

بررسی کارایی حذف کادمیوم از محلول های آبی با

استفاده از نانو اکسید آلومینیوم تجاری:

مطالعه تعادلی سینتیکی

مهدی ابراهیمی^۱، مهرداد فرخی^{۲*}، کامران تقوی^۱، مهدی شیرزاد سبینی^۱

۱. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گیلان، رشت، ایران

۲. گروه سلامت در بلایا دانشگاه علوم بهزیستی و توان بخشی، تهران، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۳/۱۲/۱۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۲/۲۹

چکیده

زمینه و هدف: فعالیت های انسانی اغلب فلزات سنگین را در سراسر محیط زیست پراکنده می کند که خطراتی برای سلامتی انسان هنگامی که غلظت این فلزات به سطوح بالا می رسد دربر دارد. هدف از انجام این تحقیق ارزیابی تاثیر نانو ذره اکسید آلومینیوم در حذف کادمیوم از محیط آبی می باشد.

مواد و روش ها: مطالعه مورد نظر یک مطالعه بنیادی-کاربردی است که هدف آن بررسی حذف کادمیوم با استفاده از نانو اکسید آلومینیوم گاما که بصورت تجاری تهیه شده می باشد. تأثیر متغیرهای pH، غلظت نانو اکسید آلومینیوم، غلظت اولیه کادمیوم، زمان تماس، بر روی سینتیک و ایزوترم جذب کادمیوم بوسیله نانو اکسید آلومینیوم گاما مطالعه شد.

یافته ها: نتایج حاصل از آزمایشات نشان می دهد که یون کادمیوم در $pH=3$ بیشترین جذب را بر روی نانو اکسید آلومینیوم داشت. همچنین با افزایش مقدار جاذب، راندمان جذب افزایش یافت به طوری که با افزایش نانو اکسید آلومینیوم از ۰/۵ گرم به ۴ گرم، راندمان جذب به ۳۳٪ رسید. با افزایش میزان غلظت اولیه کادمیوم از ۵ میلی گرم به ۱۰ میلی گرم، کارایی حذف نیز از ۲۹٪ به ۲۵٪ کاهش یافت. به هر حال بهترین زمان جذب ۶۰ دقیقه به دست آمد و زمان ماند بیش از این، تاثیر چندانی در کارایی حذف نداشت. داده های مربوط به آزمایشات ایزوترمی نانو اکسید آلومینیوم مطابقت بیشتری با مدل ایزوترمی فروندلیچ ($R^2=0/9998$) دارند. نتایج حاصل از سینتیک جذب کادمیوم نشان داد که نانو اکسید آلومینیوم، از مدل سینتیکی درجه دوم ($R^2=0/9879$) پیروی کرده است.

نتیجه گیری: نانو اکسید آلومینیوم گاما می تواند به عنوان یک جاذب در حذف کادمیوم از محیط های آبی معرفی شود.

کلمات کلیدی: جذب سطحی، کادمیوم، نانو اکسید آلومینیوم

مقدمه

سطوح فلزات سنگین یافت شده در سنگ‌ها و خاک‌ها معمولاً دلیلی برای نگرانی نیست، اما فعالیت های انسانی اغلب آلودگی فلزات سنگین را در سراسر محیط زیست پراکنده می‌کند.^۱ امروزه از فلزات سنگین در بسیاری از صنایع و تکنولوژی های مهم استفاده می‌شود. این فلزات طی فرآیندهای صنعتی، دفع فاضلابهای کشاورزی، فرآیند ذوب و احتراق مواد سوختنی و غیره به محیط زیست راه یافته و میزان آنها در آب و خاک افزایش می‌یابد. این فلزات با دارا بودن نیمه عمر بالا، در گیاهان و بافتهای مختلف بدن انسان از جمله کبد، کلیه، عضلات و استخوان‌ها تجمع می‌یابد.^{۲،۳} به طور نمونه، برنج یکی از غلات بر مصرف در جهان به شمار می‌رود و در رژیم غذایی مردم ایران به ویژه مردم شمال ایران به فراوانی دیده می‌شود. بنابراین باید به آبی که برای آبیاری برنج مورد استفاده قرار می‌گیرد، از لحاظ وجود فلزات سنگین مورد توجه قرار گیرد.^۴ از آنجایی که فاضلابهای شهری منبع غنی از مواد غذایی می‌باشند، گاهی از آنها برای آبیاری گیاهانی مانند زیتون استفاده می‌شود که اگر حاوی فلزات سنگین مانند کادمیوم باشند باعث تجمع پذیری و مسمومیت برای خاک و گیاه می‌شود.^۵ متداول ترین فلزات یافت شده در فاضلاب‌ها سرب، مس، روی، نیکل، کروم و کادمیوم هستند. کادمیوم یکی از فلزات سنگین می‌باشد که از نظر بیولوژیکی، عنصری غیر ضروری است و با غلظت های کم در پوسته زمین وجود دارد. به طور کلی، مسمومیت با کادمیوم به عنوان یکی متداولترین شکل های مسمومیت در سراسر جهان تلقی می‌شود و غذا به عنوان مهمترین منبع قرار گرفتن انسان در معرض کادمیوم محسوب می‌شود.^{۶-۸} سازمان جهانی بهداشت حداکثر غلظت رهنمودی برای کادمیوم در آب آشامیدنی را ۰/۰۳ میلی گرم بر لیتر تنظیم کرده است.^۹ سازمان حفاظت از محیط زیست آمریکا، کادمیوم را در دسته مواد سرطانزا برای انسان طبقه‌بندی نموده است. مهمترین مصرف کادمیوم و ترکیبات آن عبارتند از:

