

## Synthesis of Starch-Iron Oxide Nanocomposite by Coprecipitation Method and Its Use for Adsorption of Nickel and Cadmium from Wastewater

Keshvardoostchokami M<sup>1,2</sup>, Azimi M<sup>1</sup>, Piri F<sup>1</sup>, Zamani A<sup>2</sup>

1. Organic Chemistry Research Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, Zanjan, Iran

2. Environmental Science Research Laboratory, Department of Environmental Science, Faculty of Science, University of Zanjan, Zanjan, Iran

\* *Corresponding author.* Tel: +982433054046, Fax: +982432283203, E-mail: minak@sdu.edu.cn

Received: Jul 26, 2018

Accepted: Jul 29, 2019

### ABSTRACT

**Backgrounds & objectives:** Contamination of the environment by heavy metals, pollute water and agricultural products. The aggregation of these metals will cause various diseases for human. Therefore, it is important to study how to make them safe. The purpose of this study is to evaluate the efficiency of starch-iron oxide nanocomposite in removing two heavy metals, nickel and cadmium, from wastewater.

**Methods:** In this study, an attempt was made to use starch as natural polymer to prepare starch-iron oxide nanocomposites. Its structural properties and functional groups were investigated using scanning electron microscopy (FE-SEM), elemental decomposition (EDX) and Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy. Then, the efficiency of starch-iron oxide nanocomposite as an adsorbent for the removal of heavy metals including nickel and cadmium from continuous synthetic solutions was investigated. For this purpose, aqueous solution with a concentration of 1000 mg/l of nickel and cadmium metals was prepared. The effect of adsorbent amount, pH and contact time on the removal process was studied. Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm models were used for study of procedure isotherm.

**Results:** The synthesized nanocomposite has good efficiency in removing nickel and cadmium. Maximum uptake of heavy metal ions was occurred at pH=4, using 0.05g of starch-iron oxide nano-composite from 20 ml aqueous solutions content 10 ppm of two studied ions. The adsorption efficiencies were found to be pH dependent which because of ionic interaction, by increasing pH value the removal increased. The cadmium adsorption process follows the Freundlich equation, while the nickel metal does not follow any of the equations. Investigations of kinetics of the process were performed and showed pseudo second-order model has the best correlation for adsorption procedure.

**Conclusion:** In general, this investigation showed that, the fabricated adsorbent has high efficiency for removal of nickel and cadmium ions. But application of this method in the industry should be economically evaluated.

**Keywords:** Nanocomposite; Starch; Iron Oxide; Adsorption; Nickel; Cadmium

# سنتر نانو کامپوزیت نشاسته- آهن اکسید به روش هم رسوبی و استفاده از آن برای جذب نیکل و کادمیوم از فاضلاب

مینا کشور دوست چوکامی<sup>۱\*</sup>، مهدیه عظیمی<sup>۱</sup>، فریده پیری<sup>۱</sup>، عباسعلی زمانی<sup>۲</sup>

۱. گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

۲. گروه علوم محیط زیست، دانشکده علوم پایه، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

\* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۲۴۳۳۰۵۴۰۴۶ فکس: ۰۲۴۳۲۲۸۳۲۰۳ ایمیل: minak@sdu.ac.ir

## چکیده

**زمینه و هدف:** آلوده شدن محیط زیست به فلزات سنگین سبب آلودگی آب و محصولات کشاورزی شده است. این فلزات ویژگی تجمع پذیری زیستی دارند و ورود آن‌ها به بدن انسان بیماری‌های زیادی به همراه خواهد داشت. بنابراین مطالعه در زمینه بی‌خطر سازی آن‌ها دارای اهمیت است. هدف از این تحقیق سنتز و بررسی کارایی نانو کامپوزیت نشاسته- آهن اکسید در حذف دو فلز سنگین نیکل و کادمیوم از فاضلاب می‌باشد.

**روش کار:** در این پژوهش تلاش شده است تا از پلیمر طبیعی نشاسته برای تهیه نانو کامپوزیت نشاسته- آهن اکسید استفاده شود. ویژگی‌های ساختاری و گروه‌های عاملی آن با استفاده از آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی از نوع گسیل میدانی (FE-SEM)، تجزیه عنصری (EDX) و طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) مورد بررسی قرار گرفت. سپس کارایی نانو کامپوزیت نشاسته- آهن اکسید به عنوان جاذب برای حذف فلزات سنگین نیکل و کادمیوم به روش پیوسته از محلول‌های سنتزی بررسی شد. به این منظور، محلول آبی مادر با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر از فلزات نیکل و کادمیوم تهیه شد. اثر مقدار جاذب، pH و زمان تماس در فرایند حذف مطالعه شد. ضریب همبستگی هم‌دما لانگمویر، فروندلیچ و تمکین نیز بررسی شدند.

