

## بررسی کارایی نانوذرات $Fe_3O_4$ اصلاح شده با پوست پرتقال در حذف یون‌های سرب و

### مس از محیط‌های آبی

نویسندگان: محمد ملکوتیان<sup>۱</sup> عباس خزایی<sup>۲</sup> مهشید لؤلؤیی<sup>۳</sup>

۱. نویسنده مسئول: استاد مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط و گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی

کرمان تلفن: ۰۹۱۳۱۴۰۱۵۳۶ Email: m.malakootian@yahoo.com

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمان

۳. مربی مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط و گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمان

### چکیده

**مقدمه:** ورود فلزات سنگین به منابع آب و زنجیره‌ی غذایی تهدید جدی برای سلامت انسان است. هدف از این تحقیق بررسی کارایی نانوذرات  $Fe_3O_4$  اصلاح شده با پوست پرتقال در حذف یون‌های سرب و مس از محیط‌های آبی است.

**روش بررسی:** پژوهش تجربی و در سال ۱۳۹۱ انجام شد و از نانوذرات  $Fe_3O_4$  که با پوست پرتقال اصلاح گردید بعنوان جاذب استفاده شد. آزمون‌ها تحت فرایند ناپیوسته توسط ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از جاذب با تغییر فاکتورهای مؤثر مانند زمان تماس (۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ و ۲۵۰ دقیقه)، pH (۱۲-۳)، دما (۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰<sup>o</sup>C) و غلظت‌های ۱۰ و ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر از یون‌های سرب و مس انجام گردید. سینتیک جذب و پارامترهای ترمودینامیک مطابق با شرایط تئوری ارزیابی شدند.

**یافته‌ها:** بیشترین ظرفیت جذب یون‌های سرب و مس بر روی جاذب تحت شرایط بهینه (زمان تماس ۴۰ دقیقه، pH برابر ۶، غلظت ۲۰ mg/L و دمای ۵۰<sup>o</sup>C) به ترتیب برابر ۷۰/۰۶ و ۷۱/۲۱ mg/g حاصل شد. جذب یون‌های سرب و مس مطابق با مدل سینتیکی شبه درجه دو بود و به ترتیب با ضرایب همبستگی ۰/۹۱ و ۰/۹۹ با مدل جذب لانگمیر تناسب داشتند. مقادیر مثبت آنتالپی ( $\Delta H^0$ ) طبیعت گرماگیر و مقادیر منفی انرژی آزاد ( $\Delta G^0$ ) خودبه‌خودی بودن فرایند را نشان داد.

**نتیجه‌گیری:** در شرایط مطلوب ۹۸٪ جذب یون‌های سرب و مس بر روی جاذب اتفاق افتاد. نتایج نشان داد که نانوذرات  $Fe_3O_4$  اصلاح شده با پوست پرتقال می‌تواند جاذبی مؤثر برای حذف یون‌های سرب و مس از منابع آبی آلوده باشد.

**واژه‌های کلیدی:** مس، سرب، نانوذرات  $Fe_3O_4$ ، پوست پرتقال، جذب

## طلوع بهداشت

دو ماهنامه علمی پژوهشی

دانشکده بهداشت یزد

سال سیزدهم

شماره: دوم

خرداد و تیر ۱۳۹۳

شماره مسلسل: ۴۴

تاریخ وصول: ۱۳۹۲/۸/۲۵

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۱۰/۹

**مقدمه**

فراوری معادن و صنایعی نظیر پردازش فلزات، رنگ‌سازی و الکترونیک، فلزات سمی مختلفی همانند سرب، کادمیوم، جیوه، روی و مس به محیط وارد می‌کنند. این آلاینده‌ها به دلیل ایجاد آلودگی در منابع آب و نفوذ در زنجیره غذایی برای سلامتی موجودات زنده به ویژه انسان خطرناکند (۱، ۲). از سوی دیگر حضور مواد آلی محلول و جذب شونده نظیر اسید هیومیک در آب در حضور این فلزات باعث تغییرات فیزیکوشیمیایی شده که مخاطرات بهداشتی بیشتری را به دنبال خواهد داشت، از این رو حذف آن‌ها از محیط‌های آبی بااهمیت است (۳، ۴). در سالهای اخیر توسعه مداومی در به کارگیری جاذب‌هایی نظیر کربن فعال، زئولیت، کانیهای رسی، مواد سلولزی، کانیهای معدنی و انواع پلیمرها برای حذف این مواد وجود داشته است (۵). انصاری و همکاران در سال ۲۰۰۲ در ایران فلزات سنگین  $Cd^{2+}$ ،  $Pb^{2+}$  و  $Hg^{2+}$  را به وسیله کربن فعال، از آب حذف نمودند (۶). اسماعیلی و همکاران در سال ۲۰۰۲ در ایران از بنتونیت طبیعی جهت حذف یون‌های مس و نیکل در pH های مختلف محلول استفاده نمودند (۷). Wong و همکاران در سال ۲۰۰۳ در مالزی، جذب یون‌های سرب و مس را توسط خاکستر پوسته شلتوک از پساب صنعتی مورد بررسی قرار دادند (۸). این جاذب‌ها دارای مشکلاتی نظیر محدودیت در نفوذ، کمبود مکانهای فعال سطحی، هزینه بالا، مشکلات جداسازی از فاضلاب و ایجاد مواد زاید ثانویه می‌باشند (۵، ۹). با پیشرفت علم نانو، در مطالعات از نانوجاذب‌هایی همانند نانوذرات آلومینیوم، نانولوله های کربنی و نانوذرات هیدروکسید-