لحیم‌کاری و تولید قطعات الکتریکی، تولید لاستیک، تولید آفت کش ها، ورقه های سرامیکی، مواد شیمیایی عکاسی و لیتوگرافی. همچنین کادمیوم به دلیل توانایی زیاد در جذب نوترون در راکتورهای هسته ای استفاده می‌شود.^۷ کادمیوم در کبد، کلیه، استخوان و پانکراس تجمع می‌یابد. این عنصر عوارضی چون نارسایی کلیه، سرطان ریه، بیماری های مغزی، کم خونی، ناهنجاریهای جنینی و اختلالات تولید مثلی را منجر می‌گردد.^۶ با افزایش جمعیت جهان و نیز مصرف آب آشامیدنی بیشتر از یک سو و آلوده شدن بخش قابل توجهی از منابع آب از سوی دیگر، آب قابل شرب به شدت کاهش یافته است. بر اساس پیش بینی سازمان ملل، در سال ۲۰۲۵ حدود ۴۸ کشور (یعنی ۳۲ درصد جمعیت جهان) دچار کمبود آب آشامیدنی خواهند بود.^{۱۰} روش های متعددی برای حذف فلزات سنگین از محلول های آبی وجود دارد که به دو گروه کلی روش های شیمیایی و روش های بیولوژیکی تقسیم می‌شود. ولی مشکل اساسی این است که روش های تصفیه کنونی تمام فلزات سنگین محلول را حذف نمی‌کنند و گران هستند.^{۱۱} امروزه در دنیا از فناوری نانو به عنوان یک تکنولوژی کلیدی و تاثیرگذار بر علم و صنعت یاد می‌شود. با توجه به توانمندی های فراوان فناوری نانو در حذف و کنترل آلودگی های محیطی و تصفیه و جلوگیری از انتشار آنها، می‌توان آن را به عنوان یک تکنولوژی سبز و ابزاری موثر برای دستیابی به توسعه پایدار در نظر گرفت. از این رو استفاده از فناوری های نوین با راندمان بالاتر، زمان و هزینه کمتر امری ضروری است. حذف آلاینده های کمتر از ۳۰۰ نانومتر از آب و کمتر از ۲۰ نانو از هوا و اندازه گیری پیوسته و کاهش آلاینده ها در محدوده وسیعی از محیط زیست، از دیگر توانایی هایی این فناوری است.^{۱۰} خصوصیات منحصر به فرد نانوذرات، این مواد را به مواد بی نظیری برای حذف فلزات سنگین با کارایی بالا و هزینه پایین تبدیل کرده است. یکی از این نانو ذرات، نانو ذره اکسیدآلومینیوم می‌باشد که تاکنون تحقیقاتی در زمینه کاربرد

آنها در جهت حذف آلاینده ها از محیط آبی انجام شده است.^{۱۲} هدف از انجام این تحقیق تاثیر نانو ذره اکسید آلومینیوم در حذف فلز سنگین کادمیوم مورد از محیط آبی می باشد. همچنین پارامتر اساسی موثر در انجام این فرآیند مانند تغییرات در غلظت اولیه کادمیوم، تغییرات در زمان مواجهه، تغییرات در pH و تغییرات در غلظت اولیه نانو ذره اکسید آلومینیوم مورد مطالعه قرار خواهد گرفت.

روش کار

مطالعه مورد نظر، یک مطالعه بنیادی-کاربردی می باشد که به منظور بررسی حذف کادمیوم با استفاده از نانو اکسید آلومینیوم گاما که به صورت تجاری تهیه شده است، می باشد. بررسی تاثیر متغیرهای pH، غلظت نانو اکسید آلومینیوم، غلظت اولیه کادمیوم، زمان تماس، بررسی سینتیک و ایزوترم جذب کادمیوم بر روی نانو اکسید آلومینیوم گاما انجام شده است. این مطالعه با روش بهینه سازی پارامترهای موثر بر فرآیند جذب انجام شده است. تمامی آزمایشات در دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی گیلان انجام شد.

برای تهیه محلول کادمیوم، ۰/۱ گرم نترات کادمیوم را در ۱۰۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل کرده و به منظور بالابردن پایداری محلول، اسید سولفوریک غلیظ به آن اضافه شد تا pH محلول به ۲ کاهش یابد. بدین ترتیب، محلول ذخیره با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر بدست آمد.^{۱۳} لازم به ذکر است که محلول ذخیره در طول مدت استفاده، در یخچال نگهداری شده است و چند دقیقه قبل از استفاده، در هوای آزاد قرار داده می شد تا به دمای محیط برسد. جهت تهیه غلظت های مورد نظر کادمیوم، از محلول ذخیره از رابطه زیر استفاده شده است:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \quad \text{رابطه (۱)}$$

C_1 - غلظت کادمیوم در محلول ذخیره

V_1 - حجم برداشتی از محلول ذخیره

C_2 - غلظت کادمیوم مورد نیاز

V_2 - حجم حاوی غلظت کادمیوم مورد نظر

آزمایشات جذب

فاکتورهای موثر بر انجام فرآیندهای مورد مطالعه، زمان ماند (۵ تا ۹۰ دقیقه)، pH (۳ تا ۹) مقدار نانولوله کربنی (۰/۵، ۱، ۲، ۴ میلی گرم) و غلظت کادمیوم (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۵ میلی گرم) می باشد که در مراحل جداگانه در طول تحقیق بررسی شد. در هر آزمایش، ۵۰ میلی لیتر از نمونه با غلظت مشخص از محلول کادمیوم با pH مشخص و مقدار جاذب مشخص در دمای محیط بر روی شیکر با ۱۸۰ دور در دقیقه به مدت مورد نظر همزده شد. سپس، برای جداسازی نمونه را به مدت ۳۰ دقیقه در سانتریفیوژ با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه قرار داده شد، پس از آن برای اطمینان از جدا سازی تمام ذرات جاذب از محیط، از صافی با قطر منافذ $0.45 \mu m$ استفاده شد.^{۱۳} به منظور تنظیم pH نمونه ها، از محلول های ۰/۱ نرمال اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم استفاده شد. برای نگهداری نمونه ها تا آنالیز، pH نمونه رابه ۲ رسانده و نمونه را در یخچال نگهداری شد. سپس توسط دستگاه جذب اتمی با دتکتور برانگیزش شعله ای، غلظت کادمیوم قرائت شد.