**یافته‌ها:** نانو کامپوزیت سنتز شده از کار آبی مناسبی در حذف نیکل و کادمیوم برخوردار است. به طوری که بیشترین مقدار جذب با ۰/۰۵ گرم از جاذب تهیه شده از محلول با غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر از یون‌های نیکل و کادمیوم و pH برابر ۴ به دست آمد. با افزایش مقدار pH راندمان جذب افزایش یافت که نشان‌دهنده سازوکار تبادل یونی است. فرآیند جذب فلز کادمیوم از معادله فروندلیچ پیروی می‌کند در حالی که فلز نیکل از هیچ کدام از معادله‌ها پیروی نمی‌کند. ضریب همبستگی معادله‌های سینتیکی هر دو فلز با همبستگی بسیار مناسب، انطباق خوبی با معادله شبه درجه دوم نشان داد.

**نتیجه گیری:** نتایج نشان دادند که جاذب تهیه شده کارایی مناسبی در حذف فلزات سنگین نیکل و کادمیوم دارد. با توجه به این که آزمایش در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد کاربرد این روش در صنعت باید از جنبه اقتصادی مورد بررسی قرار گیرد.

**واژه‌های کلیدی:** نانو کامپوزیت، نشاسته، آهن اکسید، جذب، نیکل، کادمیوم

پذیرش: ۹۸/۵/۷

دریافت: ۹۷/۵/۴

## مقدمه

آلودگی فلزات سنگین شده است. میزان تخلیه آلاینده‌های فلزی به محیط و زمین‌های کشاورزی روز به روز در حال افزایش است. تجمع فلزات سنگین

امروزه فعالیت‌های صنعتی و افزایش زندگی شهری سبب افزایش آلودگی‌های محیط زیستی، به‌ویژه

جذب فلزات سنگین استفاده شده است. به‌عنوان نمونه گزارش شده است که نشاسته دارای اتصالات عرضی و حاوی گروه‌های کربوکسی متیل و زانتان-نشاسته متخلخل برای جذب یون‌های فلزی از آب‌های آلوده بسیار مؤثر هستند (۱۳،۱۴).

در کار حاضر با توجه به زیست‌سازگاری و زیست‌تخریب‌پذیری نشاسته، این پلیمر با نانوذرات آهن اکسید ترکیب شده و پس از شناسایی نانو کامپوزیت حاصل، توانایی آن به‌عنوان جاذبی مناسب در حذف فلزات سنگین نیکل و کادمیم مورد بررسی قرار گرفت. این مطالعه با هدف جمع‌آوری و مدیریت باتری‌های فرسوده و امکان بازیافت دو فلز نیکل و کادمیم از آن انجام شده است. تأثیر پراسنجه‌های کارآمد بر فرآیند همچون مقدار جاذب، pH و زمان فرآیند بررسی شد.

### روش کار

#### مواد و دستگاه‌های به‌کار برده شده در ساخت و

##### شناسایی نانو کامپوزیت نشاسته- آهن اکسید

مواد مورد استفاده در این کار شامل نشاسته سیب‌زمینی، پودر فلزات نیکل و کادمیوم، هیدروکلریک‌اسید، نیتریک‌اسید، سود و نمک آهن (III) کلرید هستند که از شرکت مرک تهیه شدند. استون از شرکت مجلی خریداری شد. دستگاه‌های استفاده شده در ساخت نانوذرات، ترازو (Electronic Balance FX 400)، حمام اولتراسونیک (Bandelin, DT102H)، همزن (IKA KS 260) و سانتریفیوژ (Universal 320) هستند. برای تنظیم pH از دستگاه pH متر Metrohm مدل ۸۲۷ استفاده شد. برای اندازه‌گیری غلظت نیکل و کادمیوم از دستگاه جذب اتمی مدل شعله‌ای (Varian 220 AA) استفاده شد.

##### سنتز نانو کامپوزیت نشاسته- آهن اکسید

جهت سنتز نانو کامپوزیت نشاسته- آهن اکسید، نخست ۱ گرم نشاسته به ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر

در گیاهان و حیوانات و از طریق زنجیره غذایی به انسان، خسارات احتمالی بهداشتی و زیست‌محیطی به دنبال خواهد داشت. دو فلز کادمیم و نیکل از پرکاربردترین این فلزها هستند که ویژگی تجمع‌پذیری زیستی نیز دارند (۱). استفاده از باتری‌های نیکل و کادمیم یکی از منابع بسیار مهم ورود این دو عنصر به محیط‌زیست می‌باشد. از این نوع باتری‌ها در ابزارهای الکتریکی قابل‌حمل و سبک مانند چراغ قوه، رادیو، دستگاه‌های کنترل، تلفن‌های پیام‌گیر و روشنایی‌های اضطراری استفاده می‌شود. افزایش بهره‌گیری از باتری‌ها و کاربردهای گسترده آن‌ها، افزایش زباله‌های صنعتی و پیامدهای زیست‌محیطی این کالا را به همراه داشته است. پسماندهای باتری، سبب افزایش آلودگی‌های ناشی از فلزات سنگین باتری‌ها شده است و امروزه تلاش می‌شود تا این خطر با بازیافت دوباره فلزها از باتری‌های مصرفی کاهش یابد (۲). روش‌های مختلفی مانند رسوب‌دهی، اسمز معکوس، تبادل یون، تبخیر و جذب سطحی برای جذب فلزات سنگین وجود دارد (۷-۳). ولی از این میان، جذب سطحی از نقطه‌نظر کارایی و اقتصادی بسیار موردتوجه است که به‌منظور بالا بردن کارایی و ظرفیت جذب، مواد طبیعی با هم ترکیب می‌شوند (۱۰-۸). نشاسته پلیمری زیستی با ویژگی تجدیدپذیری و زیست‌تخریب‌پذیری است. به این دلیل این پلیمر با پتانسیل بسیار زیاد و قیمت کم برای استفاده در صنایع غذایی و غیرغذایی مورد استفاده قرار می‌گیرد (۱۱). این کربوهیدرات پلیمری، از واحدهای گلوکز بدون آب و حاوی دو میکرو ساختار خطی (آمیروز) و شاخه‌ای (آمیلوپکتین) تشکیل شده است. آمیروز یک ساختار خطی دارد که از اتصال واحد-های گلوکز از طریق پیوندهای آلفا-۱و۴ تشکیل شده است (۱۲). آمیلوپکتین ساختار بسیار شاخه‌ای دارد که از ارتباط زنجیره‌های حاوی پیوندهای آلفا-۱و۴ کوتاه به طریق پیوندهای آلفا-۱و۶ تشکیل شده است (۱۲). در مطالعه‌های مختلف از نشاسته اصلاح‌شده برای

شدند. برای تهیه محلول مادر با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر از یون‌های فلزی نیکل و کادمیوم، از پودر فلزات نیکل و کادمیوم استفاده شد. برای حل کردن پودرهای فلزی از اسید نیتریک با خلوص تجزیه‌ای استفاده شد. پس از انحلال کامل پودر در اسید نیتریک، مقدار اضافی اسید با گرمادادن تبخیر شد. سپس از این محلول، محلول‌های مورد نیاز ساخته شدند. درصد جذب توسط معادله زیر محاسبه شد:

$$A(\%) = \frac{C_{Int} - C_{Fin}}{C_{Int}} * 100$$

A درصد جذب یون‌های فلزی،  $C_{int}$  غلظت یون فلزی در محلول اولیه،  $C_{fin}$  غلظت در محلول نهایی. این آزمایش‌ها برای پراسنجه‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. نخستین و مهم‌ترین پراسنجه مورد بررسی pH در محدوده‌های مختلف بود. پس از یافتن pH بهینه پراسنجه مقدار جذب مورد مطالعه قرار گرفت.

به منظور تعیین بار سطحی نانو کامپوزیت نشاسته- آهن اکسید، محلول ۰/۰۰۵ مولار محلول سدیم کلرید (مرک) تهیه شد. ۲۰ میلی لیتر از محلول با pH-های مختلف ۱۲، ۱۰، ۸، ۶، ۴ و ۲ تنظیم شد و پس از آن ۰/۰۵ گرم از جاذب مورد نظر در آن محلول‌ها ریخته و پس از مدت ۲۴ ساعت با ۳۵۰ دور در دقیقه روی همزن قرار گرفته و دوباره pH آن‌ها خوانده شد (۱۵).

جدول ۱. شرایط جذب اتمی در تعیین یون‌های فلزات سنگین

شعله	محدوده خطی (میلی گرم بر لیتر)	طول موج (نانومتر)	عنصر
هوا- استیلن	۰/۱ - ۲۰	۲۳۲	نیکل
هوا- استیلن	۰/۰۲ - ۳	۲۲۸/۸	کادمیوم