آباتیت برای حذف یون‌های فلزی استفاده شده است (۱۰-۱۲). سمرقندی و همکاران در سال ۲۰۰۷ در ایران برای حذف فلزات سنگین سرب و کادمیوم موجود در محلول‌های آبی از فرایند فتوکاتالیزی- پراکسید هیدروژن استفاده نمودند (۱۲). Huang و Chen در سال ۲۰۰۹ در تایوان عناصر مس و کروم را توسط نانو-ذرات مغناطیسی از محلول‌های آبی جداسازی نمودند (۱۳). دیوبند و همکاران در سال ۲۰۱۲ در ایران از نانوذرات تهیه شده از خاکستر برگ سدر برای حذف یون سرب از محیط‌های آبی استفاده نمودند (۱۴). Shipley و Engates در سال ۲۰۱۱ در آمریکا نشان دادند که نانوذرات اکسیدتیتانیوم، قادر به حذف یون‌های روی، کادمیوم، سرب، نیکل و مس از محیط‌های آبی است (۱۵). در پژوهش حاضر جهت ارتقای کیفیت عملکردی نانو-ترکیبات و اثربخشی در هزینه از نانوذرات  $Fe_3O_4$  به دلیل بالا بودن نسبت سطح به حجم آن، ساخت آسان، بازیافت راحت و نداشتن آلودگی های ثانویه استفاده گردید. همچنین از پوست پرتقال به منظور ارتقای راندمان آن در حذف فلزات سنگین استفاده شد (۱۶). بنابراین کارایی نانوذرات  $Fe_3O_4$  اصلاح شده با پودر پوست پرتقال در حذف یون‌های سرب و مس از محیط‌های آبی تحت شرایط مختلف مورد بررسی قرار گرفت.

**روش بررسی**

پژوهش تجربی است که در بازه زمانی اردیبهشت لغایت اسفند سال ۹۱، در مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان انجام شد. محلول‌های آزمایشگاهی از نمک نترات فلزات مورد بررسی ساخته شدند. pH محلول‌ها با استفاده از اسید نیتریک و هیدرواکسید



غلظت باقیمانده یون‌های فلزی توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد.

جهت بررسی رفتار جاذب از ایزوترم‌های لانگمیر ( $\text{Log}q_e = 1/n \text{Log}C_e + 1/Q_0 + 1/Q_0 \cdot b \cdot C_e$ ) و فروندلیخ ( $1/q_e = 1/Q_0 + 1/Q_0 \cdot b \cdot C_e$ ) استفاده گردید (۱۸، ۱۹). برای ارزیابی سینتیک جذب از مدل شبه درجه اول با رابطه  $\text{Log}(q_e - q) = \text{Log}q_e - (k_1/2.303)t$  و مدل شبه درجه دوم ( $t/q = 1/k_2q_e^2 + t/q_e$ ) استفاده شد (۱۸، ۱۹). آزمایش‌های ترمودینامیکی در دماهای ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ درجه سانتیگراد انجام گرفت. برای محاسبه مقادیر تغییرات انرژی آزاد ( $\Delta G^\circ$ )، آنتالپی ( $\Delta H^\circ$ ) و تغییر انتروپی ( $\Delta S^\circ$ ) برای فرایندهای جذب از روابط  $\Delta G^\circ = -RT \ln b$  و  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$  استفاده شد (۱۸، ۲۰). تمام مواد شیمیایی مورد استفاده به سفارش شرکت سحاب شیمی ایران از شرکت مرک کشور آلمان تهیه شده است.

#### یافته‌ها

نتایج آنالیز تفرق دینامیک نور (DLS= Dynamic Light Scattering)، برای اندازه‌گیری اندازه نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  اصلاح شده با پوست پرتقال در محیط حاوی آب دیونیزه در شکل ۱ نشان داده شده است که طبق آن میانگین اندازه ذرات برابر ۷۳/۴ نانومتر بدست آمد.