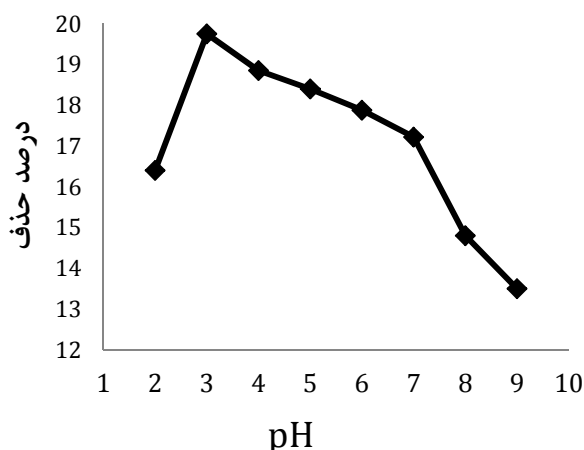
در هر مرحله، اثر یکی از پارامترها بررسی شد و در مراحل بعدی برای بررسی اثر پارامتر دیگر، مقدار بهینه پارامتر قبلی در طول آزمایشات لحاظ می شد. پس از تعیین غلظت کادمیوم در نمونه های مورد آزمایش، مقدار کادمیوم جذب شده در زمان $q_{t,t}$ (برحسب میلی گرم بر گرم) با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{W} \quad \text{رابطه (۲)}$$

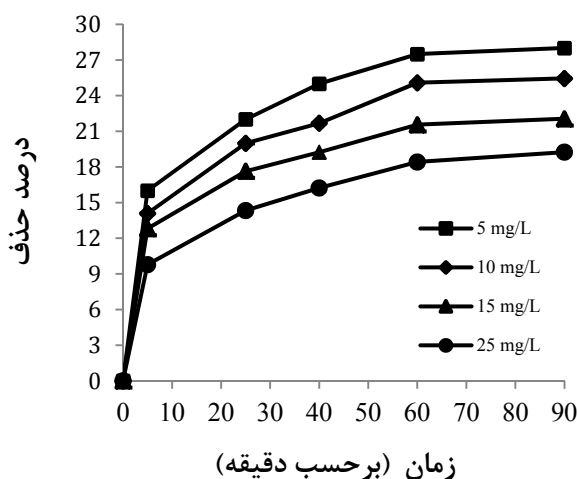
که در این رابطه C_0 و C_t به ترتیب غلظت کادمیوم در زمان صفر و زمان t در نمونه می باشند، V حجم محلول و W وزن خشک جاذب مورد استفاده می باشد.^{۱۳}

نتایج

تاثیر pH بر میزان جذب کادمیوم



شکل ۱: تاثیر تغییرات pH بر روی کارایی حذف کادمیوم



شکل ۲: تاثیر غلظت اولیه کادمیوم بر روی راندمان جذب توسط نانو اکسید آلومینیوم

همان طور که در شکل ۲ مشاهده می شود، با افزایش غلظت اولیه کادمیوم، راندمان جذب کادمیوم بوسیله نانو اکسید آلومینیوم کاهش می یابد. راندمان حذف نانو اکسید آلومینیوم برای غلظت اولیه ۵ میلی گرم بر لیتر، برابر با ۲۹ درصد می باشد که با رساندن غلظت اولیه کادمیوم به ۱۰ میلی گرم بر لیتر، راندمان حذف به ۲۵ درصد می رسد.

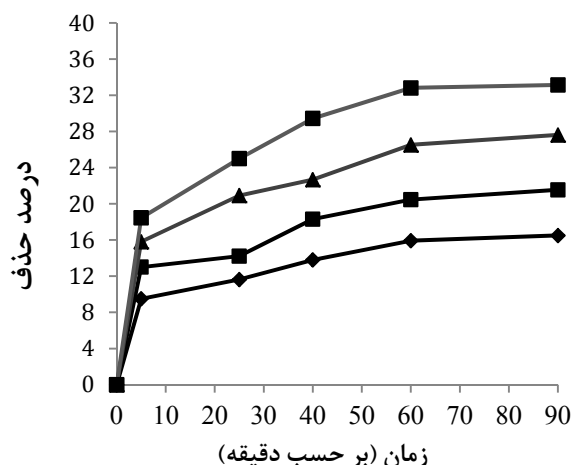
تاثیر مقدار نانو اکسید آلومینیوم

شکل ۱ اثر pH در محدوده ۲ تا ۹ را بر میزان جذب کادمیوم از محیط های آبی توسط نانو اکسید آلومینیوم را نشان می دهد. همان طور که در شکل ۱ مشاهده می شود، با افزایش pH از ۲ به ۳، میزان جذب کادمیوم توسط نانو اکسید آلومینیوم افزایش می یابد. ولی از pH ۳ به بالا، میزان جذب کادمیوم توسط نانو اکسید آلومینیوم شروع به کاهش می کند. به طوری که در pH=۳، میزان جذب کادمیوم توسط نانو اکسید آلومینیوم نزدیک به ۲۰٪ است و در pH=۴ میزان جذب نزدیک به ۱۹٪ می باشد. اما با افزایش pH، میزان جذب کادمیوم توسط جاذب تا محدوده pH خنثی یعنی pH برابر با ۷ کاهش می یابد که این افت به طور تدریجی می باشد.

