

علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره بیست و یکم، شماره هشت، آبان ماه ۹۸

## بررسی کارایی سنتز پودر کربن فعال مغناطیسی شده با نانو ذرات $Fe_3O_4$ جهت حذف فلز کادمیوم از محلول های آبی با روش پاسخ-سطح مدل باکس بنکن

خوشناز پاینده<sup>۱\*</sup>

[Payandeh426@gmail.com](mailto:Payandeh426@gmail.com)

صادق قاسمی<sup>۲</sup>

تاریخ پذیرش: ۹۵/۹/۳

تاریخ دریافت: ۹۵/۷/۸

### چکیده

**زمینه و هدف:** روش جداسازی مغناطیسی به دلیل هزینه کم، سادگی و سرعت بالای جداسازی و همچنین راندمان بالا به طور گسترده ای در حذف آلاینده ها و رفع معضلات پیرامون محیط زیست استفاده شده است. هدف از این مطالعه سنتز کربن فعال مغناطیسی شده با نانو ذرات اکسید آهن مغناطیسی  $Fe_3O_4$  جهت حذف فلز سمی کادمیوم از محیط های آبی می باشد.

**روش بررسی:** جاذب مغناطیسی با استفاده از روش هم ترسیبی آماده شد و مشخصات فیزیکی و ساختاری جاذب سنتز شده با تکنیک های XRD، TEM و SEM مورد آنالیز قرار گرفت. برای بهینه سازی متغیرها، آزمایش ها با روش پاسخ - سطح با کاربرد مدل باکس بنکن توسط نرم افزار Minitab 17 طراحی شدند. متغیرهای (۵-۹) pH، دما (۲۵-۴۵ درجه سانتی گراد) و مقدار جاذب (۲-۵/۰ گرم) بررسی شدند و تعداد ۱۵ آزمایش طراحی شد.

**یافته ها:** شرایط بهینه بدست آمده جهت حذف کادمیوم با سنتز کربن فعال مغناطیسی شده با نانو ذرات  $Fe_3O_4$ ، pH=7، دمای ۴۵ درجه سانتی گراد و مقدار ۲ گرم جاذب بود.

**بحث و نتیجه گیری:** مطالعه حاضر نشان داد که کربن فعال مغناطیسی پتانسیل بالایی جهت حذف آلاینده کادمیوم دارد. لذا انتظار می رود که مغناطیسی کردن پودر کربن فعال با حفظ خصوصیات فیزیکی و سطحی آن یک روش مناسب برای رفع مشکلات وابسته به آن به ویژه جداسازی و فیلتراسیون باشد.

**واژه های کلیدی:** حذف آلاینده، کربن فعال مغناطیسی شده، فلز سنگین.

۱- استادیار گروه خاک شناسی، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران \* (مسوول مکاتبات).

۲- باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

## **Efficiency of Combination Powder Activated Carbon Magnetized by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles for Removal of Cadmium from Aqueous Solutions with the Response Surface Methodology (RSM) Box – Behnken design (BBD)**

**Khoshnaz payandeh**<sup>1\*</sup>

[Payandeh426@gmail.com](mailto:Payandeh426@gmail.com)

**Sadegh Ghasemi**<sup>2</sup>

Admission Date: November 23, 2016

Date Received: September 29, 2016

### **Abstract**

**Background and Objective:** Due to its low cost, simplicity and speed of separation and high efficiency, the magnetic separation method widely used to remove contaminants and to solve the problems of the environment. The aim of this study was synthesis of magnetic activated carbon by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and investigating its efficiency in adsorption of Cadmium from aqueous solutions.

**Method:** Magnetic adsorbent prepared by the method of sequestration and physical characteristics and structure of synthesized adsorbent were determined by XRD, SEM and TEM. To remove the Cadmium from aqueous solutions, the Box-behnken design (BBD) of response surface methodology (RSM) was employed for optimizing all parameters affecting the adsorption process. The studied parameters were pH (5-9), temperature (25-45 °C) and the amount of adsorbent (0.5-2 g). 15 experimental runs were calculated by using BBD.

**Findings:** The optimal condition for removal Cadmium by synthesis of magnetic activated carbon by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles were pH=7, 45°C temperature and the 2 g of adsorbent.

**Discussion and conclusion:** The study showed that magnetic activated carbon has a high potential for removing cadmium. Therefore, it is believed that magnetized active carbon by keeping its physical and surface properties could be a suitable method to solve some related problems including separation and filtration.

**Key words:** Removal of pollutant, magnetic activated carbon, Heavy metal.

---

1- Assistant Professor Department of Soil Science, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran  
\*(Corresponding Author)

2- Young Researchers and Elite Club, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran

## مقدمه

توسعه واحد های صنعتی جهان در طول سال های گذشته موجب ورود مقادیر زیادی از فلزات سنگین به محیط زیست شده است، که به دنبال آن مشکلات زیادی برای موجودات زنده به ویژه آبزیان به وجود آمده است (۱). کادمیوم که کاربردهای متفاوتی در صنایع دارند در غلظت های کم، سمی و برای موجودات خطرناک می باشد (۲). امروزه یکی از مهم ترین مسایل محیط زیستی، تصفیه فاضلاب های صنعتی است که شامل فلزات سنگین نظیر کادمیوم، سرب، کروم، مس، آهن، روی، آرسنیک، منگنز و جیوه می باشد (۳، ۴). که این آلاینده ها در فاضلاب صنایع آبکاری، چرم سازی، دباغی، ریخته گری، عکاسی، الکترونیک، کاغذ سازی، معدن، پلاستیک، تولید کود و مواد شیمیایی وجود دارند (۵). کادمیوم فلزی تراژون و سرطان-زا و همچنین بازدارنده فعالیت آنزیم ها از طریق مداخله در گروه های SH آنزیم ها می باشد. از طرفی به دلیل تشابه با روی جانشین آن در ساختار متالوآنزیم ها شده و فعالیت آن ها را مختل می کنند (۶). روش های زیادی برای جداسازی یون-های فلزات سنگین از پساب وجود دارد که می توان به جداسازی شیمیایی، فیلتراسیون، جداسازی غشایی، تصفیه الکتروشیمیایی، جذب و تبادل یونی اشاره نمود (۷). از میان این روش ها در سال های اخیر روش جذب به دلیل این که روشی ساده، کم هزینه و موثر برای برای حذف یون های فلزات سنگین است، مورد توجه پژوهشگران آب و خاک قرار گرفته است (۸، ۹). در میان جاذب های مورد استفاده در این فرآیند، کربن فعال با توجه به کارایی و کاربرد آسان از پرکاربردترین روش ها معرفی شده است (۱۰). محققان زیادی از کربن فعال در جذب فلزات سنگین از محیط های آبی استفاده نموده اند (۱۱، ۱۳). اما مشکل اصلی در زمینه استفاده از کربن فعال پودری یا جاذب هایی با سایز نانو و یا نانو ذرات جداسازی آن ها از محلول به دلیل کوچک بودن اندازه ذرات است، بنابراین پراکندگی و تولید آلودگی ثانویه از مشکلات اساسی این سیستم ها است. لذا مغناطیسی نمودن این جاذب ها می تواند راهکار مناسب در جهت رفع بسیاری از این مشکلات باشد (۱۴). اخیرا روش

جداسازی مغناطیسی به دلیل هزینه کم، سادگی و سرعت مطلوب و همچنین راندمان بالا به طور گسترده ای استفاده شده است (۱۵، ۱۶). جیانگ و همکاران در سال ۲۰۱۳ و اکبری زاده و همکاران در سال ۲۰۱۴ در حذف آلاینده ها از محیط های آبی، از روش مغناطیسی به منظور جداسازی جاذب از فاز مایع استفاده کردند (۱۷، ۱۸).

لازمه جداسازی مغناطیسی جاذب ها سنتز و یا ترکیب آن ها با نانو ذرات اکسید های فلزی است، از جمله آن ها  $Fe_3O_4$  MNPs هستند که همراه با آلاینده هدف توسط یک آهنربا جذب و نهایتا از محیط های آبی جداسازی می شوند. روش هم ترسیبی یک روش ساده و متداول در سنتز نانو ذرات اکسید آهن از محلول های نمک  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  آب دار (نیترات آهن و کلراید آهن) است که در آن  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  به صورت هم زمان رسوب می کنند. همچنین در یک فرآیند، مطالعه ای همه پارامترها به طور جداگانه خسته کننده، وقت گیر و هزینه بر است. بنابراین، بهینه سازی پارامترها با استفاده از طراحی یک مدل آزمایشگاهی می تواند مشکلات ذکر شده را کاهش دهد. روش های طراحی آزمایش به عنوان یک ابزار مهم در علم مهندسی برای بهبود عملکرد یک فرآیند محسوب می شوند (۱۹).

با توجه به موارد ذکر شده هدف از این تحقیق رسیدن به روشی کارآمد جهت حذف فلز کادمیوم از محلول های آبی است. در همین راستا در نظر است با استفاده مغناطیسی کردن کربن فعال پودری با نانو ذرات  $Fe_3O_4$  برای تهیه جاذب  $Fe_3O_4$  MNPs-AC. حذف کادمیوم با کاربرد روش پاسخ-سطح مدل باکس بنکن از محلول های آبی سنتتیک مورد امکان سنجی و بررسی قرار گیرد.

## مواد و روش ها

سنتز نانو ذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$ 

مواد شیمیایی مورد نیاز برای سنتز جاذب مغناطیسی، شامل نیترات آهن  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ، کربن فعال پودری (PAC) و اسید نیتریک (65%  $HNO_3$ ) می باشد که از شرکت مرک آلمان تهیه گردیدند. نانو ذرات مگنیت  $Fe_3O_4$  به روش هم

میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل (PHILIPS, CM,120) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل (PHILIPS, XL-30) استفاده گردید.

### طراحی آزمایش به روش باکس-بنکن جهت بهینه‌سازی عوامل موثر بر حذف کادمیوم

در این تحقیق به منظور بررسی تأثیر عوامل موثر بر فرایند حذف کادمیوم با استفاده از سنتز پودر کربن فعال با نانو ذرات اکسید آهن مغناطیسی و بهینه نمودن ۳ پارامتر pH، دما و مقدار جاذب، آزمایش‌ها با استفاده از روش پاسخ-سطح و در قالب طرح باکس-بنکن طراحی شدند. به همین منظور با استفاده از نرم‌افزار Minitab 17 از یک طراحی ۳ متغیره در ۳ سطح با ۳ نقطه مرکزی استفاده گردید و تعداد ۱۵ آزمایش طراحی و انجام گردید. سطوح پارامترهای مستقل همراه با مقادیر آن‌ها در جدول ۱ آمده است (۲۲).

روش باکس-بنکن یک طراحی تجربی براساس یک مدل سه سطحی است که توسط جورج باکس و دونالد بنکن در سال ۱۹۶۰ مطرح شد. در این مدل هر فاکتور سه سطح متفاوت دارد، به عبارت دیگر تمام نقاط آزمایش در محدوده‌ای از پیش تعیین شده قرار دارند. در این روش نسبت به طراحی مرکب مرکزی تعداد آزمایش کم‌تری نیاز است (۲۳، ۲۴).