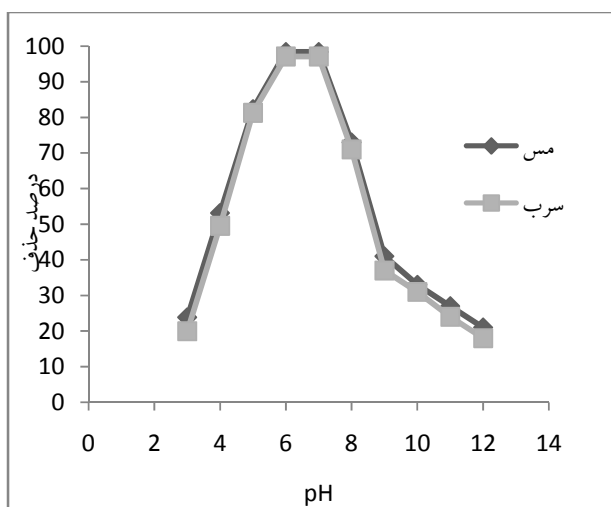
نتایج حاصل از تأثیر pH بر کارایی حذف یون‌ها توسط نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  اصلاح شده با پوست پرتقال در شرایطی که غلظت اولیه یون‌های فلزی (۲۰ mg/L)، مقدار نانوذرات اصلاح شده (۳۰ mg/L)، زمان تماس (۴۰ دقیقه) و دما (۲۰ درجه سانتیگراد)

سدیم ۰/۰۱ مولار تنظیم گردید. جهت اندازه‌گیری غلظت یون‌های مس و سرب به ترتیب در طول موجهای ۳۲۴/۸ و ۲۱۷ نانومتر از دستگاه اسپکترومتر جذب اتمی مدل PU 9100X (ساخت کشور انگلستان) استفاده شد (۱۷). جاذب طبق روش استفاده شده توسط Gupta و Nayak در سال ۲۰۱۲ در هند ساخته شد (۱۸). ابتدا مقدار ۶/۱ گرم کلرید فریک و ۴/۲ گرم سولفات فرو را به ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه و تا ۹۰ درجه سانتیگراد گرم شد. سپس به سرعت و به ترتیب ۱۰ میلی‌لیتر هیدرواکسید آمونیوم ۲۶ درصد و یک گرم پودر پوست پرتقال حل شده در ۲۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شد. با تنظیم pH محلول برابر ۱۰ در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳۰ دقیقه همزده و تا دمای اتاق سرد گردید. رسوب سیاه رنگ نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  اصلاح شده با پودر پوست پرتقال به وسیله فیلتر کردن جمع‌آوری شد. جهت تعیین اندازه نانوذرات از دستگاه Zetasizer Nano Particle مدل ZEN 1600 (ساخت شرکت Malvern کشور انگلستان) استفاده شد.

آزمایش‌های جذب ناپیوسته یون‌های مس و سرب در محلول‌های آبی بر روی مقدار ثابت ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از جاذب تحت شرایط pH از ۳ تا ۱۲، دماهای ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ درجه سانتیگراد، زمان‌های تماس ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ و ۲۵۰ دقیقه و غلظت‌های اولیه ۱۰ و ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر از یون‌های فلزی انجام شد. برای انجام آزمایشات سینتیک جذب، مقدار ۳۰۰ میلی‌گرم از جاذب به ارلن حاوی ۲۰۰ میلی‌لیتر از محلول یون‌های فلزی با غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر اضافه شد، سپس بر روی شیکر با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه برای مدت زمان‌های ۲۰ تا ۲۵۰ دقیقه گذاشته شد. پس از اتمام همزنی و جدا کردن فاز جامد از مایع،



۷۱/۱ درصد حاصل شد. با افزایش مدت زمان تماس تا ۴۰ دقیقه، میزان حذف یون‌های مس و سرب نیز افزایش یافت و به ترتیب برابر ۸۴ و ۸۲ درصد گردید. اما از ۴۰ دقیقه به بعد، با افزایش زمان تماس تغییر محسوسی در جداسازی یون‌های فلزی از محلول مشاهده نشد.

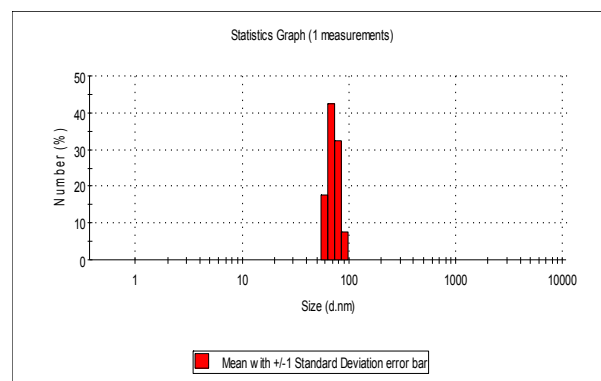


شکل ۲: تأثیر pH در کارایی حذف یون‌های مس و سرب با غلظت اولیه  $20 \text{ mg/L}$ ، زمان ۴۰ دقیقه و دمای  $20^\circ\text{C}$

نتایج بررسی تأثیر غلظت اولیه یون‌های فلزی بر کارایی حذف با ثابت نگه داشتن فاکتورهای مؤثر بر جذب یعنی pH برابر ۶، دمای  $20^\circ\text{C}$  درجه سانتیگراد و زمان تماس ۴۰ دقیقه نشان داد که با افزایش غلظت اولیه یون‌های فلزی مورد مطالعه از ۱۰ به  $20 \text{ mg/L}$  میلی‌گرم بر لیتر بازده حذف یون مس از ۸۷ درصد به ۹۱ درصد و بازده حذف یون سرب از ۸۴ درصد به ۸۹ درصد افزایش یافت.