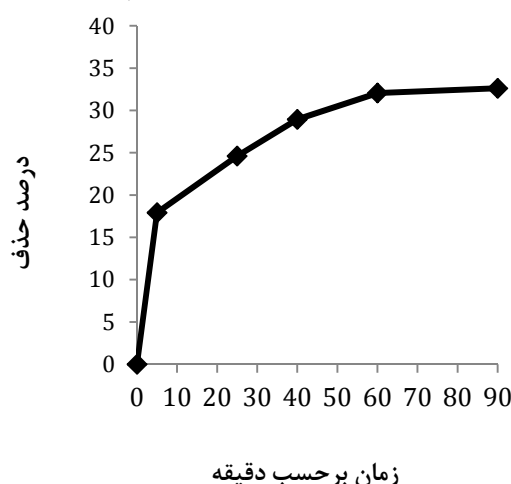
تاثیر غلظت اولیه کادمیوم بر میزان جذب

به منظور بررسی اثر غلظت اولیه کادمیوم، نمونه های ۵۰ میلی لیتری با غلظت های کادمیوم ۵، ۱۰، ۲۵، ۵۰ میلی گرم بر لیتر آماده شد و سپس به ارلن منتقل شد. به هریک از ارلن ها، مقدار ۲ میلی گرم نانو اکسید آلومینیوم افزوده شد و pH ها بر روی ۳ تنظیم شد. نمونه ها به مدت ۹۰ دقیقه با نانو اکسید آلومینیوم در تماس قرار گرفتند.

شکل ۲، اثر غلظت اولیه کادمیوم بر میزان جذب کادمیوم از محیط های آبی توسط نانو اکسید آلومینیوم را نشان می دهد.



شکل ۳: تاثیر مقدار اولیه نانو اکسید آلومینیوم بر راندمان جذب



شکل ۴: تاثیر زمان بر راندمان جذب کادمیوم

به نظر می رسد زمان تعادل برای اکسید آلومینیوم در حذف کادمیوم، برابر با ۶۰ دقیقه باشد. چون از این زمان به بعد، میزان کادمیوم جذب شده چندان قابل توجه نمی باشد.

ایزوترم های جذب کادمیوم با استفاده از نانو اکسید آلومینیوم

ایزوترم های جذب، معادلاتی برای تشریح حالت تعادل جزء جذب شونده بین فاز جامد و سیال می باشد. در این مطالعه، داده های تجربی تعادل جذب با مدل های ایزوترم جذب فروندلیخ و لانگموئیر مورد بررسی قرار گرفت.

پس از تعیین pH بهینه در حذف کادمیوم توسط نانو اکسید آلومینیوم، مقدار بهینه نانو اکسید آلومینیوم برای جذب کادمیوم نیز بررسی شد. اثر مقدار جاذب (نانو اکسید آلومینیوم) بر روی راندمان حذف کادمیوم در یک محدوده ۴ تا ۰/۵ میلی گرم مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که در شکل شماره ۳ مشاهده می شود، با افزایش مقدار جاذب راندمان حذف کادمیوم افزایش می یابد. راندمان حذف کادمیوم در مقدار جاذب برابر با ۰/۵ میلی گرم برای نانو اکسید آلومینیوم برابر ۱۶/۵ درصد می باشد. افزایش مقدار جاذب با افزایش راندمان جذب کادمیوم همراه است، اما این افزایش راندمان به صورت خطی ثابت نیست و با افزایش دو برابری مقدار جاذب، یعنی رساندن مقدار نانو اکسید آلومینیوم به ۱ میلی گرم، مقدار جذب دو برابر نمی شود. همان طور که در نمودار مشخص است، میزان جذب کادمیوم برای دوز جاذب با غلظت ۲ میلی گرم نزدیک به ۲۲ درصد است. در نهایت بهترین راندمان جذب با رساندن مقدار جاذب به ۴ میلی گرم اتفاق می افتد، به طوری که وقتی میزان جذب را به ۴ میلی گرم رسید، راندمان جذب کادمیوم بوسیله نانو اکسید آلومینیوم به بیش از ۳۳٪ می رسد.

تاثیر زمان تماس بر میزان جذب کادمیوم

شکل ۴، اثر زمان تماس بر میزان جذب کادمیوم توسط نانو اکسید آلومینیوم را نشان می دهد. جذب کادمیوم توسط اکسید آلومینیوم در دقایق اولیه با سرعت زیادی صورت می گیرد. میزان کادمیوم جذب شده در زمان تماس ۳۰ دقیقه، برابر ۲۵ درصد می باشد. با گذشت زمان، افزایش میزان جذب با سرعت کمتری ادامه می یابد؛ به طوری که در زمان تماس ۳۰ تا ۶۰ دقیقه، میزان کادمیوم جذب شده بیش از ۳۰ درصد می باشد و در زمان تماس ۹۰ دقیقه، به حداکثر جذب یعنی ۳۳ درصد می رسد.