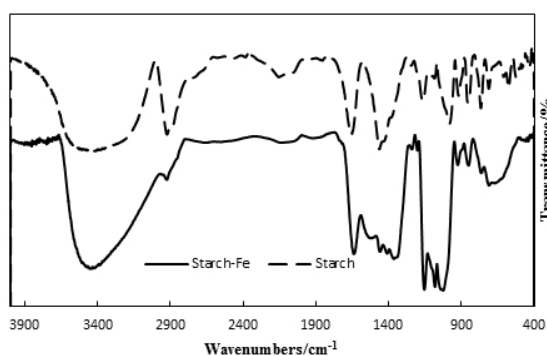
برای تهیه نمونه حقیقی از باتری‌های فرسوده استفاده شد. تهیه محلول فروشویی به این صورت انجام گرفت که نخست نوارهای لوله شده باطری در هاون ساییده و پودر شد. ۲ گرم از پودر باطری با ۲۰ میلی لیتر محلول ۱:۱ نیتریک اسید و هیدروکلریک

اضافه شد و روی همزن مغناطیسی و تحت حرارت به طور کامل حل شد. سپس ۰/۵ گرم از نمک آهن (III) کلرید به محلول فوق اضافه شد. محلول به مدت ۱۵ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار گرفت. سپس به آن محلول سود و سپس استون اضافه شد تا نشاسته رسوب پیدا کند. پس از ده دقیقه رسوبات حاصل با ۲۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شده و به منظور کاهش pH، سه بار با آب مقطر شسته و خشک شدند. به منظور یافتن یک ترکیب مناسب از جاذب، سه نسبت مختلف ۴ به ۱، ۲ به ۱ و ۱ به ۰/۵ از نانو کامپوزیت نشاسته- آهن اکسید ساخته شد. برای شناسایی نانوذرات پلیمری از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) و طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) مدل (zeiss, Sigma-vp) ساخت کشور آلمان و طیف‌سنج تبدیل فوریه مادون قرمز FT-IR مدل (Bruker Vector 22) استفاده شد.

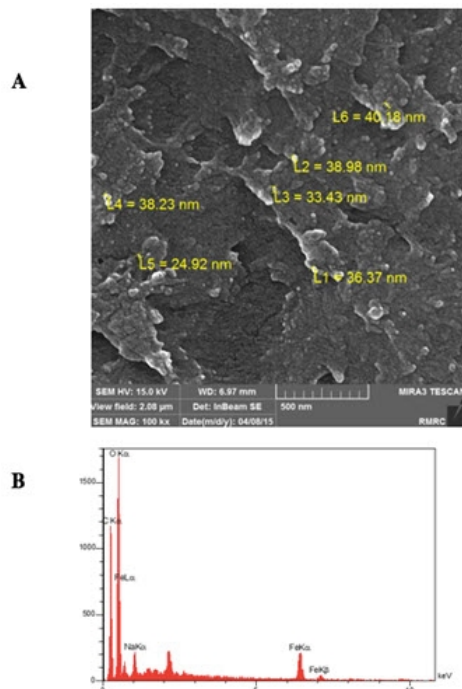
#### روش بررسی کاربرد نانو کامپوزیت تهیه شده در جذب فلزات سنگین

استفاده از جاذب‌های تهیه شده با نسبت‌های مختلف نشان داد که مقدار جذب با افزایش مقدار آهن نخست افزایش پیدا می‌کند و سپس روندی ثابت دنبال می‌کند. به همین دلیل در تمام مرحله‌های دیگر این مطالعه از جاذب نانو کامپوزیتی به نسبت آهن (۰/۵): نشاسته (۱) استفاده شد. در انجام آزمایش‌های جذب، ۰/۰۵ گرم از نسبت‌های مختلف نانو کامپوزیت ساخته شده با ترازو وزن شده و با ۲۰ میلی لیتر از محلول با غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر از هر دو فلز سنگین به مدت ۳۰ دقیقه با ۳۰۰ دور در دقیقه روی همزن هم زده شد و پس از آن با سانتریفیوژ جداسازی انجام شد و جذب آن توسط دستگاه جذب اتمی خوانده شد. قبل از اندازه گیری مقدار یون‌های فلزی در نمونه‌ها، نمودار کالیبراسیون رسم شد. شرایط جذب اتمی در تعیین و رسم منحنی کالیبراسیون در جدول ۱ آورده شده است. محلول‌های استاندارد از رقیق کردن محلول مادر تهیه

همان‌طور که در تصویر FE-SEM به‌دست‌آمده از نانو کامپوزیت نشاسته- آهن اکسید (شکل ۲A) مشاهده می‌شود، ذرات آهن اکسید درون سیستم به طور یکنواخت توزیع شده و اندازه ذرات آهن اکسید بین ۲۰ تا ۵۰ نانومتر است. طیف EDX در شکل ۲B مقدار آهن (۲/۱۹٪)، کربن (۴۹/۷۱٪) و اکسیژن (۴۶/۸۹٪) را در نانو کامپوزیت نشاسته- آهن اکسید نشان می‌دهد.