نتایج بررسی تأثیر دمای واکنش (از  $20^\circ\text{C}$  تا  $50^\circ\text{C}$  درجه سانتیگراد) بر کارایی حذف یون‌های مس و سرب توسط جاذب، تحت شرایط ثابت غلظت  $20 \text{ mg/L}$  میلی‌گرم بر لیتر از یون‌های فلزی و pH برابر ۶

ثابت بود در شکل ۲ نشان داده شده است. تحت شرایط مذکور، در pH برابر ۳ بازده حذف یون‌های مس و سرب به ترتیب ۲۳/۸۵ و ۱۹/۹۵ درصد بدست آمد. با افزایش pH از ۳ تا ۶ بازده حذف هر دو یون فلزی توسط جاذب افزایش یافت به طوری که در pH برابر ۶ بازده حذف یون‌های مس و سرب به ترتیب برابر ۹۸/۴ و ۹۷/۱ درصد یعنی به بیشترین مقدار رسید. سپس در pH برابر ۷ بازده حذف یون‌های فلزی مورد مطالعه ثابت باقی ماند، اما با افزایش pH از ۷ تا ۱۲ روند حذف یون‌ها نزولی شد به طوری که در pH برابر ۱۲ بازده حذف یون‌های مس و سرب به ترتیب به ۲۱ و ۱۸ درصد کاهش یافت.



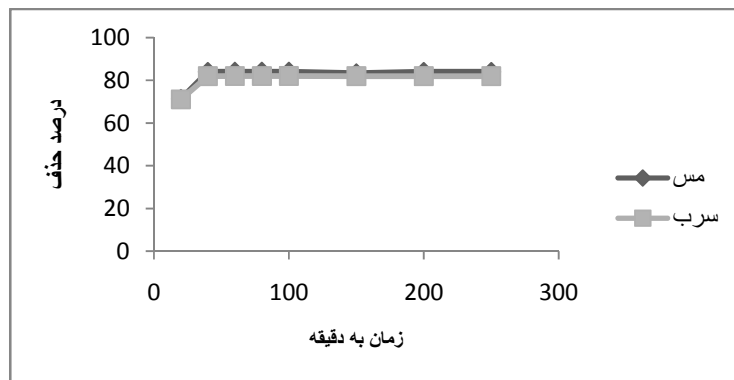
شکل ۱: نمودار DLS برای اندازه‌گیری اندازه نانوذرات  $Fe_3O_4$  اصلاح شده با پوست پرتقال

نتایج حاصل از تأثیر زمان تماس بر کارایی حذف توسط جاذب در شرایطی که غلظت اولیه یون‌های مس و سرب ( $20 \text{ mg/L}$ )، دما ( $20^\circ\text{C}$  درجه سانتیگراد) و pH (برابر ۱۲) باشد در شکل ۳ نشان داده شده است. بر این اساس طی ۲۰ دقیقه ابتدایی زمان تماس، میزان حذف یون‌های مس و سرب توسط جاذب به ترتیب برابر ۷۱/۳ و

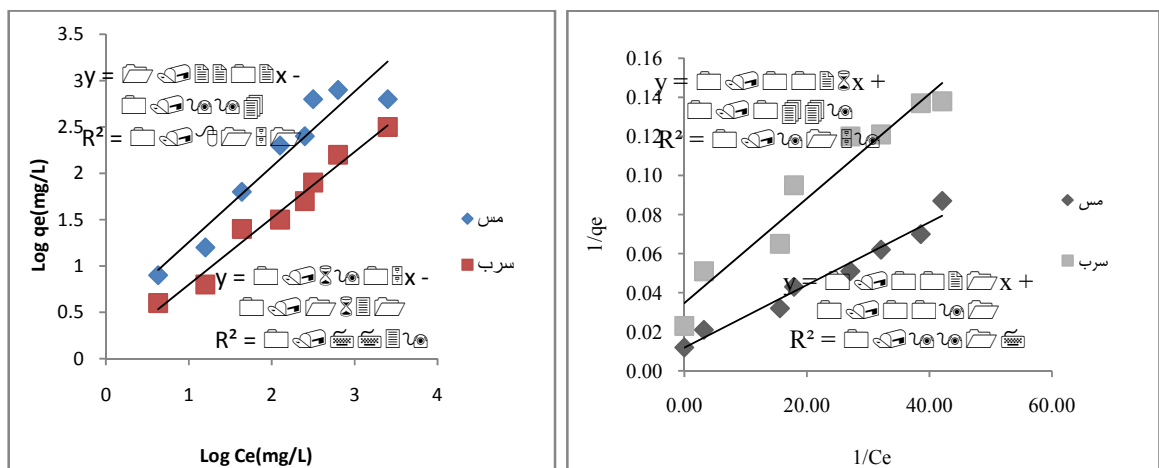


نشان داد که در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد بازده حذف یون‌های مس و سرب توسط جاذب به ترتیب برابر ۸۱ و ۷۹ درصد است. با افزایش دما میزان حذف یون‌های فلزی روند افزایشی داشت به طوری که در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد، بازده حذف یون‌های مس و سرب به ترتیب برابر ۹۸/۷ و ۹۸ درصد شد، و تحت این شرایط بیشترین ظرفیت جذب یون‌های مس و سرب بر روی نانوذرات  $Fe_3O_4$  اصلاح شده با پوست پرتقال به ترتیب مقادیر ۷۱/۲۱ و ۷۰/۰۶ میلی‌گرم بر گرم حاصل شد. منحنی‌های ایزوترم لانگمیر و فروندلیخ در جذب یون‌های مس و سرب توسط نانوذرات  $Fe_3O_4$  اصلاح شده با پوست پرتقال مطابق با شکل ۴ حاصل شد و نتایج محاسبه پارامترهای ایزوترم‌های جذب در جدول ۱ نشان داده شده است.