در این مدل برای نشان دادن ارتباط میان متغیرهای مستقل و پاسخ سیستم یک معادله درجه دوم به صورت زیر تعریف شده است:

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{23}x_2x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 \quad (1)$$

خطی پارامترها  $b_{11}$ ،  $b_{22}$  و  $b_{33}$  ضرایب پارامتر درجه دو،  $b_{12}$ ،  $b_{13}$  و  $b_{23}$  ضرایب تقابلی پارامترها و  $b_0$  ثابت مدل است. با استفاده از نرم افزار Minitab 17 و مدل باکس بنکن مقادیر بهینه هر یک از متغیرهای pH، دما و مقدار جاذب بدست آمد.

ترسیبی و با استفاده از روش ارایه شده توسط Liu و همکاران (۲۰) اما با اندکی تغییرات سنتز و روی پودر کربن فعال نشانده شدند. روش هم ترسیبی در مقایسه با روش های دیگر سنتز نانو ذرات مغناطیسی نظیر میکروامودوسیون و تجزیه حرارتی، ساده و متداول تر است و در آن از محلول های نمک  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  آب دار (نیترات و کلراید آهن) استفاده می شود. در این روش مقدار ۰/۵ گرم از پودر کربن فعال در ۲۰ میلی لیتر اسید نیتریک ۶۵ درصد افزوده شده و به منظور هموزن سازی محلول به مدت ۳ ساعت در داخل دستگاه حمام التراسونیک تحت دمای ۸۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد. سپس نمونه فیلتر شد و پودر حاصله به ۲۰۰ میلی لیتر محلول نیترات آهن  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  g/L ۰/۴ اضافه گردید و پس از هموزن سازی مجدد توسط حمام التراسونیک به کمک دستگاه سانتریفیوژ صاف شد. در مرحله بعد نمونه در داخل کوره الکتریکی تحت گاز نیتروژن طی مدت ۳ ساعت و دمای ۷۵۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد. در نهایت جاذب سنتز شده قبل از استفاده چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد و در مجاورت آهنربای خارجی جداسازی گردید و سپس در دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد خشک و آماده استفاده گردید (۲۱).

### بررسی خصوصیات جاذب سنتز شده

به منظور شناسایی فاز و تعیین ساختار جاذب سنتز شده و همچنین بررسی ریخت شناسی و مورفولوژی آن، به ترتیب از دستگاه پراش نگار اشعه ایکس (XRD) مدل (D6792)،

که در این معادله Y پاسخ سیستم (درصد حذف آلاینده از آب)،  $X_1$ ،  $X_2$  و  $X_3$  متغیرهای مستقل،  $X_1^2$ ،  $X_2^2$  و  $X_3^2$  توان دوم هر متغیر (تأثیر هر متغیر نسبت به خودش)،  $X_1X_2$ ،  $X_1X_3$  و  $X_2X_3$  اثر تقابلی پارامترها،  $b_1$ ،  $b_2$  و  $b_3$  ضرایب

### جدول ۱ - سطوح و مقادیر متغیرهای مستقل

Table 1. Levels and values of the independent variables

متغیر های مستقل	نماد	سطح پایین (-۱)	سطح متوسط (۰)	سطح بالا (۱)
pH	X1	۵	۷	۹
دما (°C)	X2	۲۵	۳۵	۴۵
مقدار جاذب (gr)	X3	۰/۵	۱/۲۵	۲

سه بار تکرار گردید و میانگین داده‌ها بدست آمده از اندازه‌گیری مورد استفاده قرار گرفت.

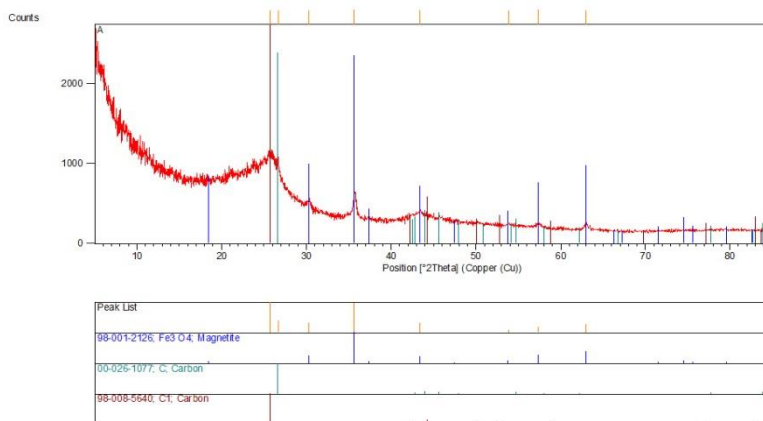
### نتایج و بحث

#### بررسی خلوص و ترکیب نمونه پودری سنتز کربن فعال با

#### نانو ذرات اکسید آهن مغناطیسی

شکل (۱) آنالیز XRD را برای جاذب سنتز شده با استفاده از پرتو Cu در محدوده زاویه ای  $2\theta = 5-85^\circ$  را نشان می‌دهد که در پیک های مشاهده شده در زوایای  $18/41^\circ$ ،  $30/28^\circ$ ،  $35/67^\circ$ ،  $37/32^\circ$ ،  $43/36^\circ$ ،  $47/48^\circ$ ،  $53/80^\circ$ ،  $57/36^\circ$ ،  $62/99^\circ$ ،  $66/24^\circ$ ،  $67/30^\circ$ ،  $71/48^\circ$ ،  $74/55^\circ$ ،  $75/56^\circ$ ،  $79/56^\circ$ ،  $82/53^\circ$ ،  $87/44^\circ$  حضور کریستال های مکعبی  $Fe_3O_4$  تایید گردید و حداکثر پیک مربوط زاویه  $35/67^\circ$  با خلوص  $100\%$  می باشد.