مدل خطی ایزوترم لانگمویر، فرض می کند که جذب تک لایه ای روی سطح پیوسته جاذب اتفاق می افتد و به صورت زیر بیان می شود:

$$\frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{k_L q_{\max}} = \frac{C_e}{q_e} \quad \text{رابطه (۳)}$$

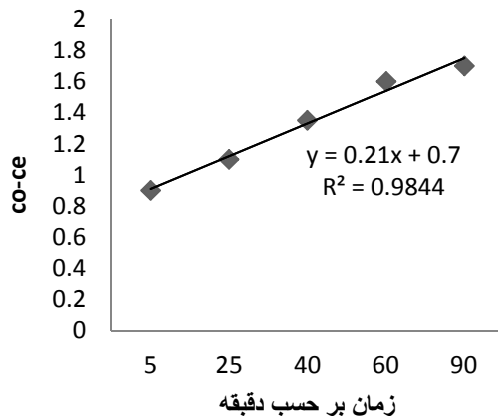
که در آن q_{\max} (mg/g) غلظت سطحی در پوشش تک لایه ای است و نشان دهنده مقادیر حداکثری q_e است که می تواند با افزایش C_e به دست آید. پارامتر K_L ضریب مرتبط با انرژی جذب است و با افزایش قدرت لایه های جذب افزایش می یابد. مقادیر q_{\max} و K_L توسط رگرسیون خطی (C_e/q_e) در مقابل C_e به دست می آید. ایزوترم جذب سطحی لانگمویر با این فرض به دست آمده است. رابطه فروندلیخ به شکل خطی زیر بیان می شود:

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

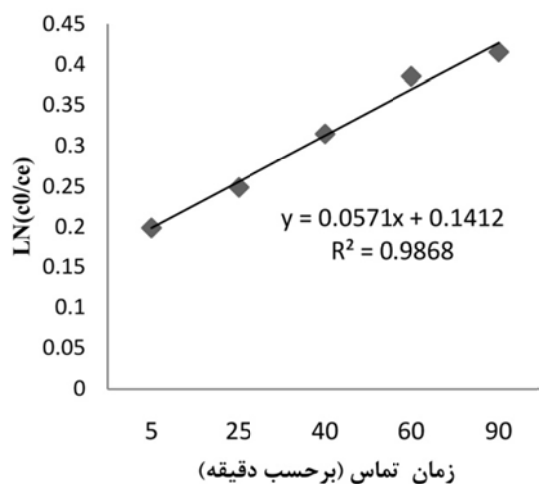
C_e غلظت تعادل بر حسب میلی گرم در لیتر، q_e ظرفیت جذب در زمان تعادل بر حسب میلی گرم بر گرم و k و n ثابت های فروندلیخ می باشند که با رسم نمودار $\log q_e$ در مقابل $\log C_e$ بدست می آیند. پارامترهای ایزوترم جذب در جدول ۱ ارائه شده است. رابطه ایزوترمی فروندلیخ فرض می کند که جذب ماده جذب شونده بر روی جاذب به صورت هتروژن اتفاق می افتد. ۱۴-۱۶

جدول ۱: ضرایب ثابت و ضریب همبستگی ایزوترم فروندلیخ در جذب کادمیوم بر روی نانو دزه اکسید آلومینیوم

ایزوترم فروندلیخ	
K	۴/۶۸۲۷۴
N	۰/۵۹۲۹۴۴
R^2	۰/۹۹۹۸



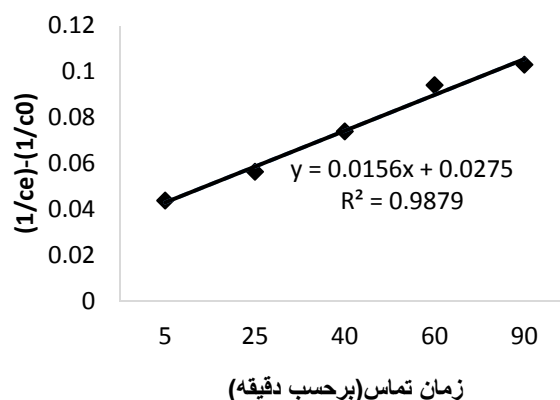
شکل ۵: نمودار سینتیک درجه صفر جذب کادمیوم بوسیله نانو اکسید آلومینیوم



شکل ۶: نمودار سینتیک درجه یک جذب کادمیوم بوسیله نانو اکسید آلومینیوم

یون کادمیوم به وسیله نانو اکسید آلومینیوم کاهش می یابد که احتمالاً به این موضوع مربوط می شود که در pH بالاتر، یون کادمیوم تشکیل کمپلکس هیدروکسیلی محلول $Cd(OH)^+$ می دهد. همچنین بالا بودن میزان جذب در pH های پایین را باید در این علت جستجو کرد که در pH های پایین و اسیدی، تنها گونه یونی حاضر Cd^{2+} است. همچنین رسوب دهی نقش به سزایی در حذف یون Cd^{2+} در بازه قلیایی ایفا می کند. از سوی دیگر، احتمال رسوب دهی هیدروکسیدهای فلزی در حفره ها و فضاهای اطراف ذرات بسیار کم است؛ زیرا فرآیند جذب سطحی از لحاظ سینتیکی سریعتر از رسوب دهی است. در مطالعه ای که توسط اسدی و همکاران بر روی حذف Cr (VI) بوسیله نانو پودرهای اکسید آلومینیوم از محیط های آبی انجام شد، pH بهینه ۵ اعلام شد که نتایج مطالعه حاضر که جذب را برای فلزات سنگین در pH های اسیدی بهتر نشان می دهد، مطابقت دارد.^{۱۷-۱۹}