نشان داد که در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد بازده حذف یون‌های مس و سرب توسط جاذب به ترتیب برابر ۸۱ و ۷۹ درصد است. با افزایش دما میزان حذف یون‌های فلزی روند افزایشی داشت به طوری که در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد، بازده حذف یون‌های مس و سرب به ترتیب برابر ۹۸/۷ و ۹۸ درصد شد، و تحت این شرایط بیشترین ظرفیت جذب یون‌های مس و سرب بر روی نانوذرات



شکل ۳: تأثیر زمان در کارایی حذف یون‌های مس و سرب با غلظت اولیه ۲۰ mg/L، pH برابر ۶ و دمای ۲۰°C



الف: نمودار ایزوترم لانگمیر در جذب یون‌های مس و سرب

ب: نمودار ایزوترم فروندلیخ در جذب یون‌های مس و سرب

شکل ۴: نمودارهای ایزوترم لانگمیر (الف) و فروندلیخ (ب) برای جذب یون‌های مس و سرب توسط جاذب در pH برابر ۶ و دمای ۵۰°C



جدول ۱: پارامترهای ایزوترمی، سینتیکی و ترمودینامیکی جذب یون‌های مس و سرب بر روی نانوذرات  $Fe_3O_4$  اصلاح شده با پوست پرتقال

فلز	پارامترهای ایزوترمی			پارامترهای سینتیکی						پارامترهای ترمودینامیکی		
	لانگمیر			ثابت‌های شبه درجه اول			ثابت‌های شبه درجه دوم			دما		
	$Q_1$ (mg/g)	$b$ (L/g)	$R^2$	$K_1$	$R^2$	$q_e$ تجربی (mg/g)	$K_2$	$R^2$	$q_e$ تئوری (mg/g)	S (kJ/mol/K)	H (kJ/mol)	G (kJ/mol)
مس	۷۱/۲۱	۹/۴۷	۰/۹۹	۱۳/۲	۰/۸۱	۰/۴۲۵	۰/۸۸	۰/۰۵۴	۴۸/۳	۶۶	۰/۸۱	۰/۴۲۵
	۲۰/۰۶	۹/۳۴	۰/۹۱	۱۰/۱۲	۰/۷۷	۰/۶۶	۰/۸۷	۰/۰۷۵	۴۶/۴	۶۵/۵۶	۰/۷۷	۰/۶۶
	۲۰	۳۰	۴۰	۵۰	۰/۹۷	۰/۰۰۶	۷۴/۲	۰/۸۸	۰/۰۵۴	۴۸/۳	۶۶	۰/۸۱
سرب	۷۱/۲۱	۹/۴۷	۰/۹۹	۱۳/۲	۰/۸۱	۰/۴۲۵	۰/۸۸	۰/۰۵۴	۴۸/۳	۶۶	۰/۸۱	۰/۴۲۵
	۲۰/۰۶	۹/۳۴	۰/۹۱	۱۰/۱۲	۰/۷۷	۰/۶۶	۰/۸۷	۰/۰۷۵	۴۶/۴	۶۵/۵۶	۰/۷۷	۰/۶۶
	۲۰	۳۰	۴۰	۵۰	۰/۹۷	۰/۰۰۶	۷۴/۲	۰/۸۸	۰/۰۵۴	۴۸/۳	۶۶	۰/۸۱

### بحث و نتیجه‌گیری

در pH های بالاتر از ۶، به دلیل رسوب فلز مقدار جذب کاهش می‌یابد (۲۳). در تحقیقی دیگر توسط Taty-Costodes و همکاران در سال ۲۰۰۳ در فرانسه، از خاک اره درخت کاج برای جذب سرب استفاده شد. یافته‌ها نشان داد که با افزایش pH، کارایی حذف افزایش می‌یابد و در pH برابر ۵/۵ به بیشترین مقدار می‌رسد (۲۴). در این پژوهش با افزایش زمان تماس، کارایی حذف بیشتر شد و طی مدت زمان ۴۰ دقیقه به بیشترین مقدار رسید، افزایش بیشتر زمان تماس، به دلیل اشباع نمودن جایگاه‌های فعال سطحی قابل دسترس برای جذب یون‌ها بر روی جاذب، تأثیری بر کارایی جذب نداشت. به عبارت دیگر پس از ۴۰ دقیقه با ایجاد تعادل بین فاز جامد و محلول مورد مطالعه، کارایی جذب ثابت باقی ماند. در مطالعه بهرامی و همکاران در سال ۲۰۱۳ در ایران نیز با افزایش زمان تماس میزان جذب یون کادمیوم بر روی نانوذرات مگنتیت افزایش یافت و در مدت زمان ۳۰ دقیقه به بیشترین مقدار خود رسید (۲۵). Ozmen و همکاران در سال ۲۰۱۰ در ترکیه، با بررسی حذف مس از محلول‌های آبی توسط نانوذرات مگنتیت به این نتیجه رسیدند که جذب بسیار سریع بوده

