

مروری کوتاه بر جذب فلزات سنگین با استفاده از نانوذرات اکسید فلزی پر کاربرد اکسید روی، دی اکسید تیتانیوم و اکسید آهن

امیرحسین حقیقی^{۱*}، شیدا اسمعیل زاده^۲

^۱گروه مهندسی پلیمر، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران

^۲گروه شیمی، واحد داراب، دانشگاه آزاد اسلامی، داراب، ایران

^۳گروه پژوهش های شیمی کاربردی، مرکز تحقیقات مهندسی شیمی، نفت و پلیمر، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران

چکیده: فرآیند سریع صنعتی شدن و افزایش استفاده زیاد از فلزات سنگین مانند جیوه، کادمیم، سرب، مس، نقره و آرسنیک در دو دهه گذشته به طور اجتناب ناپذیری منجر به افزایش این فلزات در محیط های آبی شده است. ورود این گونه ترکیبات از طریق فاضلاب های صنعتی، شهری و کشاورزی و غیره شرایطی را به وجود آورده که همواره تهدیدی برای سلامتی انسان ها به شمار می رود. بنابراین حذف این آلاینده ها از دیدگاه بهداشت عمومی و کنترل آلودگی محیط زیست بسیار ضروری است. لذا در این مقاله به صورت خلاصه به بررسی و کاربرد تعدادی از اکسیدهای نانوفلزی که در جداسازی این مواد خطرناک استفاده می شوند و همچنین فاکتورهای موثر بر فرآیند حذف آنها، پرداخته شده است.

واژگان کلیدی: کاتیون های فلزات سنگین، جاذب، آلاینده ها.

Haghighi.amirhossein@iau.ac.ir, Haghighi.ah@gmail.com

از جمله فلزات سنگین، کروم است که در بسیاری از پساب های صنعتی به فرم های Cr(III) و Cr(VI) یافت می شود. Cr(VI) پانصد برابر سمی تر از Cr(III) است. غلظت Cr(VI) در فاضلاب صنعتی در محدوده ۰/۵-۲۷۰ میلی گرم بر لیتر است. Cr(VI) یکی از آلاینده های مهم در پساب ها و فاضلاب ها است که از فرآیندهای صنعتی نظیر آبکاری الکتریکی، دباغی چرم، رنگ سازی (رنگ ساختمانی)، رنگرزی، کودسازی، صنایع سیمان، صنایع فلزی، استخراج معدن و فرآیندهای پالایش نفت سرچشمه می گیرد [۴، ۵]. Ni(II) یکی از فلزات صنعتی مهم دیگر است که در فرآیندها و تولیدات مختلف استفاده می شود. نیکل از طریق پساب تولیدی از صنایع الکترونیک، سکه زنی، جواهرسازی، رنگ سازی، ساخت استیل های ضد زنگ و غیره وارد محیط زیست می شود. همچنین

۱- مقدمه

بسیاری از مواد فلزی در صنایع مختلف از خودروسازی، ساختمان، هوافضا، سیمان، صنایع فلزی، معدن، رنگرزی و رنگ سازی و غیره استفاده می شوند. در میان آنها بعضی از فلزات سنگین مانند جیوه، کادمیم، سرب، مس، بور، نقره و آرسنیک علی رغم کاربردهای فراوان، از عمده ترین آلاینده های پایدار محیط زیست و غیرقابل تجزیه زیستی می باشند که از نظر شدت آلودگی در گروه آلاینده های سمی درجه اول هستند. این مواد در پساب های صنعتی و فاضلاب کارخانه ها یافت می شوند که در صورت عدم جداسازی و حذف منجر به آلودگی محیط زیست، حیوانات، منابع غذایی و در نهایت انسان ها می شوند [۱-۳].

قرار گرفتن در معرض آن به طور مدام منجر به بروز سرطان های ریه و استخوان می شود [۶].
 نیز از دیگر فلزات سمی آلاینده محیط زیست است. این کاتیون فلزی در واکنش های زیستی سلول های موجودات زنده از جمله انسان دخالت کرده و فرآیندهای متابولیکی آنها را مختل می نمایند و سبب بروز مخاطرات جدی نظیر اختلال در عملکرد اعضای موجود زنده از جمله کبد، کلیه و ریه می گردد. برخی نیز سرطانزا و جهش زا هستند [۶، ۷].

کاتیون کادمیم نیز یکی دیگر از فلزات سنگین با سمیت بسیار بالا است که توسط آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا^۱ و آژانس بین المللی تحقیقات سرطان^۲ به عنوان ماده ای سرطانزا شناخته شده است. این آلاینده به دلیل خاصیت تجمع پذیری، وارد زنجیره غذایی می شود و در اعضای بدن موجودات زنده بخصوص در کبد و کلیه تجمع شده و موجب اختلال در عملکرد آنها می شود. کادمیم باعث اختلال در متابولیسم کلسیم، آسیب به اسکلت بدن، پوکی استخوان و ایجاد سنگ کلیه می گردد [۶].

تاکنون روش های مختلفی از جمله ترسیب شیمیایی، تبادل یونی، جداسازی غشایی، تبخیر، کاهش الکتروشیمیایی، انعقاد و لخته سازی، شناورسازی، تصفیه زیستی و غیره برای حذف و بازیافت فلزات سنگین از محلول های آبی مورد استفاده قرار گرفته است [۸].
 اما این فناوری های تصفیه محدودیت های عمده ای دارند که شامل دفع محلول غلیظ، انرژی بالای مورد نیاز، هزینه سرانه و بهره برداری و نگهداری بالا، دفع لجن تولید شده و حجم بالای آن، حذف نامطلوب، نیاز به تجهیزات گران قیمت و غیره می باشد، که استفاده از این روش ها در مقیاس صنعتی مشکل ساز است [۹].
 تحقیقات نشان داده است که روش جذب سطحی، برای فاضلاب های با غلظت متوسط و یا کم فلزات سنگین بسیار مؤثر بوده و همچنین به عنوان یک روش عالی برای تصفیه فاضلاب صنایع بکار می رود. از مزایای مهم آن هزینه کم، قابل دسترس بودن، کارایی بالا و کاربری آسان می باشد. روش جذب سطحی هر چند به طور طبیعی توانایی زیادی دارد، ولی از مقاومت در برابر انتقال جرم به صورت گسترده به خاطر اندازه ذرات جذب محدود می شود [۱۰]. اما می توان با استفاده از نانوفناوری بر این محدودیت

غلبه کرد. در فناوری نانو از آنجا که سطح بیشتری از جاذب به ازای هر واحد جرم جاذب وجود دارند، پس از تصفیه، مواد زائد کمتری تولید خواهد شد. این ویژگی می تواند به بهبود فناوری های موجود در تصفیه فاضلاب کمک کند [۱۱-۱۳]. علاوه بر این، اکسیدهای فلزی به دلیل خواص ویژه ای مانند قیمت ارزان، دوستدار محیط زیست و عدم سمیت، پایداری فتوشیمیایی عالی، توانایی اکسید کنندگی خوب، خنثی بودن از لحاظ شیمیایی و خواص مناسب دیگر، برای جذب و جداسازی فلزات سنگین از آب و فاضلاب مورد استفاده قرار گرفته و کاربرد گسترده ای پیدا نموده اند [۱۴]. لذا در ادامه به صورت مختصر به بررسی و کاربرد نانوذرات اکسید فلزی پر کاربرد اکسید روی، دی اکسید تیتانیوم و اکسید آهن در جذب فلزات سنگین پرداخته شده است.