با افزایش غلظت کادمیوم اولیه در محلول آبی، میزان کادمیوم ثانویه افزایش یافته است. در واقع، با افزایش غلظت کادمیوم اولیه، راندمان حذف کاهش می یابد. با توجه به اینکه راندمان حذف کادمیوم با افزایش غلظت کادمیوم اولیه کاهش یافت، می توان گفت در غلظتهای بالاتر، مکانهای در دسترس برای جذب کادمیوم کمتر از مول های کادمیوم موجود در محلول خواهد بود؛ با این وجود درصد حذف کادمیوم به غلظت اولیه کادمیوم وابسته می باشد. در مطالعه ای که توسط بهرامی و همکاران صورت گرفته، کارایی حذف کادمیوم از محلول های آبی بوسیله نانوذرات مغناطیسی انجام شد که با افزایش غلظت از ۱۰ به ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، میزان جذب از ۱۰۰ درصد تا ۳۱/۴ درصد کاهش یافت. همچنین نتایج این مطالعه با نتایج به دست آمده توسط شامحمدی که به بررسی پوسته شلتوک و کربن فعال در حذف کادمیوم با غلظت کم از محیط آبی پرداخت، مطابقت دارد.^{۱۸،۲۰} همان طور که در نتایج آمده است، با افزایش مقدار جاذب



شکل ۷: نمودار سینتیک درجه دو جذب یون کادمیوم بوسیله نانو اکسید آلومینیوم

سینتیک جذب کادمیوم بر روی نانو اکسید آلومینیوم

برای بررسی سینتیک جذب کادمیوم به وسیله جاذب نانو اکسید آلومینیوم با استفاده از مدل های سینتیکی درجه صفر (رابطه ۵)، درجه یک (رابطه ۶) و درجه دو (رابطه ۷) مورد بررسی قرار گرفت. با رسم نمودار $C-C_0$ در مقابل K_0 ، t بدست می آید.

$$C-C_0 = -K_0 t \quad \text{رابطه (۵)}$$

با رسم نمودار $\ln(C_0/ce)$ در مقابل K_1 ، t بدست آید.

$$C = C_0 \times e^{-K_1 t} \quad \text{رابطه (۶)}$$

با رسم نمودار $(1/ce) - (1/c_0)$ در مقابل K_2 ، t بدست آید.

$$1/C - 1/C_0 = K_2 t \quad \text{رابطه (۷)}$$

بحث

حداکثر ظرفیت جذب برای نانو اکسید آلومینیوم، در pH های اسیدی است. همان طور که در شکل پیداست، حداکثر جذب در pH=۳ اتفاق می افتد. هرچه pH به سمت قلیایی پیش می رود، ظرفیت جذب نانو اکسید آلومینیوم کاهش می یابد. هرچه که به pH های قلیایی نزدیکتر شد، مقدار جذب

راندمان نیز افزایش می یابد. این افزایش از مقدار جاذب برابر با ۰/۵ تا ۴ میلی گرم همواره ادامه دارد. این امر به دلیل افزایش سایت های جذب آزاد روی سطح یا به عبارتی سطح ویژه نانو ذره اکسید آلومینیوم برای یون های کادمیوم اتفاق می افتد.^{۲۰} در مطالعه کوسا و همکاران نیز مشخص شد که با افزایش جرم جاذب، راندمان نیز افزایش می باید. با افزایش جرم جاذب از ۰/۰۵ تا ۰/۲۵ گرم، راندمان حذف فلز روی از ۶/۵۸ به ۹۷/۶۸ درصد راندمان حذف فلز سرب از ۱۹/۲۳ به ۹۷/۳۴ درصد، راندمان کادمیوم از صفر به ۳۹ درصد و راندمان مس از ۹۹/۸۳ به ۹۹/۶۴ درصد افزایش یافت.^{۲۱} همچنین داده های حاصل از این تحقیق با نتایج مطالعه کریمی تکانلو و همکاران که به ارزیابی فرآیند جذب سطحی یون های کادمیوم از فاضلاب با نانو ذره آهن مغناطیسی پرداختند مطابقت دارد.^{۲۰}

میزان کادمیوم جذب شده همراه با افزایش زمان به افزایش می یابد. اما بعد از گذشت تقریباً ۶۰ دقیقه، جذب کادمیوم بوسیله نانو اکسید آلومینیوم به آرامی و با سرعت کمتری دنبال می شود. این نتایج نشان می دهد که سرعت جذب یون های کادمیوم توسط نانو اکسید آلومینیوم نسبتاً بالاست و بیشترین جذب در همان زمان های ابتدایی صورت می گیرد. همچنین عدم تغییرات در غلظت ثانویه فلز کادمیوم با گذشت زمان، به دلیل وابستگی شدید مکانیسم جذب یون های کادمیوم موجود در محلول به تعداد مکان های جذب و تعداد یون های موجود در pH بهینه می باشد. در مطالعه ای که توسط بهرامی و همکاران بر روی کارایی حذف کادمیوم از محلول های آبی بوسیله نانو ذرات مغناطیسی انجام شد، زمان بهینه را ۳۰ دقیقه اعلام نمود.^{۱۸} شامحمدی زمان بهینه برای کربن فعال را ۱۲۰ و برای پوسته شلتوک به ۹۰ دقیقه بیان می کند که با مطالعه حاضر مطابقت می کند.^{۱۹}

جهت تعیین مدل های ایزوترمی، داده های حاصل از آزمایشات با مدل خطی ایزوترم های لانگموئر و فروندلیخ تطبیق داده شدند. همان طور که در بخش نتایج آمده است، داده