یکی از مهمترین پارامترهای مؤثر بر فرایند جذب، pH می‌باشد و تنظیم آن در محیط‌های آلوده به کاتیون‌های فلزی از اهمیت به سزایی برخوردار است (۲۱). در این پژوهش با افزایش مقدار pH از ۳ به ۶ کارایی حذف افزایش یافت. این افزایش بازده حذف در محدوده pH اسیدی به این دلیل است که در pH های پایین در حدود ۳، رقابت شدیدی بین یون‌های  $H^+$  و یون‌های فلزی برای قرار گرفتن در جایگاه‌های جاذب وجود دارد و با اشغال محل‌های فعال جذب در سطح جاذب توسط یون‌های  $H^+$  کارایی حذف یون فلزی کم می‌شود، اما با افزایش بیشتر pH تا محدوده خنثی به دلیل بیشتر شدن تعداد کاتیون‌های فلزی در محلول، کارایی حذف یون‌های فلزی افزایش می‌یابد (۲۲). در pH های بالاتر از ۷ به دلیل تشکیل هیدروکسید فلز و رسوب یون‌های فلزی، کارایی حذف کاهش یافت. نتایج مشابه این تحقیق در مطالعه حسینی و همکاران در سال ۲۰۱۲ در ایران بدست آمده است. آن‌ها در حذف مس توسط پسماند چای اصلاح شده با نانوذرات مگنتیت نشان دادند که با افزایش pH از ۲ به ۵، کارایی حذف افزایش و



Yong-Mei و همکاران در سال ۲۰۱۰ در چین، بیشترین ظرفیت جذب یون مس از محلول‌های آبی توسط نانوذرات مغناطیسی در pH برابر ۶ و دمای ۲۹۸ درجه کلوین برابر ۲۵/۷۷ میلی گرم بر گرم بدست آوردند و نشان دادند که فرایند جذب از مدل لانگمیر تبعیت می‌کند (۲۹). داده‌های سینتیکی با مدل شبه درجه دوم همخوانی داشت. در این مطالعه مقادیر مثبت تغییرات گرمای جذب ( $\Delta H^0$ )، طبیعت گرماگیر فرایند جذب را ثابت کرد و مقادیر منفی تغییرات انرژی آزاد ( $\Delta G^0$ ) دلالت بر انجام خودبه خودی فرایند جذب می‌باشد و کاهش تغییرات انرژی آزاد ( $\Delta G^0$ ) با افزایش دما، به معنی جذب مؤثرتر یون‌های فلزی در دمای بالاتر است. بنا بر نتایج مطالعه مدایی و صالحی در سال ۲۰۰۹ در ایران، مقادیر منفی تغییرات انرژی آزاد ( $\Delta G^0$ ) برای فرایند جذب کاتیونهای فلزی توسط غشاء نانوفیلتراسیون بیانگر این است که فرایند جذب منجر به کاهش انرژی گیبس می‌شود و در نتیجه خود به خودی بودن جذب کاتیونها امکان‌پذیر می‌باشد (۳۰).

طبق نتایج بدست آمده پارامترهای محیطی (pH، غلظت اولیه یون-های فلزی، زمان و دما) به خصوص pH، از عوامل محدود کننده بودند و تحت شرایط بهینه بازدهی حذف یون‌های مس و سرب توسط نانوذرات  $Fe_3O_4$  اصلاح شده با پوست پرتقال ۹۸ درصد حاصل شد. بنابراین می‌توان پیشنهاد کرد که با بهینه‌سازی فاکتورهای مؤثر بر جذب، نانوذرات  $Fe_3O_4$  اصلاح شده با پوست پرتقال یک جاذب مناسب برای حذف یون‌های مس و سرب از محیط‌های آبی آلوده است.

و در نتیجه تعادل در عرض چند دقیقه صورت می‌گیرد. آن‌ها دلیل کوتاه بودن زمان رسیدن به تعادل را عدم مقاومت جاذب در برابر انتشار داخلی دانسته‌اند (۲۶). در این مطالعه با افزایش غلظت‌های اولیه یون‌های مس و سرب از ۱۰ به ۲۰ میلی گرم بر لیتر میزان جذب آن‌ها توسط نانوذرات  $Fe_3O_4$  اصلاح شده با پوست پرتقال افزایش یافت، این موضوع به دلیل احتمال برخورد بیشتر یون‌های فلزی در غلظت‌های بالاتر با جایگاه‌های فعال جاذب می‌باشد. در تحقیق مشابه توسط Banerjee و Chen در سال ۲۰۰۷ در تایوان، با افزایش غلظت اولیه یون مس کارایی جذب بر روی نانوجاذب مغناطیسی اصلاح شده با صمغ عربی افزایش یافته است (۲۷). نتایج بررسی اثر دما در این تحقیق نشان داد که با افزایش دما از ۲۰ به ۵۰ درجه سانتیگراد میزان جذب نیز افزایش می‌یابد. Wang و Chen در سال ۲۰۰۶ در چین نشان دادند که میزان جذب یون نیکل توسط نانولوله‌های کربنی با افزایش دما افزایش می‌یابد. افزایش دما با شکستن پوشش هیدراته یون‌های فلزی و نیز حلالیت بیشتر آن‌ها در محلول، منجر به افزایش کارایی جذب می‌شود (۲۸).