۲- نانوذرات اکسید روی

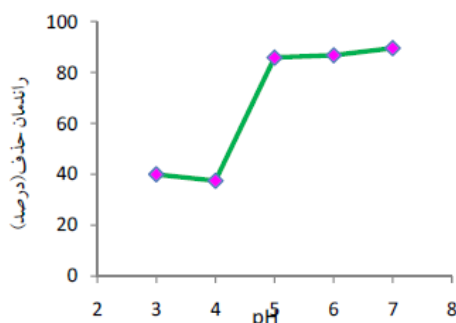
نانوذرات اکسید روی از اهمیت بالایی برخوردارند. چون این دسته از نانو اکسیدها در مقادیر مناسب، زیست تخریب پذیر و زیست سازگار می باشند. همچنین در مقایسه با نانوذرات اکسید فلزی دیگر مانند دی اکسید تیتانیوم دارای قیمت تولید کمتر می باشند. علاوه بر این، به دلیل قابلیت تولید رادیکال هیدروکسیل بیشتر دارای سرعت بالاتری در حذف آلاینده ها می باشند [۱۴].
 مکانیزم جذب فلزات سنگین توسط نانوذرات اکسید روی مطابق شکل ۱ به دو صورت می باشد. جذب می تواند به صورت فیزیکی و بر اساس اختلاف بار باشد یا بر اساس واکنش های اکسایش کاهش. نانوذرات اکسید روی با ساختار ورتزایت^۳ دارای بار مثبت بوده و در نتیجه می توانند یون های با بار منفی را جذب کنند یا مطابق شکل الف، نانوذرات اصلاح شده به واسطه گروه های هیدروکسیل دارای بار منفی شده و می توانند یون های فلزی دارای بار مثبت را جذب کنند. همچنین مطابق شکل ب، این نانوذرات می توانند از طریق واکنش های اکسایش- کاهش و از طریق برخورد یک پرتو نور مرئی یا فرابنفش و برانگیختن الکترون، فلزات دارای بار مثبت یا منفی را جذب کنند [۱۵].
 آنالیز نتایج نانوذرات اکسید روی حاوی فلزات سنگین توسط تست های مختلف مانند میکروسکوپ الکترونی عبوری، آنالیز پراش اشعه ایکس، طیف سنجی

³ Wurtzite-type ZnO NPs

¹ United States Environmental Protection Agency (USEPA)

² International Agency Research on Cancer (IARC)

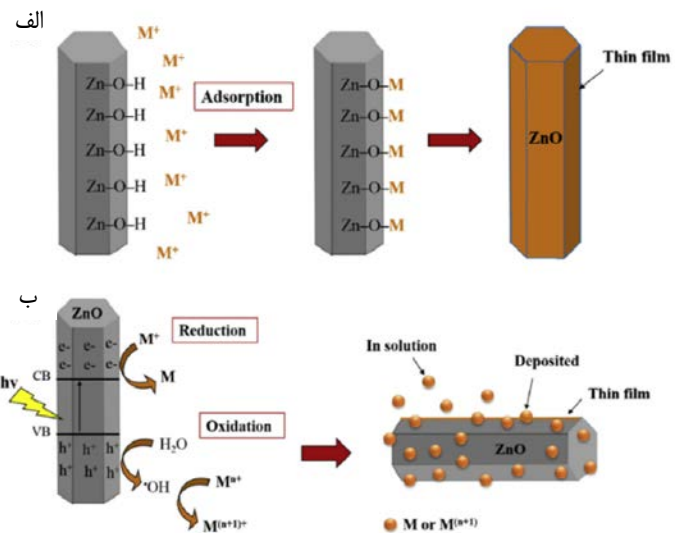
جاذب و ماده جذب شونده تاثیر می‌گذارد. مطالعات نشان داده است که بازده حذف کادمیم در pH اسیدی پایین تر است (شکل ۲). در pH اسیدی بار مثبت بر روی نانوجاذب (نانوذرات اکسید روی) ایجاد می‌شود و یک نیروی دافعه الکترواستاتیک بین نانوجاذب و یون کادمیم به وجود می‌آید و همچنین مقدار یون‌های هیدروژن در محلول افزایش یافته و در رقابت با یون کادمیم بر روی نانوجاذب قرار می‌گیرد و در نتیجه بازده حذف کاتیون کادمیم در این محدوده از pH کاهش می‌یابد. با افزایش pH، غلظت یون‌های هیدروژن کم شده و این امر سبب افزایش جذب یون کادمیم می‌شود. حداکثر کارایی جذب در pH برابر با ۷ به میزان ۸۹ درصد گزارش شده است. این روند نشان دهنده این است که نانوذرات روی اکسید در محدوده pH برابر با ۵ و بالاتر از آن، توان حذف بالایی از یون کادمیم را دارند. با توجه به اینکه فاضلاب‌های حاوی یون کادمیم دارای pH در همین محدوده می‌باشند، بنابراین نانوذرات روی اکسید می‌تواند در تصفیه فاضلاب حاوی یون کادمیم استفاده شود. هر چند که عملکرد آن بستگی زیادی به قدرت یونی و تداخل دیگر فلزات موجود در فاضلاب دارد [۱۷].



شکل ۲. تعیین اثر pH محلول بر بازده حذف کاتیون کادمیم توسط نانوذرات اکسید روی [۱۷]

همچنین نانوصفحات اکسید روی با استفاده از روش هیدروترمال برای جذب، Pb^{2+} استفاده شده و سپس به صورت هیدروترمالی در محلول آبی حاوی منبع حاوی سولفور احیا شدند. نتایج ثابت کردند که نانوصفحات اکسید روی ظرفیت جذب Pb^{2+} را به خاطر نقش گروه‌های هیدروکسی سطحی بر روی اکسید روی دارند. ظرفیت جذب نانوصفحات اکسید روی برای جذب یون سرب $7/6$ میلی گرم/گرم بوده است. همچنین مطالعاتی بر روی قابلیت نانوذرات اکسید روی اصلاح شده با ترکیبات گوناگون برای حذف یون‌های سرب، مس و نقره انجام شده است. دیده شده است که نانوجاذب اکسید روی اصلاح شده می‌تواند در مدت زمان ۳۰ دقیقه تا سطح

فوتوالکترون اشعه ایکس و تست‌های دیگر نشان می‌دهد که مطابق جدول ۱، جذب فلزات کادمیم و نیکل به صورت فیزیکی بوده و بقیه فلزات به صورت واکنش‌های اکسایش یا کاهش انجام شده است [۱۶].



شکل ۱. مکانیزم جذب فلزات سنگین توسط نانوذرات اکسید روی. (الف) از طریق جذب فیزیکی و (ب) از طریق واکنش اکسایش - کاهش [۱۵]

جدول ۱. مکانیزم جذب فلزات مختلف توسط نانوذرات اکسید روی [۱۶]

ترکیب نانوذره اکسیدروی و فلز جذب شده	مکانیزم اصلی حذف
Ag/ZnO	کاهش
Ct/ZnO	کاهش
Pb/ZnO	اکسایش
Mn/ZnO	اکسایش
Cu/ZnO	جذب / کاهش
Cd/ZnO	جذب
Ni/ZnO	جذب

محققان از نانوذرات اکسید روی به طور گسترده در حذف فلزات سنگین از جمله کادمیم استفاده می‌کنند. زمان تماس بهینه برای حذف یون کادمیم توسط نانوذرات اکسید روی ۱۵ دقیقه بدست آمده است و با افزایش جرم نانوجاذب و زمان تماس راندمان حذف کادمیم افزایش می‌یابد. همچنین مشخص گردیده است که با افزایش غلظت اولیه کادمیم میزان جذب افزایش می‌یابد. عوامل مختلفی مانند pH، غلظت اولیه آلاینده، زمان تماس و جرم جاذب وجود دارد که بر روی فرایند جذب تاثیر می‌گذارند. یکی از مهمترین عوامل مؤثر در فرایند جذب و حذف کادمیم توسط نانوذرات اکسید روی pH می‌باشد. زیرا باعث تغییر حالت یونی فلزات، یونش و باردار شدن سطح جاذب می‌شود که این حالت بر روی واکنش بین

قابل قبولی از این یون ها را از محیط آبی حذف کند. حداکثر ظرفیت جذب این نانوذرات اصلاح شده برای فلزات سرب، مس و نقره به ترتیب ۱۱۵، ۲۱۰ و ۲۴۰ میلی گرم/گرم می باشد. نتایج بررسی ها نشان می دهد که اصلاح سطح نانوصفحات، کارایی حذف را افزایش خواهد داد [۱۸].

در جدول ۲، نتایج تعدادی از تحقیقات انجام شده در جداسازی یون فلز سنگین کادمیم با استفاده از نانوذرات اکسید روی و ترکیبات آن ارائه شده است. در این جدول روش های مختلف سنتز نانوذرات اکسید روی و همچنین شرایط بهینه واکنش شامل دما، pH و زمان حذف نیز گزارش شده است. همانطور که در جدول ۲ مشاهده می گردد، نانوذرات سنتز شده با روش نیمه سبز از بیشترین مساحت سطح یعنی $701 \text{ m}^2/\text{g}$ برخوردار بوده و همچنین دارای ابعاد $9/2$ نانومتر می باشند. مقایسه نتایج نشان می دهد که این نانوذرات بیشترین میزان جذب را یعنی 156 mg/g ، در دمای 30 درجه سانتیگراد و pH برابر با ۷ و مدت 120 دقیقه داشته اند. این امر نشان می دهد که نانوذرات اکسید روی سنتز شده به روش سبز از پتانسیل خوبی در جذب فلزات سنگین برخوردار بوده و علاوه بر این آلودگی ها و مشکلات مربوط به روش های شیمیایی را نیز ندارند [۱۵].