آزمایشات حذف کادمیوم از محلول های آبی با استفاده از سنتز پودر کربن فعال با نانو ذرات اکسید آهن مغناطیسی از نمک نترات کادمیوم ساخت شرکت مرک آلمان برای تهیه محلول‌ها استفاده گردید. بدین منظور ابتدا محلول های ۱ لیتری از کادمیوم با غلظت ۲۰ میلی گرم در لیتر با آب دیونیزه تهیه گردید و pH محلول‌ها بوسیله هیدروکلریک اسید یا سود بر روی مقدار مورد نظر (۵، ۷ یا ۹) با استفاده از دستگاه pH متر تنظیم گردید. سپس مقدار مورد نظر نیاز از جاذب ( $0/5$ ،  $1/25$ ، ۲ گرم) با ترازوی دیجیتال وزن و به محلول اضافه گردید. دستگاه هیتر درون محفظه پیش بینی شده را روشن نموده و پس از تنظیم دما ( $25$ ،  $35$  یا  $45$  درجه سانتی‌گراد)، محلول‌ها به مدت ۱۵ دقیقه بوسیله میکسر به هم زده شدند و در پایان نمونه‌ها را در مجاورت ۲ عدد آهن ربای  $1/2$  تسلا قرار داده تا ذرات سنتز شده کربن با نانو ذرات اکسید آهن مغناطیسی از نمونه کاملاً جدا گردد، سپس محلول صاف شده را جمع‌آوری و غلظت باقی‌مانده آلاینده (کادمیوم) توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. لازم به ذکر است که تمامی آزمایش‌ها حداقل



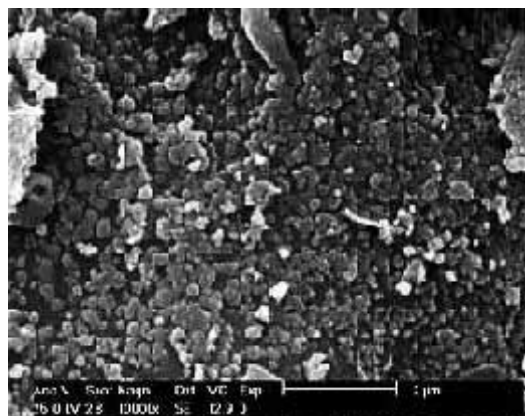
شکل ۱- الگوی پراش نگاشت پرتو ایکس مربوط به نمونه پودری سنتز کربن فعال با نانو ذرات اکسید آهن مغناطیسی

$Fe_3O_4$  با استفاده از دستگاه XRD با تابش Cu، جریان  $40\text{ mA}$  و ولتاژ  $40\text{ kV}$

Figure 1. X-ray diffraction pattern of the sample synthesis of magnetic activated carbon by  $Fe_3O_4$  nanoparticles by using XRD with Radiation Cu, current 40 mA and voltage 40 kV

شکل مذکور تخلخل و خلل و فرج های موجود در سطح کربن فعال مغناطیسی را با اندازه های مختلف و توزیع تقریباً یکنواخت نشان می‌دهد.

بررسی خصوصیات مورفولوژی جاذب مغناطیسی شده ویژگی های سطحی کربن فعال مغناطیسی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) در شکل ۲ نشان داده شده است.

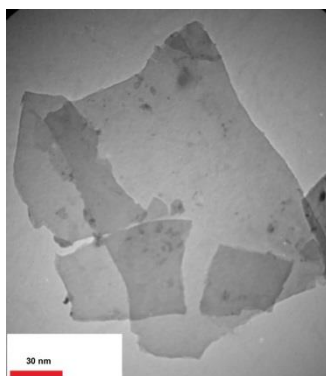


شکل ۲- عکس میکروسکوپ الکترونی روبشی از جاذب

Figure 2. SEM image of adsorbent

این موضوع است نانو ذرات اکسید آهن (III)، ساختار مکعبی داشته و دارای قطر متوسط ۳۰ تا ۸۰ نانومتر هستند.

بررسی خصوصیات ساختاری جاذب مغناطیسی شده شکل ۳ خصوصیات ساختاری جاذب مغناطیسی را توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نشان می دهد که گویای



شکل ۳- عکس میکروسکوپ الکترونی عبوری از جاذب

Figure 3. TEM images of adsorbent

حذف بدست آمده از آزمایشات بررسی شده و در نهایت ضرایب معادله چند جمله‌ای درجه دوم مدل طراحی شده، ضرایب رگرسیون پیش‌بینی شده برای درصد حذف کادمیوم، آنالیز واریانس داده‌ها، نمودارهای پاسخ- سطح، نمودار حد فاصل اثرات متقابل متغیرها و شرایط بهینه برای آلاینده مورد نظر مشخص گردیدند.

نتایج بدست آمده از آزمایش‌های طراحی شده با مدل باکس-بنکن

در جدول ۲، ۱۵ آزمایش طراحی شده با مدل باکس-بنکن به همراه مقادیر متغیرها، درصد حذف محاسبه شده و مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل را برای حذف فلز کادمیوم نشان می‌دهد. در ادامه با استفاده از نرم‌افزار Minitab17 مقادیر

جدول ۲ - طراحی مدل باکس-بنکن برای حذف کادمیوم با پودر سنتز کربن فعال با نانو ذرات اکسید آهن مغناطیسی

Table 2. Box – Behnken model design for the removal of cadmium with synthesis of magnetic activated carbon by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles

شماره آزمایش	pH	دما	مقدار جاذب	درصد حذف	درصد حذف پیش بینی شده
۱	۷	۳۵	۱/۲۵	۸۰/۵	۸۰/۴۰
۲	۷	۳۵	۱/۲۵	۸۰/۱	۸۰/۴۰
۳	۹	۴۵	۱/۲۵	۷۷/۵	۷۶/۱۱
۴	۹	۲۵	۱/۲۵	۷۴/۵	۷۳/۱۳
۵	۵	۳۵	۰/۵	۷۰/۰	۶۷/۰۱
۶	۷	۲۵	۲	۸۴/۱	۸۲/۴۷
۷	۷	۴۵	۰/۵	۷۴/۵	۷۶/۱۲
۸	۹	۳۵	۰/۵	۶۴/۹	۶۴/۶۶
۹	۵	۲۵	۱/۲۵	۷۰	۷۱/۳۸
۱۰	۷	۲۵	۰/۵	۶۷/۵	۶۹/۱۰
۱۱	۷	۴۵	۲	۸۸	۸۶/۴۰
۱۲	۵	۳۵	۲	۷۷	۷۷/۲۳
۱۳	۷	۳۵	۱/۲۵	۸۰/۶	۸۰/۴۰
۱۴	۹	۳۵	۲	۷۵/۱	۷۸/۰۸
۱۵	۵	۴۵	۱/۲۵	۷۸	۷۹/۳۶

بررسی ضرایب رگرسیون پیش بینی شده و آنالیز واریانس ANOVA نتایج آزمایش های طراحی شده با مدل باکس-بنکن در جدول ۳ ضرایب رگرسیون کد شده و سطح معنی داری پیش بینی شده توسط مدل برای حذف کادمیوم با پودر سنتز

کربن فعال با نانو ذرات اکسید آهن مغناطیسی نشان داده است. همچنین ضریب همبستگی R<sup>2</sup> برای حذف کادمیوم با نانو ذرات سنتز شده توسط مدل ۰/۹۳۴۱ بود که ارتباط خوبی بین نتایج است و نشان می دهد که فقط حدود ۶/۵۹ درصد از تغییرات، با مدل قابل پیش بینی نیست.

جدول ۳ - ضرایب رگرسیون پیش بینی شده برای حذف کادمیوم با پودر سنتز کربن فعال با نانو ذرات اکسید آهن مغناطیسی

Table 3. Regression coefficients predicted for removal of cadmium with synthesis of magnetic activated carbon by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles

Term	Coefficient	P-Value
Constant	۸۰/۴۰	۰/۰۰۰
X <sub>1</sub>	-۰/۳۷۵	۰/۷۰۹
X <sub>2</sub>	۲/۷۳۸	۰/۰۳۴
X <sub>3</sub>	۵/۹۱۲	۰/۰۰۲
X <sub>1</sub> ×X <sub>1</sub>	-۶/۰۹	۰/۰۰۷
X <sub>2</sub> ×X <sub>2</sub>	۰/۶۹	۰/۶۴۴
X <sub>3</sub> ×X <sub>3</sub>	-۲/۵۶	۰/۱۲۶
X <sub>2</sub> ×X <sub>1</sub>	-۱/۲۵	۰/۳۹۵
X <sub>3</sub> ×X <sub>1</sub>	۰/۸۰	۰/۵۷۷
X <sub>3</sub> ×X <sub>2</sub>	-۰/۷۷	۰/۵۸۹

معادله چند جمله ای کد شده درجه دوم بدست آمده توسط نرم افزار Minitab 17 برای حذف کادمیوم در زیر نشان داده شده است .

$$Y=80.40-0.375X_1+5.912 X_3+2.738 X_2-6.09 X_1*X_1-2.56 X_3*X_3-0.69 X_2*X_2+0.8 X_1*X_3-1.25 X_1*X_2-0.77 X_3*X_2 \quad (2)$$

### بررسی تاثیر پارامتر دما بر میزان حذف کادمیوم

تاثیر دما بر حذف فلز کادمیوم در محدوده ۲۵ تا ۴۵ درجه سانتی گراد بررسی شد. شکل ۴ نشان می دهد که در مقدار ثابت جاذب (۱/۲۵ گرم)، در تمام pH ها با افزایش دما شاهد افزایش جذب کادمیوم می باشیم. همچنین شکل ۶ نیز نشان می دهند که با افزایش دما و مقدار جاذب و pH ثابت ۷، درصد حذف افزایش یافته است. این افزایش حذف متناسب با افزایش دما گویای گرماگیر بودن و احتمالاً انجام واکنش شیمیایی جهت حذف آلاینده می باشد. بنابراین دمای مناسب برای حداکثر حذف کادمیوم با پودر کربن سنتز شده با اکسید آهن مغناطیسی  $Fe_3O_4$  طبق پیش بینی مدل ۴۵ درجه می باشد. نتایج بدست آمده با نتایج تحقیق گانسان در حذف نیترات از محلول های آبی توسط گرافن هم خوانی دارد (۲۶).

### بررسی تاثیر پارامتر مقدار جاذب بر میزان حذف کادمیوم

تاثیر مقدار جاذب بر روند حذف کادمیوم در محدوده ۰/۵ تا ۲ گرم بررسی شد. همان طور که در شکل ۵ مشاهده می شود، با افزایش مقدار جاذب و دمای ثابت (۳۵ درجه سانتی گراد)، درصد حذف کادمیوم افزایش یافته است. همچنین شکل ۶ نیز نشان می دهند که با افزایش مقدار جاذب و دما و pH ثابت ۷، درصد حذف کادمیوم افزایش می یابد. دلیل این نتایج آن است با افزایش مقدار نانو ذرات، تعداد مکان های جذب و گروه های سطح جاذب و در نتیجه ظرفیت جذب افزایش می یابد. نتایج بدست آمده با نتایج تحقیق جی و همکاران با عنوان بررسی حذف یون فلزات کادمیوم، روی، سرب و مس مطابقت کامل دارد (۲۷).