طبق نتایج بدست آمده مدل ایزوترمی لانگمیر در مقایسه با مدل ایزوترمی فروندلیخ بیشترین همبستگی را با مقادیر تجربی دارد. ظرفیت جذب بالای نانوذرات  $Fe_3O_4$  اصلاح شده با پوست پرتقال جهت جذب یون‌های مس و سرب، با مساحت سطحی زیاد نانو-ذرات و همچنین تعداد زیاد گروه‌های عامل هیدروکسیلی موجود در سطح پوست پرتقال برای ایجاد اتصال با یون‌های فلزی مرتبط است.



## تشکر و قدردانی

این پژوهش حاصل بخشی از پایان‌نامه دانشجویی در مقطع کارشناسی‌ارشد مهندسی بهداشت محیط می باشد که در قالب طرح‌های مصوب مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان و با حمایت مالی معاونت تحقیقات و فن-آوری این دانشگاه انجام شده است، بدینوسیله از دست‌اندرکاران سپاسگزاری می‌نماید.

## References

- 1- Gupta VK, Ali I. Removal of lead and chromium from wastewater using Bagasse fly ash – a sugar industry waste. *J Colloid and Interface Science* 2004; 271: 321–8.
- 2- Yang SB, Hu J, Chen CL, et al. Mutual effect of pb (II) and Humic acid adsorption on to Multiwalled carbon Nanotubes /poly (Acrylamide) composites from aqueous solution. *J Environ Sci Tech* 2011; 45: 3621–7.
- 3- Gupta VK, Carrott PJM, Ribeirocarrott MML. Low cost adsorbents: Growing approach to wastewater treatment. *J Environ Sci and Tech* 2009; 39: 783–842.
- 4- Ali I, Gupta VK. Advances in water treatment by adsorption technology. *J Nat Protoc* 2007; 1: 2661–7.
- 5- Sevgi K. Adsorption of Cd (II), Cr (III) and Mn (II) on natural Sepiolite. *Desalination* 2009; 244: 24-30.
- 6- Ansari khalkhali R, Roksana R. Survey productivity efficacy of active carbon with chemical various materials on the heavy metals absorbent from aqueous solutions. *Journal of Environment Science and Technology* 2002; 14: 57-71.[Persian]
- 7- Esmaili A, Nasserli S, Mahvi AH, et al. Removal of copper and nickel from aqueous solutions by natural bentonite. *Scientific Journal of Rafsanjan university of medical sciences* 2003; 2(1): 22-30.[Persian]
- 8- Wong KK, Lee CK, Low KS, et al. Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solution. *Chemospher* 2003; 50(1): 23- 8.
- 9- Srivastava V, Weng CH, Singh VK, et al. Adsorption of nickel ions from aqueous solutions by Nano alumina: kinetic, mass transfer, and equilibrium studies. *J Chem Eng* 2011; 56: 1414– 22.
- 10- Gupta VK, Agarwal S, Saleh TA. Synthesis and characterization of alumina-coated carbon nanotubes and their application for lead removal. *J Hazard Mater* 2011; 185: 17–23.
- 11- Feng Y, Gong JL, Zeng GM, et al. Adsorption of Cd (II) and Zn (II) from aqueous solutions using magnetic hydroxyapatite Nano particles as adsorbents. *J Chem Eng* 2010; 162: 487–94.