همچنین تحقیقات نشان می دهد که می توان نانوذرات اکسید روی را به سادگی و با تغییر pH اصلاح نموده و مجدداً مورد استفاده قرار داد. این اصلاحات می تواند با اسیدها (HCl ، HNO_3 ، KNO_3 ، $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$) یا بازها (NaOH ، NH_4OH) انجام شود. در جدول ۳، جزییات تعدادی از مطالعات انجام شده در زمینه استفاده مجدد از این نانوذرات و حلال استفاده شده و بازده بدست آمد در مراحل اول تا پنجم استفاده مجدد از این نانوذرات آورده شده است.

۳- نانوذرات دی اکسید تیتانیوم

از میان فتوکاتالیزورهای نیمه رسانا، ثابت شده است که نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) برای کاربردهای زیست محیطی بسیار مناسب است، زیرا قدرت جذب فرابنفش بالایی دارد، از نظر زیستی و شیمیایی غیرفعال است، در برابر خوردگی شیمیایی و فتوشیمیایی پایدار است، در آب نامحلول و یا فوق العاده کم محلول بوده و ارزان قیمت است [۱۹].

حذف فلزات سنگین از فاضلاب ها عموماً با روش های گوناگون انجام می گیرد. اکثر روش های موجود یا پرهزینه بوده و یا به مواد شیمیایی متعددی نیاز دارند و بعضی نیز یک پساب ثانویه ایجاد می کنند. اما استفاده از نانوذرات هم ساده بوده و هم تاثیر بسیار خوبی در حذف فلزات سنگین دارد. گزارش ها نشان می دهد که بیشترین نانوذره موجود در محیط های آبی اکسیدتیتانیوم می باشد. این نانوذرات به دلیل خاصیت اکسیدکنندگی قوی و فتوکاتالیستی که دارند در بسیاری از صنایع آب و فاضلاب و برای تخریب و حذف ترکیبات آلی و فلزات سنگین استفاده می شوند. نتایج نشان داده که این نانوذرات از طریق تغییرات پتانسیل ردوکس می توانند موجب شکست پیوندهای فلزات سنگین با آب یا در رسوبات شده و در نتیجه غلظت آنها را تغییر دهند [۲۰].

در یکی از پژوهش های انجام شده اثر حضور نانوذرات اکسید تیتانیوم بر روی غلظت یون های فلزات سنگین بررسی شده است. در این راستا، ۵ تا 50 ppb از نانوذرات اکسید تیتانیوم را به محیط آبی و رسوب حاوی فلزات سنگین اضافه نمودند. نتایج نشان داد بعد از مدت ۹۶ ساعت، اضافه کردن 50 ppb از نانوذرات، میزان آرسنیک موجود در محیط آبی را از صفر به ۹ افزایش داده و موجب آلودگی آب می شود ولی مقدار منگنز از ۴۲ به ۱۷، روی از ۲۹ به ۲۱ و مس از ۳۲ به $2/8$ کاهش می یابد. همچنین مشخص شد که تغییری در غلظت سرب و نیکل ایجاد نشد و در نتیجه تحت تاثیر خواص این نانوذره قرار نگرفتند. همچنین در رسوب حاوی فلزات سنگین مقدار آرسنیک کاهش یافته و بقیه فلزات تغییر قابل ملاحظه ای نداشتند. آنها بیان کردند که علت تاثیر نانوذرات و تغییر در غلظت فلزات سنگین در محیط، ناشی از جذب آنها به دلیل نوع پیوندها یا برهمکنش فلزات سنگین با رسوبات می باشد و هر چه این پیوندها ضعیف تر باشد راحت تر جذب نانوذرات اکسید تیتانیوم می شوند [۲۰].

در این میان فرایندهای کاهش فتوکاتالیزوری با استفاده از فرآیند UV/TiO₂ به صورت سوسپانسیون های آبی می تواند به طور همزمان ترکیبات آلی و فلزات سنگین را کاهش داده و ترکیبات غیرقابل تجزیه زیستی را به ترکیبات قابل تجزیه زیستی تبدیل کند. مقدار نانوذرات دی اکسید تیتانیوم، مدت زمان انجام واکنش، pH محیط، میزان غلظت یون های فلزات سنگین و Cr(VI) ، Ni(II) و As(V) بر کارایی فرآیند حذف فتوکاتالیزوری

جدول ۲. جداسازی فلز سنگین کادمیم با استفاده از نانوساختارهای اکسید روی و مقایسه روش های مختلف سنتز، شرایط واکنش و بازده [۱۵]

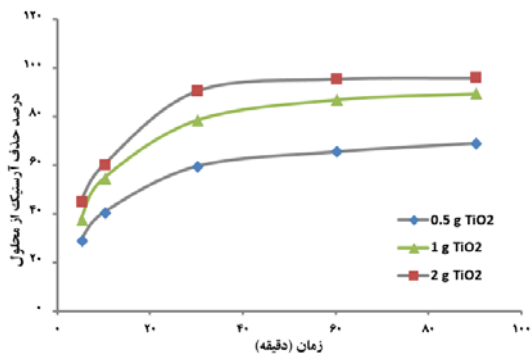
ظرفیت جذب (mg/g)	راندمان حذف پارامتر اصلاح شده						مساحت سطح مخصوص (m ² /g)	شکل و سایز نانو جاذب	روش آماده سازی	نانوجاذب
	بازده (%)	دما (°C)	زمان (min)	pH	مقدار جاذب (g/L)	غلظت محلول فلزی (mg/L)				
۱۱۹/۷۵ (عملی) ۲۱۷/۴ (تثوری)	—	۲۴	۱۲۰	۷	۰/۰۴	۵۰	۸/۲۵	—	روش اصلاح شده سل - ژل	نانوذرات ZnO NPs
۹۰/۶۴ (عملی) ۳۸۷ (تثوری)	—	۳۰	۱۲۰	۵/۵	۰/۰۰۵	۱۰۰	—	تقریباً کروی و ۲۶ نانومتر	روش ته نشینی	
۹۳	۹۲	—	۶۰	—	۲	۲۰-۲۰۰	—	نامنظم (میله ای) و ۹۵ تا ۴۵۰ نانومتر	روش ته نشینی	
۱۵۶/۷۴	۸۵/۶۳	۳۰	۱۲۰	۷	۲	۱۰۰	۷۰۱/۸۸	شبه کروی و ۹/۲ نانومتر	سنتز نیمه سبز	
۱۱۹/۱	—	۲۵	۱۸۰	۶	۲	۱۰۰	۳۱/۲	شبه لوله و ۲۵ نانومتر	تجاری	
۹۷/۳۶	—	۲۵	۶۰	۵	۱	۲	—	نانو صفحات و ضخامت تقریباً ۱۰ نانومتر	روش همزن حرارتی تجاری	نانو صفحه ZnO
۲۵	—	۲۵	۶۰۰	۶	۰/۵	۱۰۰۰	—	دایره ای و ۵ تا ۲۰ میکرومتر	روش هیدروترمال اصلاح شده	میکرو/نانوکره های توخالی ZnO
۱۴۷/۲۵	۹۱	۳۰	۹۰	۴-۸	۰/۲۵	۲۰۰	۱۵/۷۵	نانومیله های متخلخل ZnO مونتاژ شده	روش هیدروترمال	نانومیله های ZnO مزو متخلخل
—	۷	۲۵	۱۴۴۰	—	۵	۴۷/۱۶ (جیوه II) ۴۲/۰ (سرب II) ۴۷/۸ (کادمیم II) ۱۹/۶ (آرسنیک III) ۲۸/۸۳ (مس II) ۲۵/۱۳ (نیکل II) ۱۵/۷۵ (کیالت II)	۲۷/۵	دایره ۱۰۰ تا ۶۰۰ نانومتری ساخته شده از بلورهای ۲۰ نانومتری	روش شیمیایی نرم در دمای پایین	نانو ذرات ZnO کروی خود انباشته شده
۵۶/۵۳	—	۲۵	۱۴۴۰	۷	۰/۴	۲۵-۱۵۰	—	تقریباً کروی و ۳۰ تا ۷۰ نانومتر	روش سل - ژل	نانوذرات ZnO دوپه شده بر روی کلسیم
۲۸/۳۳ (عملی) ۶۶/۳۶ (تثوری)	—	۲۵	۱۴۴۰	۵	۰/۴	۲۵-۱۵۰	—	دایره ای و ۴۲ نانومتر	روش سل - ژل	نانو ذرات ZnO دوپه شده بر روی کلسیم
۳۶	—	—	۷۲۰	۶	۰/۴	—	—	استوانه ای با قطر ۱۴ تا ۲۰ نانومتر و طول ۲۰-۳۰ نانومتر	روش سل - ژل	نانو ذرات ZnO دوپه شده بر روی ایندیوم
۶۴۳	—	۳۰	۸۰	۶	۰/۲	۱۰	۱۲۰-۳۳۲	اندازه ذرات میکرومتری	روش سل - ژل	مزو متخلخل ZnO و مونولیت TiO ₂ @ZnO