طبق نتایج رگرسیون پیش بینی شده، اثر متغیرهای مقدار جاذب ( $p=0.002$ ) ( $X_3$ )، دما ( $X_2$ ) ( $p=0.034$ ) و اثر متقابل  $X_1*X_1$ ، در محدوده اطمینان ۰/۹۵ معنی دار بود.

بر اساس مقادیر ضرایب رگرسیون گزارش شده و معادله بدست آمده، می توان نتیجه گرفت که متغیرهای مقدار جاذب، دما و P به ترتیب بیش ترین تاثیر را بر میزان حذف کادمیوم دارند. با حذف جملات که در سطح معنی داری قرار ندارند معادله مدل نهایی به صورت زیر تعریف می شود:

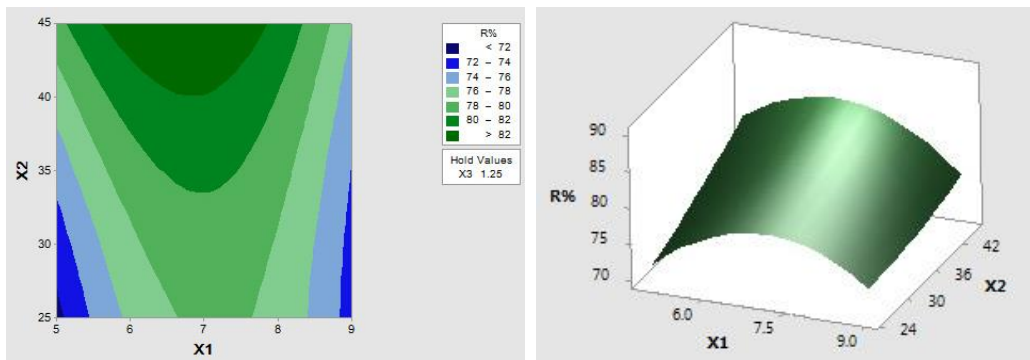
$$Y=80.40+5.912 X_3+2.738 X_2-6.09 X_1*X_1 \quad (3)$$

### بررسی تاثیر pH بر میزان جذب کادمیوم

در این مرحله از تحقیق اثر پارامتر pH بررسی شده است. شکل ۴ نمودار پاسخ سطح و حد فاصل اثرات متقابل pH و دما را با ثابت نگه داشتن مقدار نانو ذرات سنتز شده در میانه ۱/۲۵ گرم بر درصد جذب فلز کادمیوم را نشان می دهد. بر اساس نتایج با افزایش pH و دما، راندمان حذف ابتدا تا pH خنثی یعنی معادل ۷، حذف افزایش یافته و بعد از آن کاهش می یابد. همچنین طبق شکل ۵ نیز با افزایش pH و مقدار جاذب و دمای ثابت (۳۵ درجه سانتی گراد)، راندمان حذف ابتدا تا pH خنثی یعنی معادل ۷، حذف افزایش یافته و بعد از آن کاهش می یابد.

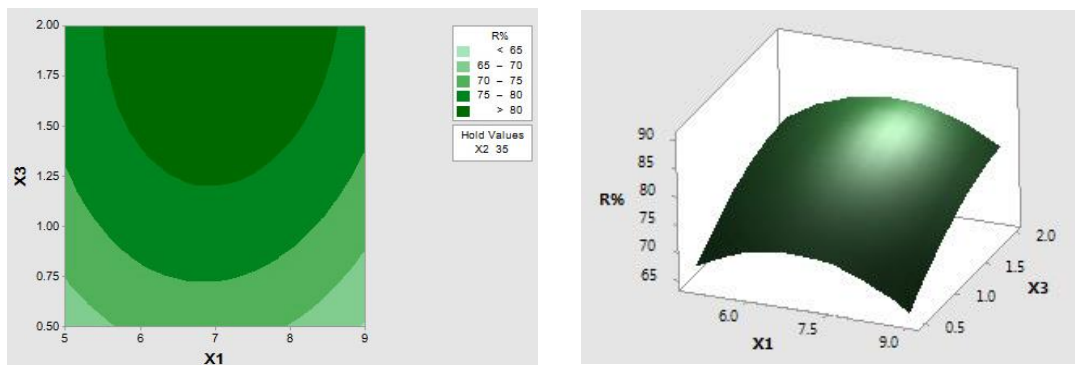
طبق مطالعات انجام شده در pH اسیدی غلظت یون  $H^+$  در محلول بالاست و این کاتیون با کادمیوم برای نشست روی مکان های جذب رقابت می کند و با اشغال مکان های جذب باعث کم تر شدن ظرفیت جاذب در جذب فلزات کادمیوم می گردد و در ادامه در pH بالاتر در محیط قلیایی غلظت  $OH^-$  بالاست و رسوب کادمیوم مشاهده می شود و میزان جذب کاهش می یابد. بنابراین طبق نتایج بدست آمده pH بهینه برای کادمیوم طبق پیش بینی مدل ۷ می باشد. نتایج بدست آمده با نتایج آزمایشگاهی انجام شده توسط ناصر تحت عنوان مطالعات سینتیک، تعادلی و ترمودینامیکی جذب کادمیوم، نیکل و کبالت از پساب بوسيله نانو ذره اکسید آهن مغناطیسی مطابقت کامل دارد (۲۵).