- 12- Samarghandi MR, Nouri J, Mesdaghinia AR, et al. Efficiency removal of phenol, lead and cadmium by means of UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. *J Environ Sci Tech* 2007; 4(1): 19-25.
- 13- Huang SH, Chen DH. Rapid removal of heavy metal cations and anions from aqueous solutions by an amino-functionalized magnetic Nano-adsorbent. *J Hazard Mater* 2009; 163: 174– 9.
- 14- Divband L, Behzad M, Boroomand Nasab S, et al. Investigation of Nano Particles efficiency prepared from Cedar Fly Ash (*Zizyphus Spinachristi*) for Lead (Pb+2) Removal from Aqueous Solution. *Iranian Journal of Health and Environment* 2012; 5(1): 51-62. [Persian]
- 15- Engates KE, Shipley HJ. Adsorption of Pb, Cd, Cu, Zn, and Ni to titanium dioxide nanoparticles: effect of particle size, solid concentration, and exhaustion. *Environ Sci Res* 2011; 18: 386-95.
- 16- Liu JF, Zhao ZS, Jiang GB. Coating Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles with humic acid for high efficient removal of heavy metals in water. *J Environ Sci Tech* 2008; 42: 6949–54.
- 17- Lenore S, Clesceri WEF, Chair Arnold E, et al. AWWA, Standard methods for the examination of water and wastewater. 20<sup>th</sup> Edition 1998.
- 18- Gupta VK, Nayak A. Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nano particles. *J Chem Eng* 2012; 180: 81–90.
- 19- Bamgbose JT, Adewuyi S, Bamgbose O, Adetoye AA. Adsorption kinetics of cadmium and lead by chitosan. *J Biotechnol* 2010; 9: 2560–5.
- 20- Sheela T, Nayaka YA. Kinetics and thermodynamics of cadmium and lead ions adsorption on NiO nano particles. *J Chem Eng* 2012; 15:123–31.
- 21- Afkhami A, Saber-Tehrani M, Bagheri H. Simultaneous removal of heavy metal ions in wastewater samples using Nano alumina modified with 2,4-dinitrophenylhydrazine. *J Hazard Mater* 2010; 181: 836–44.
- 22- Mehrasbi MR, Farahmand kia Z. Heavy metal removal from aqueous solution by adsorption on modified banana shell. *Iranian Journal of Health and Environment* 2008; 1(1): 57-66. [Persian]
- 23- Hosseini SM, Firouzi AF, Babaei AA, et al. Removal of Cu(II) from Aqueous Solution by Modified Tea Waste with Magnetic Nano particles. *J water and wastewater* 2012; 4: 112-9. [Persian]
- 24- Taty-Costodes VC, Fauduet H, Porte C, et al. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto sawdust of *Pinus Sylvestris*. *J Hazard Mater* 2003; 105: 121-42.



- 25- Bahrami M, Boroomandnasab S, Kashkooli HA, et al. Synthesis of Magnetite Nano particles ( $Fe_3O_4$ ) and its Efficiency in Cadmium Removal from Aqueous Solutions. J water and wastewater 2013; 3: 54-62. [Persian]
- 26- Ozmen M, Can K, Arslan G, et al. Adsorption of Cu (II) from aqueous solution by using modified  $Fe_3O_4$  magnetic Nano particles. Desalination 2010; 254: 162-9.
- 27- Banerjee SS, Chen DH. Fast removal of copper ions by gum arabic modified magnetic Nano-adsorbent. J Hazard Mater 2007; 147; 792– 9.
- 28- Chen CL, Wang XK. Adsorption of Ni (II) from aqueous solution using oxidized multiwall carbon nanotubes. J Chem Eng 2006; 45: 9144– 9.
- 29- Yong-Mei H, Chen M, Zhong-Bo H. Effective removal of Cu (II) ions from aqueous solution by amino-functionalized magnetic Nanoparticles. J Hazard Mater 2010; 184: 392- 9.
- 30- Madaeni SS, Salehi E. Adsorption of Cations on nanofiltration membrane: Separation mechanism, isotherm confirmation and thermodynamic analysis. J Chem Eng 2009; 150(1): 114-21.



## Investigation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Modified with Orange Peel Efficiency in Removal of Lead and Copper ions from Aqueous Environments

Malakootian M(Ph.D)<sup>1</sup> Khazaei A(M.Sc)<sup>2</sup> Loei M(M.Sc)<sup>3</sup>

1. Corresponding Author: Professor, Environmental Health Engineering Research Center and Department of Environmental Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran.
2. M.Sc student in Environmental Health Engineering, Department of Environmental Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran.
3. Instructor, Environmental Health Engineering Research Center, Department of Environmental Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

### Abstract

**Introduction:** Heavy metals with their entry into the food chain and water resources are considered as a serious threat to human health. This study aimed to survey Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles modified with orange peel efficiency in removal of lead and copper ions from aqueous environments.

**Methods:** This experimental research was implemented during the year 2012 and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles were used as adsorbent which were modified with orange peel. Experiments were implemented under batch process by adsorbent (300 mg/L) with changing effective factors such as contact time (20, 40, 60, 80, 100, 150, 200, 250 minutes), pH (3-12), temperature (20, 30, 40, 50 °C) and concentration of lead and copper ions (10, 20 mg/L). Kinetic adsorption and thermodynamic parameters were investigated according to the conditions of the theory.

**Results:** The maximum adsorption capacity of lead and copper ions on the adsorbent under optimum condition (contact time = 40 min, pH = 6 and temperature = 50 °C) was obtained which turned out to be 70.06 and 71.21 mg/g respectively. Adsorption of lead and copper ions was according to pseudo-second-order kinetics and with relation to coefficients equal to 0.91 and 0.99 respectively and being fit with Langmuir adsorption model. Positive values of enthalpy ( $\Delta H^\circ$ ) indicated the endothermic nature of the process and negative values of free energy ( $\Delta G^\circ$ ) thus indicating the spontaneity of the process.

**Conclusion:** Adsorption of lead and copper ions on the adsorbent under optimum condition turned out to be 98%. The results showed that Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles modified with orange peel can be an effective adsorbent for the removal of lead and copper ions from contaminated water resources.

**Keywords:** Copper, Lead, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles, Orange Peel, Adsorption

