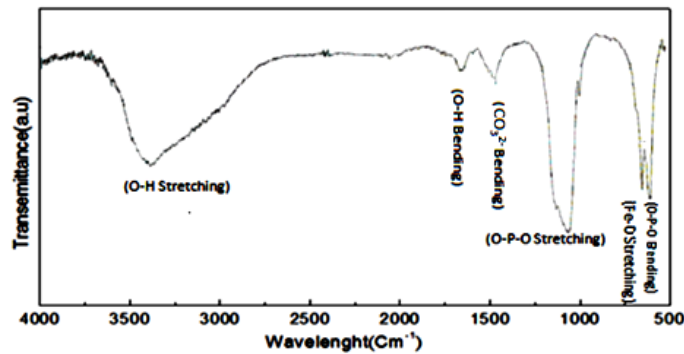


شكل ۲. الگوى پراش پرتو ايکس نانوذرات مغناطيسى هيدروکسى آپاتيت



500 nm

شکل ۳. تصویر FESEM نانوذرات مغناطیسی هیدروکسی آپاتیت



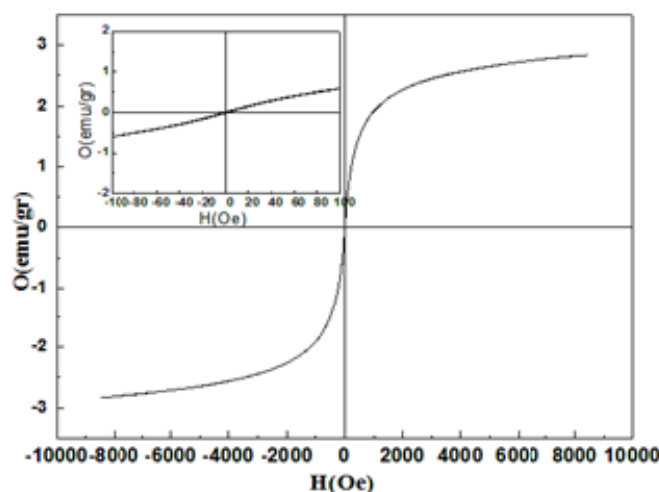
شکل ۴. طیف FT-IR نانوذرات مغناطیسی هیدروکسی آپاتیت

مربوط به حرکات کششی نامتقارن پیوندهای O-P-O در گروه فسفات‌اند. قله پهن ظاهر شده در محدوده 3000 cm^{-1} تا 3500 cm^{-1} مربوط به حرکات خمشی گروه هیدروکسیل آب جذب شده است. مطالعه طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز نشان می‌دهد که پیوندهای مورد انتظار در ساختار نمونه تهیه شده شکل گرفته است (Yang et al., 2010).

خواص مغناطیسی نانوذرات تهیه شده از طریق دستگاه VSM در دمای اتاق و در گستره $\pm 10000\text{ Oe}$ بررسی شدند. شکل ۵ منحنی پسماند نانوذرات مغناطیسی هیدروکسی آپاتیت با مغناطیس اشباع 2.83 emu/g را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود نیروی وادارندگی نانوذرات ساخته شده تقریباً صفر است که نشان‌دهنده رفتار ابرپارامغناطیس نانوذرات است. با توجه به اهمیت نانوذرات ابرپارامغناطیس در کاربردهای زیست‌محیطی و اهمیت بازیافت این نانوذرات به منظور استفاده مجدد از آنها، رفتار ابرپارامغناطیسی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

همان‌گونه که در تصویر دیده می‌شود، نانوذرات تهیه شده تقریباً کروی و در برخی نواحی کلوخه‌شکل‌اند. کلوخه‌ای شدن ذرات می‌تواند در اثر کاهش اندازه ذرات و افزایش انرژی سطحی ذرات باشد. میانگین اندازه نانوذرات مغناطیسی هیدروکسی آپاتیت 19 ± 2 نانومتر است.