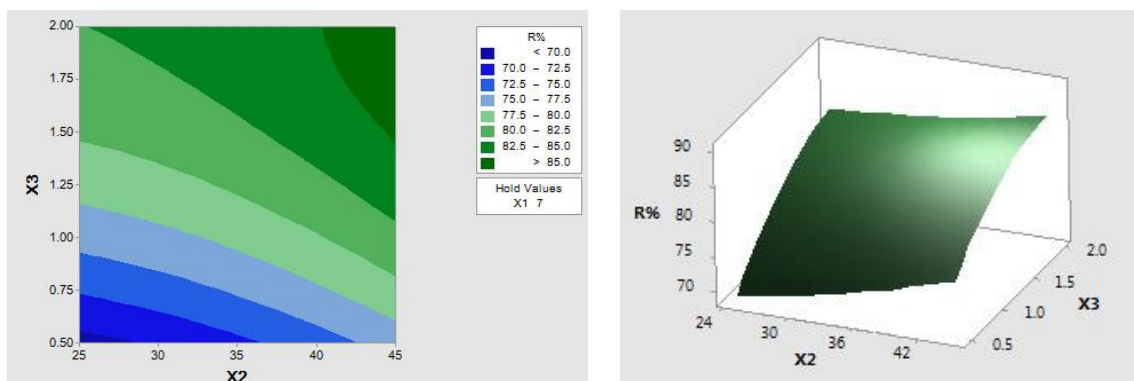
شکل ۴- نمودار پاسخ سطح و حدفاصل متقابل pH ( $X_1$ ) و دما ( $X_2$ ) با ثابت نگه داشتن مقدار نانو ذرات سنتز شده ( $X_3$ ) در میانه ۱/۲۵ جهت حذف کادمیوم

Figure 4. plot of response surface and Contour between pH ( $X_1$ ) and temperature ( $X_2$ ) With the constant amount of nanoparticles ( $X_3$ ) in the middle of 1.25 for the removal of cadmium



شکل ۵- نمودار پاسخ سطح و حدفاصل متقابل pH ( $X_1$ ) و مقدار نانو ذرات سنتز شده ( $X_3$ ) با ثابت نگه دما ( $X_2$ ) در میانه ۳۵ جهت حذف کادمیوم

Figure 5. plot of response surface and Contour between pH ( $X_1$ ) and amount of nanoparticles ( $X_3$ ) With constant temperature ( $X_2$ ) in the middle of 35 for the removal of cadmium



شکل ۶- نمودار پاسخ سطح و حدفاصل متقابل دما ( $X_2$ ) و مقدار نانو ذرات سنتز شده ( $X_3$ ) با ثابت نگه pH ( $X_1$ ) در میانه ۷ جهت حذف کادمیوم

Figure 6. plot of response surface and Contour between temperature ( $X_2$ ) and amount of nanoparticles ( $X_3$ ) With the constant pH ( $X_1$ ) in the middle of 7 for the removal of cadmium

- Cystoseira indica. Journal Plant Researches, Vol. 27(1), pp. 23-31.
- Ghasemi, S., MafiGholami, R., 2014. Cadmium removal by Ziziphus sawdust and determination of isotherms and kinetic of adsorption process. Journal of Wetland Ecobiology, Vol. 7(3), pp. 67-80.
  - Shakibayi, MR., Khosravan, A., Farahmand, A., Zare, S., 2009. Remove the heavy metals copper and zinc from industrial waste from factories of Kerman by bacteria resistant mutant absorbing metal. Journal of Kerman University of Medical Sciences, Vol. 16(1), pp. 13-34.
  - Mohammadi, M., Fotovat, A., Haghniya, G., 2009. Efficiency of sand - soil - organic matter filter, the removal of heavy metals copper, nickel, zinc and chromium from industrial wastewater. Journal of Soil and Water (Agricultural Science and Technology), Vol. 262, pp. 23-51.
  - Taieban, SM., Torabi, E., Najafpoor, A., Alidadi, H., Zezoli, M., 2012. Survey of Biosorption Chromium and Cadmium from industrial effluent, by using agricultural waste material-A Review Article. Navid No medical journal. Vol. 16(58), pp. 40-54.
  - Shokohi, R., Ehsani, H., Tarlani azar, M., 2014. Removal of Lead and Cadmium by Coral Limestone Granules of Aquatic Solutions. Journal of Environmental Science and Technology. Vol. 16(1), pp. 109-121.
  - Ghasemi, S., MafiGholami, R., 2015. Lead Adsorption from Synthetic Wastewater by Prosopis Mimosaceae Sawdust. Jundishapur J Health Sci, Vol. 7(1), pp. 1-7.

### نتیجه گیری

باتوجه به نتایج شرایط بهینه بدست آمده جهت حذف کادمیوم با سنتز کربن فعال مغناطیسی شده با نانو ذرات اکسید آهن مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ،  $\text{pH}=7$ ، دمای ۴۵ درجه سانتی گراد و مقدار ۲ گرم جاذب بدست آمد. لازم به ذکر است که صرفاً راندمان ماکزیمم جذب در شرایط ذکر شده پیشین حاصل نمی شود، بلکه می توان با درک صحیح و بررسی عملکرد و تاثیر پارامترها بر روی یکدیگر، در شرایطهای متفاوت با شرایط این آزمایش، به مقادیر بالایی از راندمان حذف نیز دست یافت. مثلاً در مقادیر  $\text{pH}$  های پایین تر از ۷، با اینکه نتایج نشان داد که سرعت و مقدار حذف کاهش پیدا می کند ولی می توان با افزایش مقدار ذرات جاذب، میزان راندمان حذف را به میزان دلخواه افزایش داد. همچنین استفاده از جاذب های مغناطیسی شده علاوه بر جداسازی آسان و سریع جاذب از محیط های آبی در مقایسه با سایر میکرو جاذب های معمولی، به دلیل سطح ویژه بالا و مقاومت پراکندگی داخلی کم، عملکرد بهتری دارند. در نهایت می توان ادعان نمود که کربن فعال مغناطیسی پتانسیل بالایی جهت حذف آلاینده کادمیوم دارد. لذا می توان از آن برای حذف چنین آلاینده هایی از محیط های آبی استفاده نمود.