شکل ۱. طیف FTIR نانو کامپوزیت نشاسته- آهن اکسید



شکل ۲. (A) تصویر FE-SEM (B) طیف EDX نانو کامپوزیت نشاسته- آهن اکسید

اسید مخلوط شد. دهانه بشر با فویل بسته شد و به مدت ۱۸ ساعت زیر هود به حالت ساکن ماند و پس از آن به مدت ۳ ساعت در دمای ۵۰ سانتی‌گراد به کمک همزن مغناطیسی هم زده شد. در پایان، نمونه صاف و محلول زیر صافی به‌عنوان محلول فروشویی شده و نمونه حقیقی مورد استفاده قرار گرفت.

## یافته‌ها

### شناسایی نانو کامپوزیت تهیه شده

از طیف FT-IR برای شناسایی گروه‌های عاملی موجود در نانو کامپوزیت تهیه شده استفاده شد. طیف FT-IR نشان داده شده در شکل ۱ مربوط به نشاسته و نانو کامپوزیت نشاسته- آهن اکسید است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در این طیف پیک‌های مربوط به ارتعاشات کششی گروه هیدروکسیل در محدوده  $3700-3100 \text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاشات کششی مربوط به گروه  $\text{CH}$ - در عدددهای موجی  $2921$  و  $2887 \text{ cm}^{-1}$ ، پیک در  $1652$  مربوط به ارتعاش خمشی گروه  $\text{OH}$  و پیک موجود در  $1161 \text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده ارتعاشات کششی گروه  $\text{C-O}$  است که با پیک‌های گزارش شده در منابع برای نشاسته هم‌خوانی دارند (۱۶). در طیف نانو کامپوزیت حاصل پیک مربوط به ارتعاش خمشی گروه  $\text{OH}$  از  $1652 \text{ cm}^{-1}$  به  $1636 \text{ cm}^{-1}$  پیک مربوط به گروه  $\text{C-O}$  از  $1161$  به  $1154 \text{ cm}^{-1}$  <sup>۱</sup> جابه‌جا می‌شوند که این جابه‌جایی‌ها به دلیل برهم کنش آهن با این گروه‌های عاملی و در نتیجه ضعیف شدن پیوندها و جابه‌جایی آن‌ها به عدددهای موجی پایین‌تر است. علاوه بر آن، پیک در عدد موجی  $614 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند  $\text{Fe-O}$  آهن اکسید، دلیلی بر وجود  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  خالص در نانو کامپوزیت‌های سنتزی می‌باشد (۱۷). پس می‌توان نتیجه گرفت آهن اکسید در بستر نشاسته قرار گرفته است (شکل ۱).

از تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای شناسایی مورفولوژی و اندازه ذرات آهن اکسید استفاده شد.

## تأثیر pH بر مقدار جذب

از آنجایی که تغییرات pH نقش مهمی در فرآیندهای جذب فلزات سنگین با جاذب دارد، نخست تغییر بار سطحی ( $pH_{pzc}$ ) نانو کامپوزیت نشاسته- آهن اکسید سنتز شده به عنوان جاذب با تغییرات pH مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۳A) بر اساس نتایج به دست آمده از شکل ۳B، افزایش مقدار جذب یون های فلزی با افزایش مقدار pH نشان می دهد که سازوکار فرآیند از نوع تبادل یون می باشد. وابستگی جذب سطحی به pH، به دلیل رقابت برای مکان های سطحی میان یون های فلزی و یون های هیدروژن است. به منظور بررسی اثر pH بر میزان جذب یون های نیکل و کادمیوم، ۰/۰۵ گرم از جاذب در ۲۰ میلی لیتر محلول حاوی غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر از یون های فلزی در گستره pH ۲ تا ۱۰ و در مدت زمان ۳۰ دقیقه با ۳۰۰ دور بر دقیقه هم زده شد و سپس سانتر فیوژ شد، سپس بازده جذب یون های فلزی با اندازه گیری غلظت یون های فلزی محلول پیش و پس از جذب محاسبه شد. جذب یون های نیکل و کادمیوم در pH برابر با ۴ به طور کامل انجام می شود. شکل ۴