به منظور تأیید تشکیل پیوندها در ساختار نانوذرات مغناطیسی هیدروکسی آپاتیت، طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز انجام شد. شکل ۴ طیف تبدیل فوریه مادون قرمز نانوذرات ساخته شده را نشان می‌دهد. قله جذبی مشاهده شده در 566 cm^{-1} مربوط به حرکات خمشی پیوندها در گروه فسفات است. قله ظاهر شده در ناحیه تقریبی 570 cm^{-1} مربوط به حرکات کششی پیوند Fe-O است. قله‌های جذبی کوچک و پهن مشاهده شده در ناحیه تقریبی 883 cm^{-1} و 1500 cm^{-1} مربوط به حرکات کششی گروه کربنات‌اند که به طور معمول در مقادیر اندک در ساختار هیدروکسی آپاتیت ظاهر می‌شوند. قله‌های مشاهده شده در نواحی تقریبی 1022 cm^{-1} تا 1100 cm^{-1}



شکل ۵. حلقه پسماند نانوذرات مغناطیسی هیدروکسی آپاتیت

سطحی جاذب مثبت است که سبب دفع یون‌های Cd^{2+} خواهد شد. همچنین، رقابتی بین یون‌های H^+ موجود در محیط و یون‌های Cd^{2+} برای جذب شدن روی جاذب وجود دارد که سبب کاهش مقدار جذب می‌شود. با افزایش pH محلول و کاهش یون‌های H^+ ، بازده جذب نانوذرات افزایش می‌یابد، به طوری که در گستره pH ۳ تا ۵، این میزان سیر افزایشی دارد. با افزایش بیشتر میزان pH در گستره pH=۵ تا pH=۷ با نزدیک شدن به نقطه صفر بار الکتریکی بار مثبت سطحی کاهش می‌یابد و به علت ایجاد بار منفی در سطح جاذب از طریق گروه‌های عاملی فسفات میزان درصد حذف به ۹۳ درصد افزایش می‌یابد، با افزایش بیشتر میزان pH در گستره pH=۸ تا pH=۹ آنیون‌های OH^- محیط افزایش می‌یابند. در نتیجه رقابت آن‌ها با جاذب در جذب یون‌های کادمیوم افزایش می‌یابد و مجموعه‌های هیدروکسیلی $Cd(OH)^+$ را تشکیل می‌دهند که این امر سبب کاهش جذب یون‌های کادمیوم از طریق جاذب خواهد شد (Rao, et.al., 2006). با توجه به شکل ۶ در pH بالاتر از ۸، درصد حذف نانوذرات مغناطیسی هیدروکسی آپاتیت روند کاهشی خواهد داشت. بنابراین، بیشترین درصد حذف یون‌های کادمیوم در گستره pH=۵ تا pH=۷ (اسیدی ضعیف و خنثی) در نظر گرفته می‌شود.

رفتار ابرپارامغناطیسی به نانوذرات امکان می‌دهد که بعد از حذف میدان مغناطیسی، خاصیت مغناطیسی خود را از دست دهد و جداسازی مغناطیسی را با استفاده از میدان خارجی ضعیف در مدت کوتاهی امکان‌پذیر کند (Yang et al., 2010).

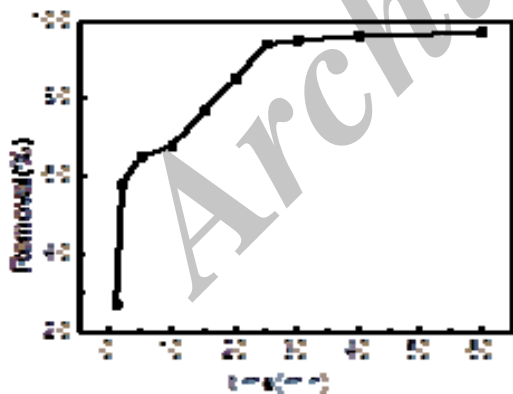
۳.۱. بررسی اثر pH در جذب یون‌های کادمیوم با استفاده از نانوذرات مغناطیسی هیدروکسی آپاتیت