جدول ۳. بازده بدست آمده و شرایط اصلاح نانوجاذب های اکسید روی در استفاده مجدد [۱۵]

یون فلزی	نانوجاذب	ماده مورد استفاده برای بازسازی	زمان بازسازی (ساعت)	درصد راندمان حذف پس از چرخه های مختلف				
				مرحله اول	مرحله دوم	مرحله سوم	مرحله چهارم	مرحله پنجم
Cd ²⁺	نانو ذرات ZnO مزو متخلخل	۱ مولار NaOH	—	۷۹	۴۶	۳۱	—	—
	مونولیت های TiO ₂ @ZnO	۱ مولار NaOH	—	۸۵	۴۹	۳۷	—	—
Hg ²⁺	نانو ذرات ZnO	۰/۱ N HCl	۳	۸۳/۲	۸۲/۸	۸۱	۷۶/۹	۷۱/۵
	نانو ذرات ZnO	اتیل استات، متانول و آب مقطر	—	۹۰	۸۵	۷۹	—	—
As ³⁺	Fe ₃ O ₄ نشسته روی نانو ذرات ZnO	۰/۰۱ مولار HCl	۱۲	۳۱	۲۷	۲۴	—	—
	نانومیله های ZnO مزو متخلخل مونتاژ شده	۰/۱ مولار HCl (pH ≤ 2)	۱	—	۳۴/۱۶	—	—	—
Pb ²⁺	Fe ₃ O ₄ نشسته روی نانو ذرات ZnO	۰/۰۱ مولار HCl	۱۲	۹۸/۳	۹۶/۹	۹۵/۹	—	—
	نانو کامپوزیت های ZnO-NiO	۰/۱ مولار HCl	۲	۸۰/۳۶	۵۳/۱۷	۲۱/۶۳	—	—
Cr ⁶⁺	Fe ₃ O ₄ نشسته روی نانو ذرات ZnO	۰/۰۱ مولار HCl	۱۲	۹۹/۳	۹۸/۶	۹۶/۲	—	—
	نانو ذرات ZnO مزو متخلخل	۱ مولار NaOH	—	۹۰	۵۹	۳۸	—	—
Ni ²⁺	مونولیت های TiO ₂ @ZnO	۱ مولار NaOH	—	۹۶	۶۶	۴۸	—	—
	نانو ذرات ZnO دوپه شده بر روی آلومینیوم	۰/۵ مولار NaOH (pH=11)	۲	۹۴	۹۴	۸۶	—	—
Cu ²⁺	نانو ذرات ZnO	0/1 N HCl	۳	۹۴/۶	۹۳/۴	۸۹/۸	۸۵/۴	۷۹/۸
	نانو کامپوزیت های ZnO و مونتموریلونیت	HNO ₃ رقیق	—	۹۷/۲	۹۵	۹۱	—	—
Co ²⁺	Fe ₃ O ₄ نشسته روی نانو ذرات ZnO	۰/۰۱ مولار HCl	۱۲	۹۹/۳	۹۹/۳	۹۷/۶	—	—
	نانومیله های ZnO مزو متخلخل مونتاژ شده	۰/۱ مولار HCl (pH ≤ 2)	۱	—	۴۶/۲۱	—	—	—
Cu ²⁺	نانوذرات ZnO روی بیوچار	آب آمونیاک	۴	۸۷	۷۸/۶	۷۳/۴	۷۲	۶۷
	نانو ذرات ZnO	1 N CH ₃ COOH, 0.1 N NaOH	۱	۹۳	۴۱/۶۵	۱۸/۶	—	—
Co ²⁺	نانو ذرات ZnO عامل دار مایع یونی کامپوزیت نانوصفحات گرافن و نانو ذرات ZnO	۰/۱ مولار HCl	—	۹۰/۶۷	۸۹/۳۱	۸۷/۸۲	۸۴/۲۰	—
	Fe ₃ O ₄ نشسته روی نانو ذرات ZnO	۰/۰۱ مولار KNO ₃ (pH=۳/۶)	—	۹۰/۳۲	—	—	—	—
Cu ²⁺	نانو ذرات ZnO	۰/۰۱ مولار HCl	۱۲	۳۰	۲۷/۷	۲۶	—	—
	نانو ذرات ZnO	۰/۱ N HCl	۳	۷۱/۲	۶۹/۱	۶۷/۷	۶۸/۴	۶۶/۳
Cu ²⁺	نانو ذرات ZnO	۰/۰۱ مولار HCl	۱۲	۴۰	۳۷/۳	۳۶/۳	—	—
	نانو کامپوزیت های ZnO و مونتموریلونیت	HNO ₃ رقیق	—	۸۹/۵	۸۶	۸۰	—	—
Cu ²⁺	غشاء PVDF هیبرید شده ZnO	۱ مولار HNO ₃	۳۰	۸۳/۳۷	—	—	—	—
	Fe ₃ O ₄ نشسته روی نانو ذرات ZnO	۰/۰۱ مول HCl	۱۲	۹۸/۹	۹۸/۳	۹۷/۳	—	—

می یابد، زیرا محل های جذب و تولید الکترون های آزاد در نوار رسانا با افزایش مقدار نانوذرات و زمان واکنش افزایش می یابد. استفاده

تأثیرگذار است. با افزایش مقدار نانوذرات دی اکسید تیتانیوم و افزایش زمان، فرآیند حذف یون فلزات سنگین یاد شده افزایش



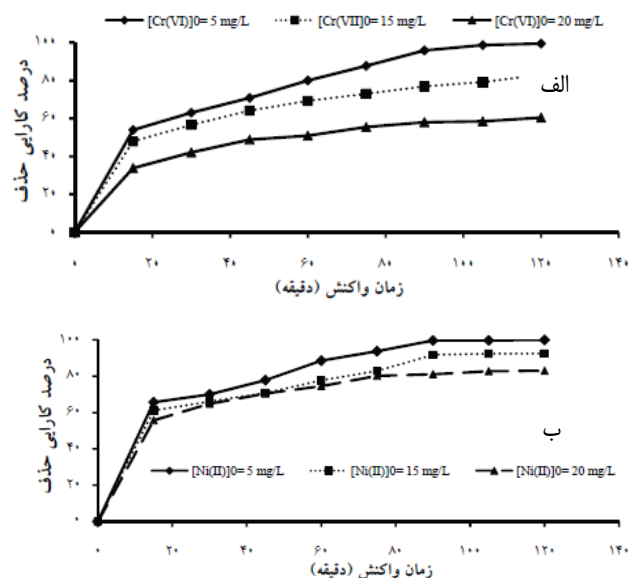
میزان نانوذرات از ۰/۵ به ۲ گرم، درصد حذف آرسنیک نیز افزایش یافته است. از طرفی در محدوده pH طبیعی آب زیرزمینی، نانوذرات شکل ۴. درصد حذف آرسنیک بر حسب زمان در مقادیر مختلف از نانوذرات در pH برابر با [۲۱]

دی اکسید تیتانیوم توانایی جذب نزدیک به ۱۰۰ درصد آرسنیک (با غلظت ۲۰۰ میکروگرم بر لیتر) را دارا می‌باشند، لیکن با افزایش pH به سمت قلیایی مقدار جذب اندکی افزایش می‌یابد.

نتایج این تحقیقات نشان می‌دهد، نانوذرات دی اکسید تیتانیوم جاذب مؤثری برای حذف کروم، نیکل و آرسنیک از محلول‌های آبی در شرایط مشابه با پساب‌های صنعتی و آب‌های زیرزمینی هستند [۲۱].