### سپاسگزاری

این مقاله از طرح پژوهشی درون دانشگاهی تحت عنوان " بررسی کارایی سنتز پودر کربن فعال مغناطیسی شده با نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  جهت حذف فتو کاتالیستی کادمیوم و سرب از محلول های آبی سنتتیک با روش پاسخ-سطح مدل باکس بنکن " استخراج شده و هزینه آن توسط دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز تأمین گردیده است که بدین وسیله قدردانی می گردد.

### Reference

- Jafari, N., Ahmadi asbchin, S., 2014. Adsorption of cadmium and lead ions from aqueous solution by brown algae

14. Kakavandi, B., Rezaei Kalantary, R., Jonidi Jafari, A., Esrafil, A., Gholizadeh, A., Azari, A., 2014. Efficiency of powder activated carbon magnetized by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for amoxicillin removal from aqueous solutions: Equilibrium and kinetic studies of adsorption process. *Iranian Journal of Health and Environment*, Vol. 7(1), pp. 21-34.
15. Mohan, D., Sarswat, A., Singh, VK., Alexandre-Franco, M., Pittman Jr, CU., 2011. Development of magnetic activated carbon from almond shells for trinitrophenol removal from water. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 172(2), pp. 1111-25.
16. Fuertes, AB., Tartaj, P., 2006. A facile route for the preparation of superparamagnetic porous carbons. *Chemistry of Materials*, Vol. 18(6), pp. 1675-79.
17. Jiang, W., Pelaez, M., Dionysiou, DD., Entezari, MH., Tsoutsou, D., O'Shea, K., 2013. Chromium (VI) removal by maghemite nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 222, pp. 527-33.
18. Akhbarizadeh, R., Shayestefar, MR., Darezereshki, E., 2014. Competitive removal of metals from wastewater by maghemite nanoparticles: a comparison between simulated wastewater and AMD. *Mine Water and the Environment*, Vol. 33(1), pp. 89-96.
19. Baral, SS., 2007. Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution using Various Adsorbent. INDIA: National Institute of Technology Rourkela.
20. Liu, Z., Zhang, F-S., sasai, R., 2010. Arsenate removal from water using
8. Prasad, M., Saxena, S., 2004. Sorption mechanism of some divalent metal ions onto low-cost mineral adsorbent. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 43(6), pp. 1512-1522.
9. Chang, Y.-C., Chen, D.-H., 2005. Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles for removal of Cu (II) ions. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 283(2), pp. 446-451.
10. Fadaei, E. Pourkhabbaz, A., Nabibidhendi, G., Amiri, M., Jamshidi, A., Valehi, H, 2013. Removal of dissolved Chromium (VI) by adsorption onto Elaeagnus angustifolia fruit charcoal, Jujube fruit charcoal and comparison with Granular Activated Carbon (GAC). *Journal of Environmental Studies*, Vol. 39(3), pp. 13-22.
11. Shamohammadi Heidari, Z., 2013. Comparisons of Rice Husk and Activated Carbon in Removal of Cadmium from Aqueous Solution in Low Concentration. *Journal Management System*, Vol. 6(16), pp. 13-22.
12. Karniba, M., Kabbanib, A., Holaila, H., Olamaa, Z., 2014. Heavy Metals Removal Using Activated Carbon, Silica and Silica Activated Carbon Composite. *Energy Procedia on ScienceDirect*, Vol. 50, pp. 113-120.
13. Fotoohi, B., Amamo, Y., Ohba, T., Kanoh, H., Mercier, L., 2012. Cadmium(II) adsorption using functional mesoporous silica and activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 221, pp. 220-227.

- chromatographic systems. *Journal of Chromatography A*, Vol. 1158(1), pp. 2-14.
25. Nassar, NN., 2012. Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on the adsorptive removal of nickel, cadmium and cobalt from wastewater by superparamagnetic iron oxide nanoadsorbents. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 90(5), pp. 1231-38.
26. Ganesan, P. 2013. Application of isotherm, Kinetic and Thermodynamic Models for the adsorption of nitrate ions on grapheme from aqueous Solution. *Journal of Taiwan Institute of chemical engineers*. Vol. 44, pp. 808-814.
27. Ge, F., Li, M., Ye, H., Zhao, B., 2012. Effective removal of heavy metal ions  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ . *J. Hazardous Materials*, Vol. 211, pp. 366-372.
- $Fe_3O_4$  loaded activated carbon prepared from waste biomass. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 160(1), pp. 57-62.
21. Kakavandi, B., Esrafil, A., Mohseni-Bandpi, A., Jafari, AJ., Kalantary, RR. 2014. Magnetic  $Fe_3O_4@C$  nanoparticles as adsorbents for removal of amoxicillin from aqueous solution. *Water Science & Technology*, Vol. 69(1), pp. 21-34.
22. Khodayar, M.J., Namdar, F., Hojati, S., Landi, A., Nazari Khorasgani, Z., Alamolhoda, S., 2016. Removal of Ametryn from Aqueous Solutions with Zeolite Nanoparticles Optimized Using the Box-Behnken Design. *Jundishapur J Nat Pharm Prod*, Vol. 11(2), pp. 1-9.
23. Aslan, N., Cebeci, Y., 2007. Application of Box-Behnken design and response surface methodology for modeling of some Turkish coals. *Fuel*, Vol. 86(1), pp. 90-7.
24. Ferreira, SLC., Bruns, RE., da Silva, EGP., dos santos, WNL., Quintella, CM., David, JM., 2007. Statistical designs and response surface techniques for the optimization of