به منظور تعیین pH بهینه جذب بر نانوذرات ساخته شده، میزان ۰٫۰۵g از نانوذرات مغناطیسی هیدروکسی آپاتیت در ۸ ارلن حاوی ۵۰ml محلول ۵۰mg/L یون کادمیوم با pHهای ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹ و ۱۰ اضافه شد. تمام نمونه‌ها به مدت یک ساعت روی شیکر با دور ۱۵۰rpm قرار گرفتند. پس از اتمام مدت تعیین شده، نانوذرات با استفاده از آهن‌ریبا جمع‌آوری شدند و بعد از اطمینان از صاف شدن محلول غلظت باقی‌مانده یون‌های کادمیوم در محلول با استفاده از دستگاه جذب قرائت شد. شکل ۶ بازده جذب یون‌های کادمیوم را با استفاده از نانوذرات مغناطیسی هیدروکسی آپاتیت نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود حداقل بازده جذب در pH=۳ اتفاق افتاده که این مقدار برابر با ۶۹ درصد است. در pH اسیدی ۳، بار

نتایج نشان می‌دهد که با افزایش مقدار جاذب درصد جذب یون‌های کادمیوم از محلول تا هنگامی که به نقطه اشباع برسد افزایش می‌یابد. با افزایش مقدار جاذب، جایگاه‌های جذب قابل دسترس برای یون‌های کادمیوم افزایش می‌یابد و جذب بهتر صورت می‌گیرد. با توجه به شکل ۷ بهترین درصد حذف یون‌های کادمیوم برای مقدار جاذب 0.1g در نظر گرفته شد که برابر با ۹۶ درصد است.

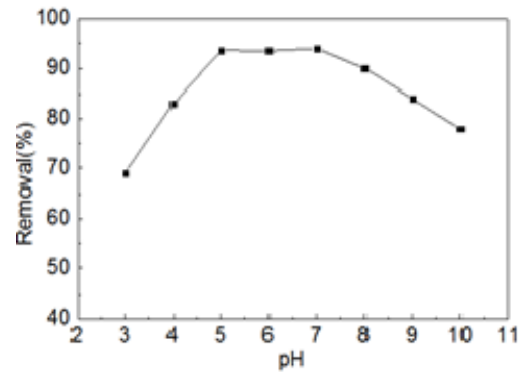
۳.۳. بررسی اثر زمان تماس در جذب یون‌های کادمیوم با استفاده از نانوذرات مغناطیسی هیدروکسی‌آپاتیت

به منظور بررسی اثر زمان تماس روی جذب یون‌های کادمیوم تمامی نمونه‌ها با غلظت اولیه 50mg/L و مقدار جاذب بهینه‌ای که از مرحله قبل 0.1g تعیین شد، به مدت ۲ دقیقه تا ۱ ساعت، روی دستگاه شیکر قرار گرفتند. بعد از زمان تعیین شده نمونه‌ها از روی شیکر برداشته و پس از جداسازی نانوذرات از محلول‌ها غلظت یون کادمیوم از طریق دستگاه جذب اتمی قرائت شد.



شکل ۸. منحنی تأثیر زمان تماس در بازده جذب یون‌های مس در غلظت اولیه 50mg/L ، $\text{pH}=5.5$ ، مقدار جاذب 0.1g و دور شیکر 150rpm

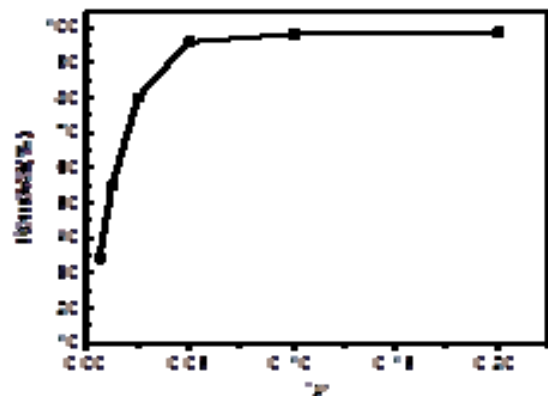
همان‌گونه که در شکل ۸ ملاحظه می‌شود، در ۳۰ دقیقه اول بازده جذب به بیشترین مقدار خود رسید که نشان‌دهنده سرعت بالا و قابلیت بالای حذف یون‌های کادمیوم از طریق نانوذرات مغناطیسی هیدروکسی‌آپاتیت است.