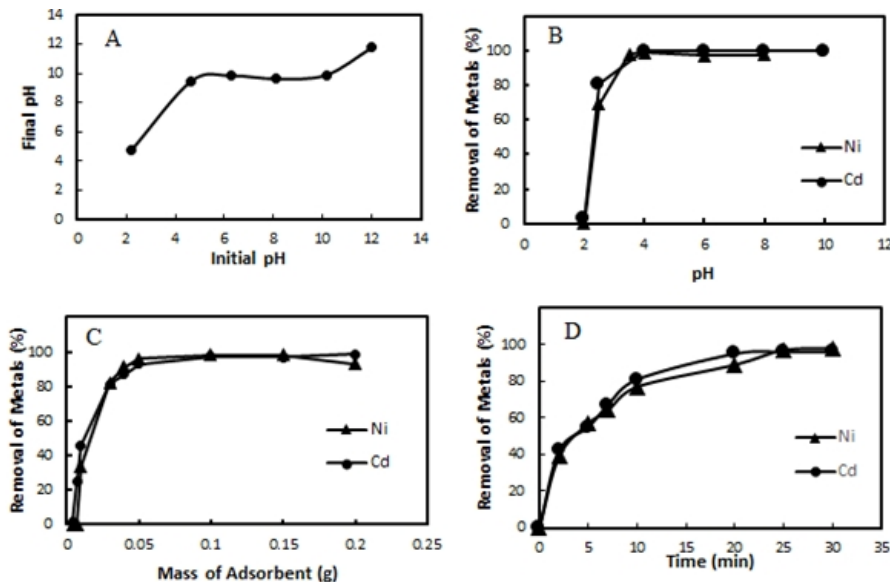
سازوکار احتمالی جذب یون های فلزی با نانو کامپوزیت نشاسته- آهن اکسید را نشان می دهد. با افزایش pH محلول، گروه های OH- سطح نشاسته به  $O^-$  تبدیل می شوند در نتیجه علاوه بر نانوذرات آهن می توانند در جذب مؤثر باشند (۱۸).

## تأثیر مقدار جاذب

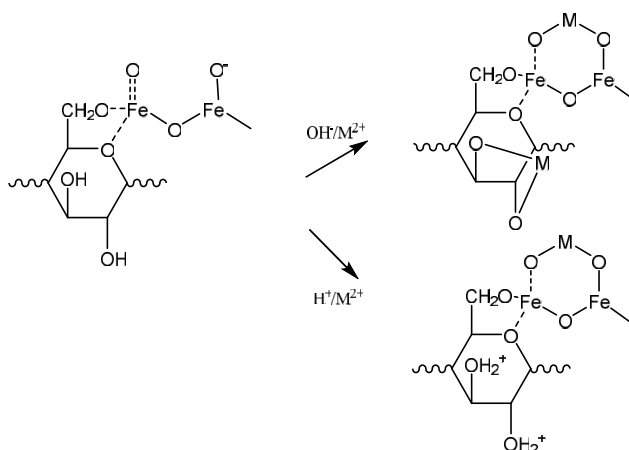
به منظور بررسی اثر مقدار جاذب بر جذب، فرآیند جذب با افزایش مقدارهای مختلف جاذب به محلول حاوی یون های فلزی با غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم بر لیتر با pH برابر ۴ انجام گردید (شکل ۳C). با افزایش مقدار جاذب، کارایی جذب افزایش می یابد زیرا مکان های در دسترس برای جذب، با افزایش میزان جاذب افزایش می یابد (۱۹).

## تأثیر زمان

اثر زمان بر مقدار جذب، با انجام آزمایش هایی با ثابت نگه داشتن مقدار گرم جاذب (۰/۰۵ گرم) و pH محلول ( $pH=4$ ) در زمان های مختلف در محدوده ۱ تا ۳۰ دقیقه با غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر از یون های فلزی انجام شد. شکل ۳D نشان می دهد با افزایش زمان، جذب یون های فلزی افزایش می یابد.



شکل ۳. نمودار بار سطحی ( $pH_{pzc}$ ) نانو کامپوزیت نشاسته- آهن اکسید. جذب فلزات سنگین نیکل و کادمیوم در برابر تغییرات: (B) pH؛ شرایط آزمایش: ۰/۰۵ گرم از جاذب، ۲۰ میلی لیتر محلول، غلظت هر یون فلزی ۱۰ میلی گرم بر لیتر، مدت زمان تماس ۳۰ دقیقه، دور هم زن ۳۰۰ دور بر دقیقه. (C) مقدار جاذب محلول: ۲۰ میلی لیتر محلول، غلظت هر یون فلزی ۱۰ میلی گرم بر لیتر، مدت زمان تماس ۳۰ دقیقه، دور هم زن ۳۰۰ دور بر دقیقه، pH برابر ۴. (D) زمان؛ شرایط آزمایش: ۰/۰۵ گرم از جاذب، ۲۰ میلی لیتر محلول، غلظت هر یون فلزی ۱۰ میلی گرم بر لیتر، دور هم زن ۳۰۰ دور بر دقیقه، pH برابر ۴.