در پژوهش دیگری توانایی دی اکسید تیتانیوم در جذب کاتیون‌های فلزات سنگین سرب، کادمیم و نیکل در دو اندازه نانو و توده با یکدیگر مقایسه شد. در همین راستا از ۳ مقدار مختلف نانوذره و توده مطابق جدول ۴ برای حذف کاتیون‌های فلزات استفاده شد. فرآیند حذف در pH برابر با ۸ و در مدت ۱۲۰ دقیقه انجام شد. همانطور که از جدول ۴ مشاهده می‌گردد، درصد حذف فلزات سنگین با نانوذرات در همه غلظت‌ها و برای همه فلزات بیشتر از حالت توده می‌باشد. همچنین درصد یون سرب جدا شده با نانوذرات بیشتر از بقیه فلزات بوده و مقدار نانوذره نیز تأثیری در میزان حذف نداشته و در همه مقادیر نانوذره تقریباً برابر با ۱۰۰ می‌باشد. مقدار یون کادمیم نیز با مقادیر مختلف از نانوذرات (۰/۱ و ۰/۵ گرم بر لیتر) نیز حدود ۱۰۰ درصد بوده ولی با کاهش مقدار نانوذرات به ۰/۰۱ گرم بر لیتر به ۸۴ درصد کاهش یافته است. همچنین مقدار یون نیکل جدا شده نیز با ۰/۵ گرم بر لیتر از نانوذرات به بیش از ۹۹ درصد رسیده است. بنابراین همانطور که مشخص گردید نانوذرات کارایی بالاتری در حذف فلزات سنگین نسبت به حالت توده یا بالک خود دارند [۲۲].

از مقدار بهینه ۱ گرم بر لیتر از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه، موجب حذف Cr(VI) تا ۸۴ درصد و Ni(II) تا ۹۳ درصد شده است. افزایش pH منجر به کاهش احیای فتوکاتالیزوری کروم شش ظرفیتی شده در حالی که حذف نیکل دو ظرفیتی افزایش می‌یابد. این تغییرات را می‌توان به غالب بودن گونه‌های $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ و $\text{Cr}(\text{OH})_3$ و $\text{Ni}(\text{OH})_2$ در pH های میانی و بالا نسبت داد. همچنین حذف فتوکاتالیزوری یون‌های یاد شده با افزایش غلظت این یون‌ها به علت احیای بیشتر مولکول‌های Ni(II) و Cr(VI) کاهش می‌یابد (شکل ۳) [۱۹].



شکل ۳. الف) تأثیر غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی و (ب) نیکل دو ظرفیتی بر کارایی حذف فتوکاتالیزوری با استفاده از فرآیند UV/TiO_2 . مقدار نانوذرات دی اکسید تیتانیوم ۱ گرم/لیتر و $\text{pH}=7$ [۱۹].

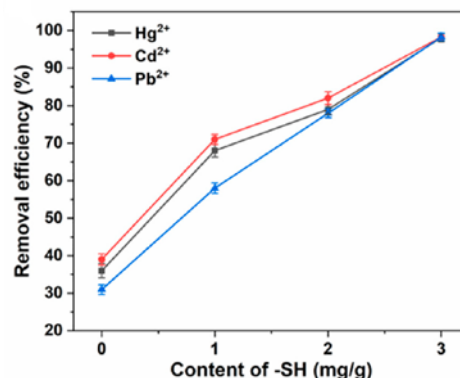
حذف آرسنیک از آب آشامیدنی بسیار حیاتی می‌باشد. سازمان بهداشت جهانی وجود حداکثر ۱۰ میکروگرم بر لیتر آرسنیک را در آب شرب مجاز اعلام کرده است. تحقیقات نشان داده است بیش از ۹۰ درصد آرسنیک موجود در آب‌های شرب ایران، پس از حدود ۳۰ دقیقه مجاورت با نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (۳ گرم بر لیتر) جذب می‌شود، ولی برای رسیدن به استاندارد شرب آرسنیک، ۶۰ دقیقه زمان لازم است و بعد از ۶۰ دقیقه، میزان جذب تغییری نمی‌کند. در واقع حذف آرسنیک به طور کلی با افزایش زمان افزایش می‌یابد که این افزایش در دو فاز سریع و کند، از هم قابل تشخیص است (شکل ۴). این امر نشان‌دهنده آن است که در مراحل اولیه، همه مکان‌های جذب موجود بر روی سطح جاذب خالی بوده و برای جذب سطحی در دسترس هستند. همچنین با افزایش

در یکی دیگر از پژوهش های انجام شده از نانوذرات اکسید تیتانیوم اصلاح شده با سولفو هیدریل (۳-پروپیل هیدروفوبیک تری

جدول ۴. حذف فلزات سنگین با دی اکسید تیتانیوم در دو اندازه توده و نانو [۲۲]

غلظت (g/l) TiO ₂	درصد جذب نانوذرات TiO ₂	درصد جذب در بالک TiO ₂	یون دو ظرفیتی
۰/۰۱	۹۹/۸	۸۶/۷	سرب
۰/۱	۹۹/۹	۹۴/۸	
۰/۵	۱۰۰	۹۵/۱	
۰/۰۱	۸۴/۳	۲۸/۷	کادمیم
۰/۱	۹۹/۸	۸۵/۹	
۰/۵	۹۹/۹	۹۷/۸	
۰/۰۱	۱۱/۵	۴/۱	نیکل
۰/۱	۹۲/۶	۲۱/۲	
۰/۵	۹۹/۲	۸۱/۵	

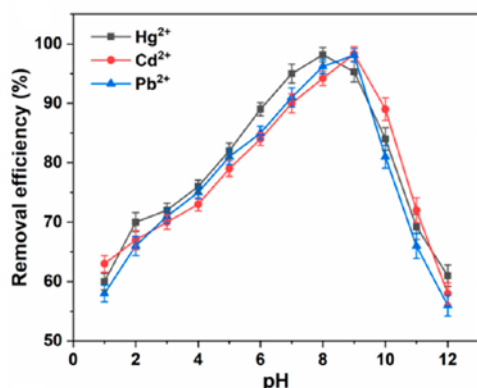
متوکسی سیلان) برای حذف کاتیون های فلزات سنگین کادمیم، سرب و جیوه استفاده شد. نتایج نشان داد که بیش از ۹۸ درصد این کاتیون های فلزات سنگین توسط نانوذرات اصلاح شده جدا شده و بعد از ۳ بار فرایند جذب- واجذب، عملکرد نانوذرات بیش از ۹۶ درصد بوده و کارایی آنها کاهش قابل توجهی نداشته است. این نانوذرات اصلاح شده از یک پتانسیل بسیار خوب برای جذب فلزات سنگین برخوردار می باشند. مطابق شکل ۵ نتایج نشان داد که با افزایش گروه های سولفو هیدریل بر روی سطح نانوذرات تا ۳ میلی گرم بر گرم، میزان جذب کاتیون های فلزات سنگین به صورت پیوسته افزایش می یابد [۲۳].



شکل ۵. اثر گروه های سولفو هیدریل در میزان جذب کاتیون های فلزات سنگین [۲۳]

همچنین افزایش دما از ۲۵ تا ۴۵ درجه سانتیگراد، تاثیر قابل توجهی در میزان جذب فلزات نداشته و نتایج مشابه بوده است. علاوه بر این نتایج نشان داد که در pH برابر با ۸ بیشترین جذب کاتیون

جیوه و pH برابر با ۹ بیشترین جذب کاتیون های فلزات سرب و کادمیم انجام شده است و با کاهش یا افزایش آن میزان جذب مطابق شکل ۶ کاهش یافته است. همچنین مشخص گردید که سرعت جذب در ابتدا زیاد بوده و بعد آهسته شده تا بعد از مدت ۴۰ دقیقه اشباع می گردد [۲۳].



شکل ۶. اثر pH در میزان جذب کاتیون های فلزات سنگین [۲۳]

۴- نانوذرات مغناطیسی

یکی دیگر از نانوذراتی که در صنایع مختلفی استفاده می شوند، نانوذرات مغناطیسی می باشند. ویژگی ممتاز این نانوذرات داشتن خاصیت مغناطیسی و امکان جداسازی آنها با یک میدان مغناطیسی خارجی از بقیه محیط است. این امر تاثیر قابل توجهی در کاهش هزینه ها دارد و نیاز به استفاده از تجهیزات و دستگاه های گران قیمت را کاهش داده است. همچنین زمان حذف و مصرف انرژی را نیز کم کرده است. علاوه بر این، اصلاح سطحی آنها با ترکیبات و مواد مختلف مانند پلیمرها موجب افزایش کارایی آنها به دلیل جداسازی ترکیبات و مواد مختلف به واسطه گروه عاملی موجود بر روی مواد پلیمری می گردد [۲۴]. به همین دلیل از این نانوذرات در کاربردهای بسیار زیادی از جمله پزشکی مانند رهایش دارو، درمان و شناسایی و جداسازی سلول ها و همچنین آلاینده ها استفاده می گردد [۲۵-۲۸]. تحقیقات نشان داده است که در میان نانوذرات مغناطیسی، نانوذرات اکسید آهن و به خصوص نانوذرات مگنتیت (Fe₃O₄) به دلیل خواص منحصر به فرد این نوع از نانوذرات شامل خصوصیت سوپر پارامغناطیسی، فوق اشباعیت، پذیرفتاری مغناطیسی به همراه اندازه ایده آل و ویژگی های فیزیکی و شیمیایی مناسب که به ساختار این ذرات وابسته است و همینطور به علت زیست سازگاری بالا، در کاربردهای مختلفی از جمله

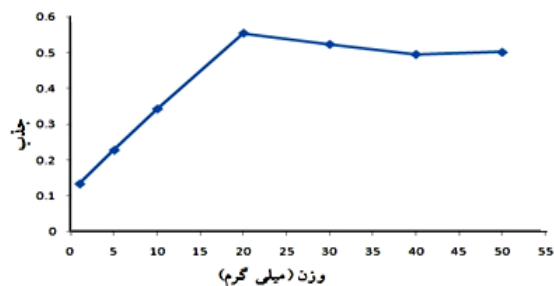
سیالات مغناطیسی، کاتالیست‌ها، فناوری زیستی/زیست پزشکی، ذخیره اطلاعات و جداسازی عناصر مضر و حفظ محیط زیست

بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند [۲۹، ۳۰].