شکل ۶. منحنی تأثیر pHهای مختلف در بازده جذب یون‌های مس در زمان تماس یک ساعت، مقدار جاذب 0.05g ، غلظت اولیه 50mg/L و دور شیکر 150rpm

۲.۳. بررسی اثر مقدار جاذب در جذب یون‌های کادمیوم با استفاده از نانوذرات مغناطیسی هیدروکسی‌آپاتیت

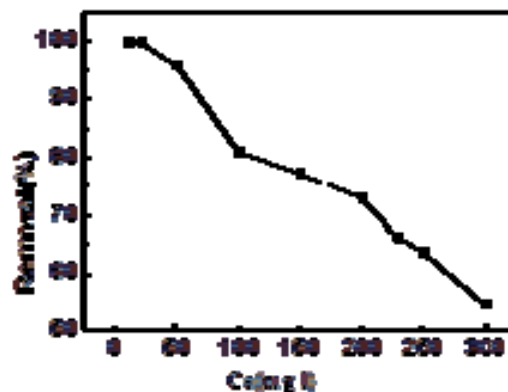
با در نظر گرفتن غلظت 50mg/L یون‌های کادمیوم، زمان تماس یک ساعت و $\text{pH}=5.5$ مقادیر جاذب: 0.00625g ، 0.0125g ، 0.025g ، 0.05g ، 0.1g و 0.2g در نظر گرفته شدند. بعد از اتمام زمان تعیین شده، به منظور تعیین غلظت یون کادمیوم باقی‌مانده در محلول، نانوذرات جدا شدند و با استفاده از دستگاه جذب اتمی غلظت باقی‌مانده یون‌های کادمیوم در محلول قرائت شد. شکل ۷ بازده جذب را در مقادیر مختلف جاذب نشان می‌دهد.



شکل ۷. منحنی تأثیر مقدار جاذب در بازده جذب یون‌های کادمیوم در زمان تماس یک ساعت، غلظت اولیه 50mg/L ، $\text{pH}=5.5$ و دور شیکر 150rpm

۴.۳. بررسی غلظت اولیه یون کادمیوم در جذب آن با استفاده از نانوذرات مغناطیسی هیدروکسی آپاتیت

به منظور تأثیر غلظت اولیه یون‌های کادمیوم در جذب آن‌ها، با ثابت در نظر گرفتن پارامترهای بهینه که در مراحل قبل بررسی شدند، غلظت اولیه محلول یون‌های کادمیوم از ۱۰ mg/L تا ۳۰۰ mg/L در نظر گرفته شد. شکل ۹ بازده جذب یون‌های کادمیوم را در غلظت‌های اولیه مختلف نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۹، بیشترین بازده جذب (۱۰۰ درصد) مربوط به غلظت‌های ۱۰ تا ۲۰ mg/L یون‌های کادمیوم است. بازده جذب با افزایش غلظت یون‌های کادمیوم کاهش می‌یابد، به طوری که این مقدار در غلظت ۳۰۰ mg/L به کمترین مقدار خود (۴۶/۸۶ درصد) می‌رسد. این امر به علت کاهش مناطق فعال جذب نانوذرات است (Ozer et al., 2004).