های مربوط به آزمایشات ایزوترمی، برای نانو اکسید آلومینیوم مطابقت بیشتری با مدل ایزوترمی فروندلیخ $R^2=0/9998$ داشت. ایزوترم های فروندلیخ و لانگموئر برای مدل سازی بسیاری از فرآیندهای جذب سطحی استفاده می شوند. رابطه فروندلیخ برای سطوح غیریکنواخت قابل کاربرد است. با توجه به مقادیر R^2 به دست آمده جذب یون های کادمیوم بر روی سطح نانو اکسید آلومینیوم به صورت هتروژن است. بنابراین می توان نتیجه گرفت که نانو اکسید آلومینیوم دارای انواع مختلفی از مکان های جذب برای یون های فلز کادمیوم موجود در محلول می باشد که وابستگی این مکان های جذب نسبت به کادمیوم متفاوت است. با توجه به این مدل، جذب کادمیوم فقط مختص یک جایگاه خاص از جاذب نیست، بلکه ممکن است از واکنش های سایت های مختلف جاذب باشد. در مطالعه ای که توسط دیانتی تیلکی و همکاران بر روی حذف کادمیوم از محلول های آبی با استفاده از کربن فعال بیولوژیکی (BAC) انجام داده اند، مشخص شد که R^2 برای مدل ایزوترمی فروندلیخ بیشتر از مدل ایزوترمی لانگموئر است. R^2 مدل های ایزوترمی فروندلیخ و لانگموئر در این مطالعه به ترتیب ۰/۸۷۸۴ و ۰/۵۵۲۱ اعلام شد.^{۲۶} نتایج حاصل از مطالعه مقایسه پوسته شلتوک و کربن فعال در حذف کادمیوم با غلظت کم از محیط آبی نشان می دهد که هر دو جاذب از مدل ایزوترمی فروندلیخ پیروی می کنند.^{۱۹}

نتایج حاصل از بررسی سینتیک جذب کادمیوم نشان داد که سینتیک جذب کادمیوم در غلظت ۵ میلی گرم در لیتر برای نانو اکسید آلومینیوم، از مدل سینتیکی درجه دوم $R^2=0/9879$ پیروی کرده است. واکنش های درجه دوم با سرعتی متناسب با توان دوم یک ماده اولیه پیش می روند. در سینتیک درجه دو فرض می شود که دو واکنش اتفاق می افتد. یکی از این واکنش ها سریع اتفاق می افتد و به تعادل می رسد و دیگری به کندی اتفاق می افتد و می تواند برای دوره های زمانی طولانی مدت ادامه یابد.^{۲۱،۲۲} نتایج مطالعه کوا و همکاران با عنوان

نتیجه گیری

نتایج حاصل از آزمایشات نشان می دهد که یون کادمیوم در $\text{pH}=3$ بیشترین جذب را بر روی نانو اکسید آلومینیوم دارد. همچنین با افزایش مقدار جاذب راندمان جذب افزایش یافته و با افزایش غلظت اولیه کادمیوم راندمان جذب کاهش می یابد. بهترین زمان برای جذب کادمیوم ۶۰ دقیقه تعیین شده است. همچنین جذب کادمیوم بوسیله نانو اکسید آلومینیوم از ایزوترم فروندلیخ پیروی می کند. میزان R^2 برای مدل ایزوترمی فروندلیخ برابر با ۰/۹۹۹۸ بدست آمده است. در بررسی های سینتیکی نیز مشخص شده که آزمایشات جذب از سینتیک درجه دو پیروی می کند.

جذب کادمیوم از محیط های آبی با استفاده از نانولوله های کربنی چند جداره اصلاح شده یا امواج میکرو/شیمیایی، نیز از مدل سینتیکی شبه درجه دوم پیروی می کند.^{۲۳} در مطالعه دیگری عابدی و همکاران به بررسی جذب یون فلزی کادمیوم بر روی نانوذرات مغناطیس آهن اصلاح شده با کربن طبیعی پرداختند، جذب یون کادمیوم به وسیله این جاذب از سینتیک درجه دو پیروی می کند که با نتایج این تحقیق را تایید می کنند.^{۲۲} سینتیک حذف کروم با استفاده از نانو ذرات آلومینا، از سینتیک شبه درجه دو تبعیت می کند که R^2 در این مطالعه ۰/۹۹ بیان شده است.^{۲۴}

منابع

- Engates KE, Shipley HJ. Batch studies of nano-iron oxides and heavy metal sorption. Proc Am Soc Eng Edu GSW Conference. 2009.
- Divband L, Behzad M, Borumand Nasab S, Divband S. Investigation of nano particles efficiency prepared from cedar fly ash (zizyphus spinachristi) for lead (pb+2) removal from aqueous solution. Iran J Health Environ 2012; 2: 52-61.
- Khazai SH, Ahmadi Alekui Z, Shahriyari M. Evaluation of concentrations of lead, nickel and cadmium in fish city of Khorramshahr. Jundishapur Sci Med J 2013; 4: 410-8.
- Shokrzadeh M, Rokni MA, Galestin. Evaluation of heavy metals [chromium - Cadmium - Lead] water irrigation and rice production Tarom farms Mazandaran. Mazandaran J Med Sci 2012; 98: 234-42.
- Aghabarati A, Hosseini SM, Esmaili A, Maralian H. The Effect of irrigation with municipal effluent on physico-chemical characteristics of soil, accumulation of nutrient and Cd in olive trees. Environ Sci 2009; 3: 1-10.
- Parvizi Mosaed H, Sobhan Ardakani S, Hamidian AH. Removal of Zn(II) and cr(vi) from aqueous solutions using rice husk. Iran J Natur Res 2012; 3: 315-27.
- Moatar F, Mikhchi KH, Mohamadzadeh A, Karbasi A, Delbari A. Analysis of the results of measurements of heavy metals (Pb, Cd) in the area of air of atomic energy organization. Environ Sci Technol 2012; 3: 30-7.
- Sobhan Ardakani S, Ghasemi M, Riahi Khoram M. Concentration of iron, zinc, copper, cadmium and lead in liver, kidney and muscle of cattle and sheep consumer market distribution in Hamadan in year 1390. J Food Health 2012; 3: 29-39.
- Boparai H, Joseph M, O'Carroll D. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. J Hazard Mater 2011; 186: 458-65.
- Aayati B, Fetros S, Delnavaz M. Nanoparticles evaluate new technologies in environmental engineering. 13th Conference of Civil Engineering students across the country. Shahid Bahonar Kerman university 2007;13: 25-9.
- Hashemi F, Parham H. Removal of heavy metals from wastewater by adsorption. Iran J Chem Eng 2006; 23:45-52.
- Afkhami A, Bagheri H, Madrakian T. Alumina nanoparticles grafted with functional groups as a new adsorbent in efficient removal of formaldehyde from water samples. Desalination 2011; 281: 151-8.
- Yan-hui L, Ze-chao D, Zhao-kun L. Removal of heavy metals from aqueous solution by carbon nanotubes: adsorption equilibrium and kinetics. J Environ Sci 2004; 16(2): 208-11.
- Moussavi G, Mahmoudi M. Removal of azo and anthraquin one reactive Materials dyes from industrial