در یکی از کارهای انجام شده از نانوذرات اکسید آهن برای حذف یون‌های کادمیم استفاده شد. در این پژوهش، مقدار بهینه نانوذرات و پارامترهای فرآیندی در حذف تعیین گردیده است. نتایج نشان داد که با غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم بر لیتر از یون کادمیم در فاضلاب، می‌توان با استفاده از یک میلی گرم از نانوذرات، در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد، pH بالاتر از ۵/۶، در مدت زمان ۱۰ دقیقه بیش از ۹۵ درصد از یون فلزی کادمیم را از محیط جدا نمود. همچنین مشخص گردید که با افزایش زمان به ۱ ساعت، افزایش مقدار نانوذرات به ۲ میلی گرم و افزایش دما به ۵۵ درجه سانتیگراد، تاثیر قابل توجهی در نتایج ایجاد نمی‌گردد و تنها به میزان ۲ تا ۴ درصد، حذف بهبود می‌یابد. اما کاهش آنها، مثلاً کاهش مقدار نانوذرات به ۰/۵ میلی گرم و کاهش دما از ۲۵ به ۱۵ درجه سانتیگراد موجب کاهش قابل توجه درصد حذف یون کادمیم، به ترتیب به میزان ۲۳ و ۵۳ درصد می‌گردد. همچنین با افزایش مقدار کادمیم درصد حذف به دلیل غیرفعال شدن جایگاه های جذب کاهش می‌یابد. علاوه بر این نتایج نشان داد که مکانیزم جذب به صورت الکترواستاتیکی بوده که به دلیل اتصال بین یون‌های کادمیم و نانوذرات اکسید آهن با بارهای مخالف یکدیگر می‌باشد که pH واکنش نقش کلیدی در این اتصال دارد [۳۱]. همچنین نانوذرات برای ۵ بار شستشو و مجدداً مورد استفاده قرار گرفتند که بازده جذب کاهش قابل توجهی نداشت.

همچنین در مطالعه دیگری از نانوذرات Fe_3O_4 اصلاح شده با عصاره گیاه جاشیر برای حذف فلزات سرب و کادمیم استفاده گردید. نتایج نشان داد که با مقدار بهینه ۲۰ میلی گرم جاذب و مقدار ۱۰۰ و ۵۰ میلی گرم بر لیتر یون کادمیم و سرب، بیشترین میزان جذب در pH بین ۶ تا ۶/۵ و مدت زمان ۴ دقیقه بدست می‌آید. همانطور که در شکل ۷ مشاهده می‌گردد، مشخص شد که در یک مقدار ثابت از آلودگی از هر دو نوع فلز، افزایش میزان جاذب یا نانوذرات به بالای ۲۰ میلی گرم تاثیری در بازده حذف ندارد و حتی به میزان خیلی کمی نسبت به ۲۰ میلی گرم کاهش یافته و بعد از آن، میزان

جذب ثابت می‌گردد. به عبارتی با افزایش مقدار جاذب از ۵ تا ۲۰ میلی گرم، میزان جذب سرب و کادمیم در یک مدت زمان مشخص



شکل ۷. اثر مقدار نانوذرات Fe_3O_4 در جذب یون سرب با غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم بر لیتر و در مدت زمان ۴ دقیقه [۳۲]

افزایش یافته است و بعد از ۲۰ میلی گرم تقریباً ثابت مانده است و در نتیجه مقدار بهینه ۲۰ میلی گرم گزارش شده است. همچنین آنها بیان کردند که علت عملکرد خوب این نانوذرات اصلاح شده در جذب یون‌های این فلزات سنگین، ناشی از برهمکنش بهتر بین این گیاه و فلزات به دلیل گروه هیدروکسیل گیاه جاشیر می‌باشد [۳۲].

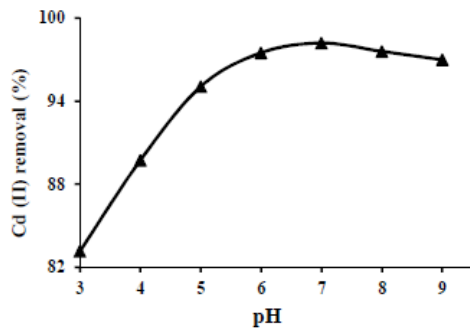
در پژوهش دیگری از نانوکامپوزیت Fe_3O_4/NiO با درصد‌های مختلف از NiO برای حذف یون سرب استفاده گردیده است. لازم به ذکر است که آنها در واکنش نانوذرات از گیاه هاگنیا^۱ به منظور پوشش نانوذرات، جلوگیری از کلوخه شدن آنها و افزایش برهمکنش با یون سرب و سنتز و پایداری بالاتر نانوذرات استفاده نموده‌اند [۳۳].

در یکی دیگر از مطالعات انجام شده نانوذرات Fe_3O_4 و خاک رس بنتونیت به هیدروژل شبکه‌ای شده از جنس پکتین اضافه شده و سپس از این نانوکامپوزیت در حذف کاتیون های فلزات سنگین مس، سرب و کادمیم موجود در آب استفاده گردیده است. آنها اثر زمان، غلظت مواد و pH را در حذف کاتیون های فلزات بررسی کرده و نتایج نشان داده که در pH برابر با ۷ و مدت زمان ۶۰ دقیقه و مقدار ۰/۰۳ گرم از جاذب، بازده حذف این فلزات بین ۸۷ تا ۹۵ درصد می‌باشد [۳۴]. در مطالعه دیگری از نانوذرات Fe_3O_4 با لیگنین برای حذف کاتیون های فلزات سنگین مس، کروم و نیکل و همچنین رنگ متیلن بلو استفاده گردیده است. نتایج نشان داده که نانوذرات دارای ساختار کروی بوده و بازده بالای ۹۸ درصد در حذف را دارا می‌باشند. نکته مهم در این روش سنتز یک مرحله‌ای

¹ Hagenia abyssinica

نشان دهنده رقابت بالای این دو یون در اتصال به جاذب و یا برهمکنش با گروه های آمین و هیدروکسیل جاذب است [۴۴].

در یکی دیگر از پژوهش های انجام شده از نانوذرات Fe_3O_4



شکل ۸. تاثیر pH بر روی درصد حذف یون کادمیم از محیط در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه و با غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم بر لیتر از کادمیم [۴۴]

متخلخل با اندازه ۱۵ نانومتر و اندازه حفرات بین ۲ تا ۶۰ نانومتر برای حذف کاتیون های فلزات سنگین نیکل، مس، سرب و کادمیم استفاده شده است. مطابق جدول ۵، نتایج نشان می دهد که میزان جذب یون های فلزات سنگین به صورت تنها در محلول بیشتر از زمانی است که مخلوطی از یون های فلزات سنگین در کنار هم باشند. همچنین در این کار، بیشترین میزان جذب مربوط به کاتیون فلز سرب می باشد [۴۵].