شکل ۹. منحنی تأثیر غلظت اولیه یون‌های کادمیوم در بازده جذب آن در غلظت‌های اولیه مختلف، pH=۵/۵، مقدار جاذب ۰/۱g، زمان تماس ۳۰ دقیقه و دور شیکر ۱۵۰rpm

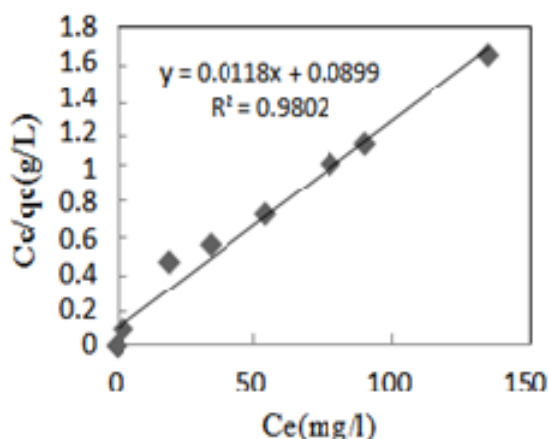
محلول در درجه حرارت ثابت است. مدل‌های هم‌دمای جذب یون‌های کادمیوم با استفاده از نانوذرات مغناطیسی هیدروکسی آپاتیت در محلول‌های آبی با استفاده از ایزوترم‌های فروندلیچ و لانگمویر بررسی شدند.

۴.۱. مدل هم‌دمای جذب لانگمویر

مدل خطی ایزوترم جذب لانگمویر به صورت رابطه (۲) است (Santhi et al., 2010).

$$C_e/q_e = 1/K_L q_{max} + C_e/q_{max} \quad (2)$$

که در این رابطه q_{max} بیشینه ظرفیت جذب، K_L ثابت لانگمویر (L/mg) و C_e غلظت تعادلی گونه جذب‌شونده است. برای برازش داده‌ها با استفاده از مدل لانگمویر نمودار C_e/q_e بر حسب C_e رسم شد (شکل ۱۰).



شکل ۱۰. منحنی هم‌دمای لانگمویر برازش داده‌شده بر داده‌های جذب یون‌های کادمیوم با استفاده از نانوذرات مغناطیسی هیدروکسی آپاتیت

با توجه به شیب و عرض از مبدأ نمودار شکل ۱۰ می‌توان حداکثر ظرفیت جذب q_{max} ، ثابت لانگمویر K_L ، ضریب همبستگی R^2 و فاکتور جداسازی R_L را محاسبه کرد. جدول ۲ ثابت لانگمویر و ضریب همبستگی را نشان می‌دهد.

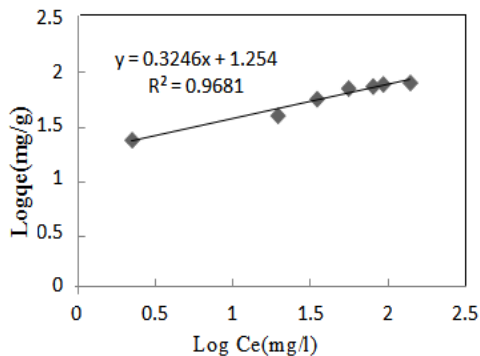
جدول ۲. پارامترهای ایزوترم جذب در هم‌دمای لانگمویر

q_{max} (mg/g)	K_L (Lg ⁻¹)	R^2
۸۴,۷۴۶	۰,۱۳۱	۰,۹۸۰

۴. مدل‌های هم‌دمای جذب یون‌های کادمیوم

هدف از انجام این قسمت از آزمایش، تعیین مدل هم‌دمایی است که عمل جذب از آن پیروی می‌کند. معادلات هم‌دمای جذب به معادلاتی گفته می‌شود که توزیع ماده جذب‌شونده میان فاز محلول و جامد را در حالت تعادل نشان می‌دهد. به عبارت دیگر، رابطه تعادلی بین مقدار ماده جذب‌شده در واحد وزن جاذب و غلظت تعادلی ماده

(شکل ۱۲)، خطی به دست می‌آید که عرض از مبدأ آن $\log k_f$ را می‌دهد و شیب خط، $\frac{1}{n}$ را خواهد داد (Santhi et al., 2010).