- wastewaters using MgO nanoparticles. *J Hazard Mater* 2010; 168: 806-12.
15. Zhu J, Cozzolino V, Pigna M, Huang Q, Caporale AG, Violan. Sorption of Cu, Pb and Cr on Na-montmorillonite: Competition and effect of major elements. *Chemosphere* 2001; 84: 484-9.
 16. Dianati Tilaki R, Naseri S, Shariat S M. Determination of Cadmium from Water removal by GAC. *J Mazandaran Univ Med Sci*, 2003;37:12-20.
 17. Ghafourian H, Ahmadi F, Malekian F. Separation of cadmium using multi wall carbon nanotube and powder activated carbon new adsorber GA-2009. *J Mar Res* 2010;9: 77-82.
 18. Bahrani M, Boroomandnasab S, Kashkooli H A, et al. Synthesis of Magnetite Nanoparticles (Fe₃O₄) and its Efficiency in Cadmium Removal from Aqueous Solutions. *J Water Wastewater* 2012; 3: 54-62.
 19. Asadi A, Haibati B, Dehghani M. H, Amini H, Golestanifar H. Application of nano - Al₂O₃ powder in the removal of Cr (VI) from aqueous solutions. *J Ardabil Univ Med Sci* 2011;4: 7-16.
 20. Shamohammadiheydari ZS. Compare and rice shell activated carbon for the removal of cadmium from aqueous solutions with low concentrations. *J Water Wastewater* 2013;6: 1-10.
 21. Samarghandy M.R, Hoseinzadeh E, Taghavi M, et.al. Biosorption of Reactive Black 5 from aqueous solution using Acid-treated biomass from Peel Waste. *Bioresour Technol* 2011;6(4): 4840-55.
 22. Covelo F, Andrade L, Vega A. Heavy metal adsorption by humicumbriols: selectivity sequences and competitive sorption kinetics. *J Coll Interf Sci* 2004;280: 1-8.
 23. Kuo C. Y and H. Y Lin. Adsorption of aqueous cadmium (II) onto modified multi-walled carbon nanotubes following microwave/chemical treatment. *Desalination* 2009;249: 792-6.
 24. Asadi A, Haibati B, Dehghani M. H, Amini H, Golestanifar H. Application of nano - Al₂O₃ powder in the removal of Cr (VI) from aqueous solutions. *J Ardabil Univ Med Sci* 2011;4: 7-16.

Survey Removal Efficiency of Cadmium from Aqueous Solutions Using Commercial Aluminum nano oxide: Kinetic Study of the Equilibrium

Mehdi Ebrahimi¹, Mehrdad Farrokhi^{2*}, Kamran Taghavi¹, Mehdi Shirzad Siboni¹

1. Department of Environmental Health Engineering, Gilan University of Medical Sciences, Rasht, Iran

2. Department of Social Welfare and Rehabilitation Sciences University Health Disaster, Tehran, Iran

*E-mail: mfarokhikb@yahoo.com

Received: 6 March 2015 ; Accepted: 19 May 2015

ABSTRACT

Background: Human activities often diffuse heavy metal to the environment, which bring hazards up for human health when the concentration of these metals reaches high levels. The purpose of this study is evaluation effect of aluminum oxide Nano particles on cadmium removal from aquatic environment.

Methods: This is a fundamental applied study which has been performed in order to investigation cadmium removal by using gamma aluminum nano oxide commercially prepared. In present study effects of pH, nano aluminum oxide concentration, initial concentration of cadmium, and contact time on kinetics and adsorption isotherm of cadmium by gamma Nano aluminum oxide were studied.

Results: The results of experiments showed that cadmium ion had maximum adsorption over nano aluminum oxide on pH=3. Also by increasing adsorbent dose, adsorption efficiency was increased as by addition nano aluminum oxide from 0.5 g up to 4 g, the adsorption efficiency reached to 33%. By increasing cadmium initial concentration from 5 to 10 mg, removal efficiency was decreased from 29% to 25%. However the best time for adsorption was obtained at 60 minutes and the remaining time had no more effect on the removal efficiency. Data related to isotherm test for nano aluminum oxide has more conformity with Freundlich isotherm model ($R^2=0.9998$). The results of cadmium adsorption kinetic showed that nano aluminum oxide has followed second order kinetic model ($R^2=0.9879$).

Conclusion: Nano Gamma-aluminum oxide adsorbent can introduce as an adsorbent for removal of cadmium from aquatic environment.

Keywords: Adsorption, Cadmium, Nano Aluminum Oxide, Al_2O_3