جدول ۵. درصد حذف کاتیون های فلزات سنگین با استفاده از نانوذرات متخلخل Fe_3O_4 در دو حالت تنها در آب و مخلوطی از فلزات سنگین در آب [۴۵]

نوع فلز				درصد حذف
Pb^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	
۹۸	۸۷	۹۰	۷۸	به صورت تنها در آب
۸۶	۸۰	۸۴	۵۴	در مخلوطی از کاتیون های فلزات سنگین

مطابق شکل ۹ بهترین pH حذف این فلزات برابر با ۵ می باشد که بازده حذف مطابق شکل ۹ الف به حداکثر مقدار خود رسیده است. علت این افزایش در بازده حذف را می توان ناشی از کاهش پتانسیل زتای نانوذرات اکسید آهن به مقادیر منفی و در نتیجه برهمکنش الکترواستاتیک بین یون های فلزات سنگین با بار مثبت و یون های اکسید آهن با بار منفی بیان نمود. علاوه بر این در pH پایین تر دانسیته پروتون در محیط بالا بوده و بین یون های فلزات سنگین و پروتون در جذب نانوذرات اکسید آهن رقابت برقرار می شود. همچنین بر اساس نتایج مشخص گردید که میزان شستشو^۱ یا

این نانوذرات با استفاده از روش حلال گرمایی بوده که موجب کاهش هزینه آنها می شود [۳۵].

علاوه بر این از نانوذرات مغناطیسی دیگر و همینطور ترکیب آنها با مواد دیگر جهت بهبود فرآیند جداسازی استفاده گردیده است [۳۶-۳۸]. به عنوان مثال در یکی از پژوهش های انجام شده از نانوذرات مغناطیسی نیکل فریت که با کیتوزان اصلاح شده است برای حذف کادمیم (II) استفاده شده است. لازم به ذکر است که امروزه از بسیاری از مواد پلیمری برای حذف فلزات استفاده می گردد [۸، ۳۹، ۴۰]. در میان آنها کیتوزان به دلیل داشتن گروه های عاملی مختلف مانند آمین و هیدروکسیل و در نتیجه امکان اتصال به یون های فلزی مختلف، قیمت مناسب، طبیعی بودن و در دسترس بودن مورد توجه زیاد پژوهشگران قرار گرفته است [۴۱، ۴۲]. اما به دلیل فرآیند سخت جدا کردن کیتوزان با روش های رایج مثل فیلتر کردن و ته نشینی بعد از حذف یون های فلزات، در این کار آنها را با نانوذرات مغناطیسی ترکیب نموده تا فرآیند حذف تسهیل گردد [۴۳]. همانطور که بیان شد، یکی از مهمترین پارامترها در جذب سطحی، pH می باشد که در شکل ۸، اثر آن بر درصد حذف یون کادمیم مشاهده می گردد. نتایج نشان داده که در pH زیر ۳، کیتوزان حل شده و در pH بالای ۹ نیز، یون های فلزی به صورت هیدروکسید رسوب کرده و امکان حذف ندارند. اما در pH برابر با ۷ بازده حذف کادمیم توسط نانوکامپوزیت $NiFe_2O_4-CS$ حدود ۹۹ درصد می باشد. نکته مهم دیگر در استفاده از جاذب ها، قابلیت بازیافت آنها بعد از فرآیند حذف می باشد. نتایج در این مطالعه نشان داده که بعد از ۱۰ بار استفاده و شستشوی نانوکامپوزیت با محلول آب و اسید نیتریک، تنها ۱/۴ درصد، بازده حذف نسبت به حالت اول کاهش یافته است که نشان دهنده این امر است که می توان از آن برای دفعات زیادی استفاده نمود و در نتیجه هزینه تولید آن کاهش می یابد. علاوه بر این، در این مطالعه اثر یون های دیگر بر بازده حذف نیز بررسی شده است. نتایج نشان داده در محلولی که حاوی یون کادمیم و یکی از یون های مس، سرب و روی باشد، بازده واکنش بین ۴۷ تا ۶۵ درصد کاهش می یابد. بیشترین کاهش مربوط به حضور یون های مس بوده که

¹ Leaching

تاثیر قابل توجهی دارد. لذا به نظر می‌رسد هر چقدر بر همکنش یا اتصال مواد جاذب و آلاینده قوی‌تر باشد، بازده حذف بهتر خواهد بود. همچنین بقیه فاکتورها مانند مقدار نانوذرات (جاذب) و یا زمان

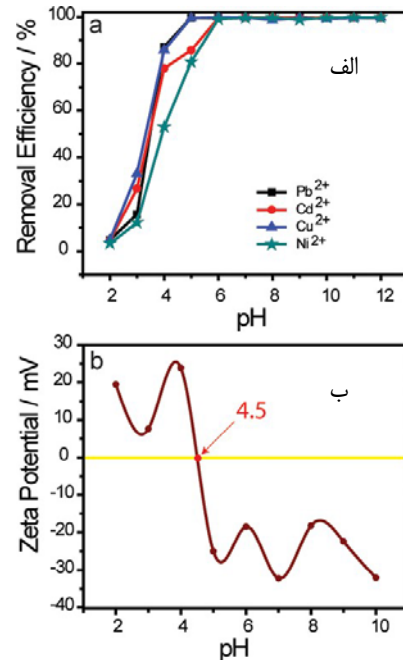
تجزیه نانوذرات اکسید آهن در pH های مختلف بسیار کم بوده (بیشترین مقدار آن در pH برابر با ۲ می‌باشد) و قابل صرنظر کردن می‌باشد [۴۵].

جدول ۶. نتایج حاصل از مطالعات مختلف

مرجع	نوع نانوذره	نوع فلز سنگین	درصد جداسازی %	pH	زمان جداسازی (دقیقه)
[۱۷]	نانوذرات ZnO	کادمیم	۸۹	۵-۷	۱۵
[۱۵]	ZnO سنتز سبز	کادمیم	۸۵	۷	۱۲۰
[۱۸]	ZnO نانوصفحات	مس/سرب/نقره	۹۴ تا ۹۷	۵	۳۰
[۲۱]	TiO ₂	آرسنیک	بیشتر از ۹۰	۷	۳۰
[۲۳]	TiO ₂ سولفیدریل	جیوه/کادمیم/سرب	۹۸	۸-۹	۴۰
[۲۲]	TiO ₂	سرب/کادمیم/م/نیکل	۱۰۰	۸	۱۲۰
[۳۱]	Fe ₃ O ₄	کادمیم	۹۵	۵/۶	۱۰
[۳۴]	Pectin Gel /Fe ₃ O ₄ /Bentonite	مس/سرب/کادمیم	۸۷ تا ۹۵	۷	۶۰
[۴۵]	مزوپور Fe ₃ O ₄	مس/سرب/کادمیم/نیکل	۹۸ تا ۸۷	۶	۱۲۰

نیز یک مقدار بهینه دارند که کمتر از آن میزان جذب کاهش یافته و با افزایش مقدار آن معمولاً، درصد یا بازده حذف تغییری نمی‌کند و حتی ممکن است اثر کاهشی نیز داشته باشد. از نانوذرات و اکسیدهای فلزی مختلفی برای حذف کاتیون های فلزات سنگین استفاده گردیده است که در بین آنها، به نظر می‌رسد که نانوذرات مغناطیسی به دلیل داشتن دو ویژگی یا اصطلاحاً دوعامله بودن از اهمیت بیشتری برخوردار می‌باشند. یکی قابلیت اصلاح سطحی و عامل دار شدن توسط مواد مختلف و دیگری خاصیت مغناطیسی و امکان جدا کردن ترکیبات مختلف از محیط به واسطه یک میدان مغناطیسی خارجی که موجب کاهش هزینه و افزایش بازده می‌گردد.

مراجع



شکل ۹. تاثیر pH بر روی بازده حذف کاتیون های فلزات سنگین (الف) و تغییر پتانسیل زتا با تغییر pH (ب) [۴۵]

در جدول ۶، بازده بدست آمده و عوامل موثر بر واکنش برای حذف فلزات سنگین با استفاده از نانوذرات فلزی در شرایط بهینه با توجه به تعدادی از مقالات بررسی شده در این پژوهش، جهت مقایسه ذکر گردیده است. البته لازم به ذکر است که برای دستیابی به بهترین حالت و تعیین نوع نانوذره، شرایط محیطی و همچنین بررسی مطالعات دیگر نیز لازم می‌باشد.