شکل ۱۲. هم‌دمای فروندلیچ برازش داده‌شده بر داده‌های جذب یون‌های کادمیوم با استفاده از نانوذرات مغناطیسی هیدروکسی‌آپاتیت

جدول ۳. پارامترهای ایزوترم جذب در مدل هم‌دمای فروندلیچ

n	k_f	R^2
۳/۰۸۰	۱۷/۹۴۷	۰/۹۶۸

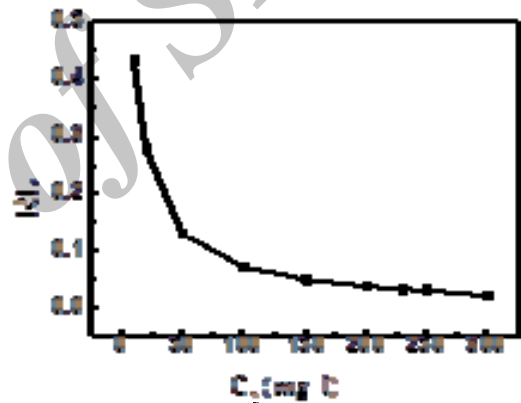
همان‌طور که مشاهده می‌شود مدل هم‌دمای لانگمویر نسبت به فروندلیچ مطابقت بیشتری دارد، که نشان‌دهنده همگن بودن سطح جاذب است.

۵. مقایسه جاذب‌های مختلف به منظور حذف یون‌های کادمیوم از محیط‌های آبی

پارامتر حداکثر ظرفیت جذب یون‌های کادمیوم (q_{max}) معیار مناسبی برای مقایسه جاذب‌های مختلف است. جدول ۴ مقایسه حداکثر ظرفیت جذب یون‌های کادمیوم با جاذب‌های مختلف را نشان می‌دهد. جدول ۴ نشان می‌دهد که در کار حاضر نانوذرات مغناطیسی هیدروکسی‌آپاتیت با ظرفیت جذب $۸۴/۷۴۶ \text{ mg/g}$ ، جاذب خوبی برای حذف یون‌های کادمیوم از محلول‌های آبی به شمار می‌روند.

در هم‌دمای جذب سطحی لانگمویر برای اینکه بتوان پی برد که جذب به صورت مطلوب بوده است یا نه، پارامتر R_L را بررسی می‌کنند. شکل ۱۱ منحنی تغییرات پارامتر R_L را بر حسب غلظت اولیه نشان می‌دهد. اگر مقدار $R_L > 1$ باشد، استفاده از مدل نامناسب، اگر $R_L = 1$ باشد، استفاده از حالت خطی مدل مناسب، اگر $0 < R_L < 1$ باشد مدل مناسب و اگر $R_L = 0$ باشد مدل ناکارآمد است (Afkhami, et al., 2010). پارامتر R_L طبق رابطه (۳) محاسبه می‌شود:

$$R_L = 1 / (1 + K_L C_0) \quad \text{رابطه (۳)}$$



شکل ۱۱. منحنی ضریب جداسازی داده‌های جذب یون‌های کادمیوم در غلظت‌های اولیه مختلف

همان‌طور که در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود $0 < R_L < 1$ است که نشان‌دهنده جذب مطلوب یون‌های کادمیوم با استفاده از نانوذرات مغناطیسی هیدروکسی‌آپاتیت است.

۲.۴. هم‌دمای جذب سطحی فروندلیچ

با توجه به رابطه ۴ مدل هم‌دمای جذب سطحی فروندلیچ به صورت $q_e = k_f C_e^{1/n}$ است که در این معادله k_f و $\frac{1}{n}$ ثابت‌های فروندلیچ به شمار می‌روند. معادله خطی فروندلیچ به صورت رابطه (۴) است.

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{رابطه (۴)}$$

چنانچه $\log q_e$ را بر حسب $\log C_e$ رسم کنیم

جدول ۴. مقایسه حداکثر ظرفیت جذب یون‌های مس از طریق جاذب‌های مختلف

منبع	ظرفیت جذب (mg/g)	جاذب
(Olga et al., 2008)	۳۹/۵	جلبک‌های قهوه‌ای دریایی
(Heidari et al., 2009)	۱۸/۵	نانوحفره‌های سیلیس عامل دار شده با گروه‌های آمینی
(Mirtezky et al., 2010)	۳۳/۷۱	بیوماس
(Naiya et al., 2009)	۳۵/۰۶	آلومینای فعال شده
(Wang & Min., 2007)	۵۳/۳۰	پلی‌وینیل الکل / هیدروکسی‌آپاتیت
(Zhu et al., 2007)	۷۷/۸۸	دی‌اکسید منگنز پوشش داده شده با رزین D301
(Jilai et al., 2012)	۱۸/۸	نانوذرات اکسید آهن
مطالعه حاضر	۸۴/۷۴۶	نانوذرات مغناطیسی هیدروکسی‌آپاتیت