شکل ۴. سازوکار احتمالی برای جذب یون‌های فلزی با نانوکامپوزیت نشاسته- آهن اکسید

### سینتیک جذب

با بررسی سینتیک واکنش‌ها می‌توان به سازوکار جذب و مرحله تعیین‌کننده سرعت پی برد. در کار حاضر معادله‌های سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم، معادله ساده ایلویچ و تابع توان بررسی شده‌اند (۲۰، ۲۱). ضریب‌های همبستگی معادله‌های سینتیکی در جدول ۲ نشان داده شده است که با همبستگی بسیار بالا، انطباق خوبی با معادله شبه درجه دوم دارد.

### ایزوترم جذب

برای جذب یون‌های فلزی نیکل و کادمیوم توسط نانوکامپوزیت نشاسته- آهن اکسید ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین مورد مطالعه قرار گرفت (۲۱) و نتایج حاصل در جدول ۳ آورده شده است. فرآیند جذب نیکل از هیچ‌کدام از مدل‌های

مطالعه شده پیروی نمی‌کند. ولی برای کادمیوم از معادله فروندلیچ پیروی می‌کند.

### بررسی کارایی نانوجاذب در نمونه‌های حقیقی

به منظور بررسی کارایی روش و کارایی جاذب سنتز شده، آزمایشی با نمونه واقعی محلول فروشویی باتری‌های فرسوده انجام شد (۱۹). نمونه واقعی حاوی مقدار قابل توجهی از یون‌های نیکل و کادمیوم بود که پیش از فرآیند جذب محلول رقیقی از این یون‌ها تهیه شد. جذب در شرایط بهینه توسط نانوکامپوزیت نشاسته- آهن اکسید انجام شد. ۲۰ میلی‌لیتر از محلول حاوی یون‌های فلزی رقیق شده به مقدار ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر در حضور ۰/۰۵ گرم جاذب، یون‌های فلزی را در حدود ۸۰ درصد کاهش داد.

جدول ۲. ضریب همبستگی معادلات سینتیکی برای جذب سطحی یون‌های فلزی توسط نانوکامپوزیت

یون فلزی	شبه درجه اول	شبه درجه دوم	ساده ایلویچ	تابع توان
کادمیوم	۰/۰۱	۰/۹۹	۰/۰۷	۰/۰۷
نیکل	۰/۰۰۱	۰/۹۹	۰/۴۵	۰/۴۶

جدول ۳. ضریب همبستگی هم‌دماهای بررسی شده برای جذب سطحی یون‌های فلزی توسط نانوکامپوزیت

یون فلزی	فروندلیچ	تمکین	لانگمویر
کادمیوم	۰/۷۶	۰/۰۱	۰/۵۵
نیکل	۰/۰۹	۰/۲۲	۰/۰۱

تهیه نانوکامپوزیت و نیز تصویرهای تهیه شده FE-SEM و EDX (شکل ۲) نانوکامپوزیت نشاسته- آهن اکسید، به خوبی پخش شدن نانوذرات آهن اکسید در

### بحث

براساس پیک‌های ظاهر شده در طیف FT-IR (شکل ۱) و جابجایی پیک‌های مربوط به نشاسته پس از

مطالعه‌ای دیگر از نشاسته دارای اتصالات عرضی برای حذف فلزات سنگین استفاده شد و نتایج مشابه به دست آمد (۲۲). ضریب همبستگی معادلات سینتیکی انطباق با معادله شبه درجه دوم را نشان می‌دهد که جذب به هر دو عامل جاذب و غلظت آلاینده بستگی دارد و برهم‌کنش بین جاذب و جذب‌شونده از نوع شیمیایی است. در مطالعه‌ای دیگر، به‌طور مشابه برهم‌کنش بین نشاسته دارای اتصالات عرضی و یون‌های کادمیوم از مدل فروندلیچ تبعیت کرد (۱۸).

### نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر پس از تهیه و شناسایی ویژگی‌های نانو کامپوزیت نشاسته- آهن اکسید کاربرد آن به‌عنوان جاذب برای جذب یون‌های فلزی نیکل و کادمیوم از آب‌های آلوده بررسی شد. تأثیر پراستجه‌های pH، زمان و مقدار جاذب بررسی شد و با نتایج به دست آمده از مطالعات مشابه مقایسه شد. در مطالعه حاضر فرآیند جذب فلز کادمیوم از معادله فروندلیچ پیروی می‌کند درحالی‌که فلز نیکل از هیچ‌کدام از معادلات پیروی نمی‌کند. ضریب همبستگی معادله‌های سینتیکی هر دو فلز انطباق خوبی با معادله شبه درجه دوم نشان داد. کارایی جاذب در نمونه حقیقی نشان داد ۲۰ میلی‌لیتر از محلول حاوی یون‌های فلزی رقیق شده به مقدار ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر در حضور ۰/۰۵ گرم جاذب، یون‌های فلزی را در حدود ۸۰ درصد کاهش داد. در نتیجه این جاذب می‌تواند با راندمان مناسبی این یون‌های فلزی سمی را حذف نماید.