۴- نتیجه گیری

وجود فلزات سنگین در آب و در نتیجه آن در مواد خوراکی موجب ابتلای انسان به انواع بیماری‌ها و از جمله سرطان می‌شود. لذا حذف آنها از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است. فرآیندهای حذف زیادی استفاده گردیده است که به نظر می‌رسد، فرآیند جذب سطحی به دلیل ویژگی‌هایی که دارد، بیشتر مورد توجه محققان و صنایع مختلف قرار گرفته است. در این فرآیند نیز فاکتورهای مختلفی مانند مقدار جاذب، غلظت آلاینده، دما، زمان و pH واکنش موثر هستند که در این میان pH واکنش به دلیل ایجاد شرایط برهمکنش دو ماده با یکدیگر از طریق پیوندهای الکترواستاتیکی،

13. L. Liu. X.-B. Luo. L. Ding, S.-L. Luo, in: X. Luo, F. Deng, (Eds.), *Nanomaterials for the Removal of Pollutants and Resource Reutilization*, Elsevier 2019.
14. M. H. Sosa Lissarrague. S. Alshehri. A. Alsalhi. V. L. Lassalle, I. López Corral, *Adsorpt. Sci. Technol.* 2023, 2728305 (2023).
15. V. Dhiman, N. Kondal, *Colloids Interface Sci. Commun.* 41, 100380 (2021).
16. A. T. Le. S.-Y. Pung. S. Sreekantan. A. Matsuda, D. P. Huynh, *Heliyon* 5, e01440 (2019).
17. M. S. Ehrampoush, MH; Zarei, S; Ebrahimi, A; Askari Shahi, M; Safdari, M, *Scientific Research Journal of Yazd Medical Sciences University* 13 (2014) 1.
18. Z. H. A. Jafari Beheshti H., Leila; Sadat Shah Velayati, Ashraf, *Nano mater. (Research of nano composite materials)* 11, 11 (2019).
19. M. Shirzad Siboni. M. T. Samadi. A. R. Rahmani. A. R. Khataee. M. Bordbar, M. R. Samarghandi, *Iranian Journal of Health and Environment* 3, 261 (2010).
20. A. Marefat. A. Karbassi. B. Aghabarari, E. Rodríguez Castellón, *Journal of Water and Wastewater; Ab va Fazilab (in persian)* 33, 82 (2022).
21. A. N. Nazari, M; Yari, AR, *Qom Univ Med Sci J* 13, 62 (2019).
22. K. E. Engates, H. J. Shipley, *Environ. Sci, Pollu. Res.* 18, 386 (2011).
23. B. Chen. L. Li. L. Liu, J. Cao, *Front. Chem.* 10 (2023).
1. Z. Moosavinasab. S. Esmailzadeh, A. Haghghi, *J. Water Wastewater Sci. Engin.* 8, 3 (2023).
2. M. Zaynab. R. Al-Yahyai. A. Ameen. Y. Sharif. L. Ali. M. Fatima. K. A. Khan, S. Li, *J. King Saud Univ. Sci.* 34, 101653 (2022).
3. Kiran. R. Bharti, R. Sharma, *Mater. Today: Proceedings* 51, 880 (2022).
4. Z. Bao. H. Feng. W. Tu. L. Li, Q. Li, *Environ Sci Pollut Res* 29, 35501 (2022).
5. M. E. Mahmoud. S. M. Elsayed. S. E. M. E. Mahmoud. R. O. Aljedaani, M. A. Salam, *J. Mol. Liq.* 347, 118274 (2022).
6. S. Mitra. A. J. Chakraborty. A. M. Tareq. T. B. Emran. F. Nainu. A. Khusro. A. M. Idris. M. U. Khandaker. H. Osman. F. A. Alhumaydhi, *J. Simal-Gandara, J J. King Saud Univ. Sci.* 34, 101865 (2022).
7. L. Parida, T. N. Patel, *Environ. Monit. Assess.* 195, 766 (2023).
8. S. Jadoun. J. P. Fuentes. B. F. Urbano, J. Yáñez, *J. Environ. Chem. Eng.* 11, 109226 (2023).
9. T. A. Saleh. M. Mustaqeem, M. Khaled, *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* 17, 100617 (2022).
10. M. Z. A. Zaimee. M. S. Sarjadi, M. L. Rahman, *Water* 13, 2659 (2021).
11. S. Rajendran. A. K. Priya. P. Senthil Kumar. T. K. A. Hoang. K. Sekar. K. Y. Chong. K. S. Khoo. H. S. Ng, P. L. Show, *Chemosphere* 303, 135146 (2022).
12. S. Ethaib. S. Al-Qutaifia. N. Al-Ansari, S. L. Zubaidi, *Environments* 9, 123 (2022).

35. S. Li. X. Li. S. Li. P. Xu. Z. Liu, S. Yu, Int. J. Biol. Macromol. 259, 128971 (2024).
36. M. U. Saleem. H. Hussain. S. Shukrullah. M. Yasin Naz. M. Irfan. S. Rahman, A. A. J. Ghanim, ACS Omega 9, 3507 (2024).
37. E. Esmaeili Lashkarian. S. Ahmadi, F. Beigmohammadi, Int. J. New Chem. 11, 362 (2024) 362.
38. F. Almomani. R. Bhosale. M. Khraisheh. A. kumar, T. Almomani, Appl. Surf. Sci. 506, 144924 (2020).
39. H. Wu. G. Lin. C. Liu. S. Chu. C. Mo, X. Liu, Trends Environ. Anal. Chem. 36, e00178 (2022).
40. S. Radoor. J. Karayil. A. Jayakumar, S. Siengchin, J. Water Proc.Engineering 59, 104983 (2024).
41. U. Haripriyan. K. P. Gopinath, J. Arun, Mater. Lett. 312, 131670 (2022).
42. A. M. Omer. R. Dey. A. S. Eltaweil. E. M. Abd El-Monaem, Z. M. Ziora, Arab. J. Chem. 15, 103543 (2022).
43. K. Wang. F. Zhang. K. Xu. Y. Che. M. Qi, C. Song, RSC Adv. 13, 6713 (2023).
44. A. Homayonfard. M. Miralinaghi. R. Haji Seyed Mohammad Shirazi, E. Moniri, Journal of Water and Wastewater; Ab va Fazilab (in persian) 31 (2020) 112.
45. T. P. Fato. D.-W. Li. L.-J. Zhao. K. Qiu, Y.-T. Long, ACS Omega 4, 7543 (2019).
24. A. H. Haghghi. S. Taherinezhad, Z. Babaei, Nano World 18, 54 (2022).
25. A. H. Haghghi. M. T. Khorasani. Z. Faghieh, F. Farjadian, Heliyon 6 (2020).
26. A. H. Haghghi. Z. Faghieh. M. T. Khorasani, F. Farjadian, J. Magn. Magn. Mater. 490, 165479 (2019).
27. A. H. Haghghi, Iranian Chemical Engineering Journal (2024).
28. Y. P. Yew. K. Shameli. M. Miyake. N. B. B. Ahmad Khairudin. S. E. B. Mohamad. T. Naiki, K. X. Lee, Arab. J. Chem. 13, 2287 (2020).
29. S. Liu. B. Yu. S. Wang. Y. Shen, H. Cong, Adv. Colloid Interface Sci. 281, 102165 (2020).
30. L. S. Ganapathe. M. A. Mohamed. R. Mohamad Yunus, D. D. Berhanuddin, Magnetochemistry 6, 68 (2020).
31. L. Karimi Takanlu. M. Farzadkia. A. H. Mahvi. A. Esrafiy, M. Golshan, Iranian Journal of Health and Environment 7, 171 (2014).
32. M. F. F. Nematollahi; S, Zamani; M, Zeynali, Food Thechnology & Nutrition 15, 99 (2018).
33. A. E. Ferenj. D. M. Kabtamu. A. H. Assen. G. Gedda. A. A. Muhabie. M. Berrada, W. M. Girma, ACS Omega 9, 6803 (2024).
34. S. T. Maleki. P. Beigi, M. Babamoradi, Mate. Sci. Engin.: B 298, 116899 (2023).



A brief review on adsorption of heavy metals using widely used metal oxide nanoparticles including zinc oxide, titanium dioxide and iron oxide

A.H. Haghighi^{1*}, Sh. Esmailzadeh^{2,3}

¹Department of Polymer Engineering, Shiraz Branch, Islamic Azad University, Shiraz, Iran

²Department of Chemistry, Darab Branch, Islamic Azad University, Darab, Iran

³Department of Applied Researches, Chemical, Petroleum & Polymer Engineering Research Center, Shiraz branch, Islamic Azad University, Shiraz, Iran

Abstract: The rapid process of industrialization and increased use of heavy metals such as mercury, cadmium, lead, copper, silver and arsenic in the last two decades has inevitably led to the increase of these metals in environments. The introduction of such compounds through industrial, urban and agricultural sewage, etc., has created conditions that are always considered a threat to human health. Therefore, it is very necessary to remove these pollutants from the point of view of public health and environmental pollution control. Therefore, in this article, the investigation and application of a number of nanometal oxides that are used in the separation of these dangerous substances, as well as the factors affecting the separation process, have been briefly discussed.

Keywords: Heavy metal cations, Sorbent, Pollutants.