۶. نتیجه‌گیری

بسیار خوبی برای حذف یون‌های کادمیوم از محلول‌های آبی‌اند و می‌توانند به‌منزله روشی کارآمد و اقتصادی در حذف یون‌های کادمیوم از محیط‌های آبی استفاده شوند.

تشکر و قدردانی

اعتبار مالی این تحقیق را دانشگاه علوم پزشکی جندی‌شاپور اهواز در قالب طرح تحقیقاتی شماره ETRC9107 تأمین کرده است که نویسندگان مقاله مراتب تشکر و سپاسگزاری خود را اعلام می‌دارند.

یادداشت

1. Hydroxyapatite (HAP)

در این تحقیق نانوذرات مغناطیسی هیدروکسی‌آپاتیت به روش رسوب شیمیایی ساخته شدند. تصاویر FESEM نمونه‌های تهیه‌شده، نانوذرات تقریباً کروی و در برخی مناطق کلوخه‌ای، با اندازه میانگین 19 ± 2 نانومتر را نشان دادند. اندازه‌گیری‌های مغناطیسی، ابرپارامغناطیس بودن نمونه‌ها را تأیید کردند. مغناطیس اشباع نمونه‌ها در نانوذرات مغناطیسی $2/83 \text{ emu/g}$ است. نتایج آزمایش‌های مربوط به جذب کادمیوم نشان داد که نانوذرات مغناطیسی هیدروکسی‌آپاتیت دارای درصد حذف بالا و زمان واکنش کوتاه ۳۰ دقیقه است و فرایند جذب از مدل هم‌دمای لانگمویر تبعیت کرد. نانوذرات مغناطیسی هیدروکسی‌آپاتیت با ظرفیت جذب $84/746 \text{ mg/g}$ جاذب

منابع

- Afkhami, A., Tehrani, S., Bagheri, H. 2010. Simultaneous removal of heavy-metal ions in wastewater samples using nano-alumina modified with 2,4-dinitrophenylhydrazine, Journal of Hazardous Materials 181, 836–834.
- Donga, L., Zhua, Z., Qiub, Y. Zhao, J. 2010. Removal of lead from aqueous solution by hydroxyapatite/ magnetite composite adsorbent, Chemical Engineering Journal 165, 827–834 .

- Gonzalez-Munoz, M.J., Rodriguez, M.A., Luque, S., Alvarez, J.R. 2006. Recovery of heavy metals from metal industry wastewaters by chemical precipitation and nanofiltration, *Desalination* 200, 742–744.
- Gupta, V.K., Nayak, A. 2012. Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe₂O₃ nanoparticles, *Chemical Engineering Journal* 180, 81–90.
- Heidari, A., Younesi, H., Mehraban, H. 2009. Removal of Ni(II), Cd(II), and Pb(II) from a ternary aqueous solution by amino functionalized mesoporous and nano mesoporous silica, *Chemical Engineering Journal* 153, 70–79.
- Jang, S. H., Jeong, Y. G., Min, B. G., Lyoo, W. S., Lee, S. C. 2008. Preparation and lead ion Removal property of hydroxyapatite/polyacrylamide composite hydrogels, *Journal of Hazardous Materials* 159, 294–299.
- Jilai, G., Long, Ch., Guangming, Z., Fei, L. 2012. Shellac-coated iron oxide nanoparticles for removal of cadmium(II) ions from aqueous solution, *Journal of Environmental Sciences* 24, 1165–1173.
- Khedr, M.G. 2009. Nanofiltration and low energy reverse osmosis for rejection of radioactive isotopes and heavy metal cations from drinking water sources, *Desalination Water Treat* 2, 342–350.
- Miretzky, P., Munoz, C., Carrillo-Chavez, A. 2010. Cd (II) removal from aqueous solution by *Eleocharis acicularis* biomass, equilibrium and kinetic studies *Bioresource Technology* 101, 2637–2642.
- Mohsen-Nia, M., Montazeri, P., Modarress, H. 2007. Removal of Cu²⁺ and Ni²⁺ from wastewater with a chelating agent and reverse osmosis processes, *Desalination* 217, 276–281.
- Naiya, T., Bhattacharya, D., Das, S. 2009. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions on activated alumina, *Journal of Colloid and Interface Science* 333, 14–26.
- Ogutveren, U.B., Koparal, S., Ozel, E. 1997. Electrodialysis for the removal of copper ions from wastewater, *Journal of Environmental. Science. Health A* 32, 749–761.
- Olg, M., Ramiro, J.E., Cristina, M.D., Rui, A., R.B. 2008. Removal of Cd(II), Zn(II) and Pb(II) from aqueous solutions by brown marine macro algae: Kinetic modeling, *Journal of Hazardous Materials* 153, 493–501.
- Ozer, A., Ozer, D. 2004. The adsorption of Copper(II) ions on to dehydrate wheat bran (DWB): determination of the equilibrium and thermodynamic parameters, *Journal of process Biochemistry* 39, 162–169.
- Ozmen, M., Can, K., Arslan, G., Torb, A., Cengeloglu, Y. 2010. Adsorption of Cu(II) from aqueous solution by using modified Fe₃O₄ magnetic nanoparticles, *Desalination* 254, 162–169.
- Pehlivan, E., Altun, T. 2007. Ion-exchange of Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, and Ni²⁺ ions from aqueous solution by Lewatit CNP 80. *Journal of Hazardous Materials* 140, 299–307.
- Rao, S., Mishra, K. 2006. Kinetic Equilibrium modeling of single and binary adsorption of cadmium and nickel on to bagasse fly ash, *Chemical Engineering Journal* 117, 79–91.
- Sadat- Shojai, M., Khorasani, M. T., Jamshidi, A. 2012. Hydrothermal processing of hydroxyapatite nanoparticles a-taguchi experimental design approach, *Journal of Crystal Growth* 361, 73–84.
- Santhia, T., Manonmanib, S., Smitha, T. 2010. Removal of malachite green from aqueous solution by activated carbon prepared from the *Annona squamosa* seed by adsorption, *Orbital–the Electronic Journal of Chemistry, Campo Grande* 2, 101–117.
- Sari, A., Mendil, D., Tuzen, M. 2008. Biosorption of Cd(II) and Cr(III) from aqueous solution by moss (*Hylocomium splendens*) biomass: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies *Chemical Engineering Journal* 144 1–9.
- Wang, X. Min, B. G. 2007. Cadmium sorption properties of poly vinyl alcohol/ hydroxyapatite cryogels: I. kinetic and isotherm studies, *J Sol- Gel Technol* 43, 99–104.
- Wang, X. Min, B. G. 2008. Comparison of porous poly (vinyl alcohol)/hydroxyapatite Composite cryogels and cryogels immobilized on poly(vinyl alcohol) and polyurethane foams for removal of cadmium, *Journal of Hazardous Materials* 156, 381–386.
- Yang, Z.P., Gong, Y. X., Zhang, C. J. 2010. Recyclable Fe₃O₄/hydroxyapatite composite nanoparticles for photocatalytic Applications, *Chemical Engineering Journal* 165, 117–121.

Yong, H., Man, C., Zhong, H. 2010. Effective removal of Cu (II) ions from aqueous solution by amino-functionalized magnetic nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials* 184, 392–399.

Zhu, Z., Hong, M., Zhang, R., Zhao, J. 2007. Removal of cadmium using MnO₂ loaded D301 resin, *Journal of Environmental Sciences* 19, 652–656.

Archive of SID