بستر نشاسته اثبات می‌شود. مطالعه تأثیر pH محلول در کارآیی فرآیند جذب به دلیل تغییر بار سطحی جاذب با تغییر pH و هم‌چنین جذب آسان یون‌های هیدروکسیل و هیدرونیوم بر روی جاذب اهمیت زیادی دارد. افزایش مقدار جذب یون‌های فلزی با افزایش مقدار pH نشان می‌دهد که سازوکار فرآیند از نوع تبادل یون می‌باشد. با افزایش pH گروه‌های هیدروکسیلی پروتون از دست داده و همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است علاوه بر ذرات آهن اکسید می‌توانند در جذب یون‌های فلزی مؤثر بوده و سبب افزایش جذب شوند. روند جذب با بار سطحی جاذب تهیه‌شده با تغییر pH نیز مطابقت دارد. تعیین بار سطحی جاذب مورد مطالعه نشان داد که تا pH برابر با ۴ سطح جاذب بار مثبت و در محدوده pH برابر با ۴ تا ۱۰ بار سطحی این جاذب خنثی و در pH های بیش‌تر از ۱۰ بار جاذب منفی می‌شود. به‌طور مشابه فنگ و همکارانش از نشاسته دارای اتصالات عرضی برای حذف یون‌های نیکل و کادمیوم از آب استفاده کردند و نشان دادند ظرفیت جذب جاذب با افزایش pH افزایش می‌یابد و این‌گونه توجیح می‌کنند که در محیط اسیدی یون‌های هیدروژن با گروه‌های فعال برهم‌کنش برقرار می‌کنند و باعث بلوکه شدن این گروه‌ها می‌شوند، در نتیجه جذب کاهش می‌یابد (۱۸). شکل ۳C نشان می‌دهد با افزایش مقدار جاذب سطح بیش‌تری در اختیار یون‌های فلزی قرار گرفته بنابراین مقدار جذب نیز افزایش می‌یابد. هم‌چنین افزایش برهم‌کنش‌های جاذب و جذب‌شونده در افزایش زمان سبب افزایش کارآیی جذب یون‌های فلزی تا مقدار نزدیک به ۱۰۰ می‌شود (شکل ۳D). در

### References

- Bernard E, Jimoh A, Odigure JO. Heavy metals removal from industrial wastewater by activated carbon prepared from coconut shell. *Res J Chem Sci*. 2013; 3(8): 3-9.
- Pandey PK, Choube S, Verma Y, Pandey M, Kalyan Kamal SS, Chandrashekhar K. Biosorptive removal of Ni(II) from wastewater and industrial effluent. *Int J Environ Res Public Health*. 2007; 4(4): 332-9.
- Guibal E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. *Sep Purif Technol*. 2004; 38: 43-74.



- 4- Li W, Zhang L, Peng J, Li N, Zhang S, Guo S. Tobacco stems as a low cost adsorbent for the removal of Pb(II) from wast ewater: Equilibrium and kinetic studies. *Ind Crop Prod.* 2008; 28: 294-302.
- 5- Huang C, Chung YC, Liou MR. Adsorption of Cu(II) and Ni(II) by pelletized biopolymer. *J Hazard Mater.* 1996; 45: 265-77.
- 6- Zhou YT, Nie HL, Branford-White C, He ZY, Zhu LM. Removal of Cu<sup>2+</sup> from aqueous solution by chitosan-coated magnetic nanoparticles modified with alpha-ketoglutaric acid. *J Colloid Interface Sci.* 2009; 330 (1): 29-37.
- 7- Ozay O, Ekici S, Baran Y, Aktas N, Sahiner N. Removal of toxic metal ions with magnetic hydrogels. *Water Res.* 2009; 43: 4403-4411.
- 8- Ali I, Al-othmsn ZA, Alharbi OM. Uptake of pantoprazole drug residue from water using novel synthesized composite iron nano adsorbent. *J Mol Liq.* 2016; 218: 465-72.
- 9- Nodeh HR, Ibrahim WAW, Sanagi MM, Aboul-Enein H. Magnetic graphene-based cyanopropyltriethoxysilane as an adsorbent for simultaneous determination of polar and non-polar organophosphorus pesticides in cow's milk. *RSC Adv.* 2016; 6(30): 24853-24864.
- 10- Wang Y, Li L, Luo C, Wang X, Duan H. Removal of Pb<sup>2+</sup> from water environment using a novel magnetic chitosan/graphene oxide imprinted Pb<sup>2+</sup>. *Int J Biol Macromol.* 2016; 86: 505-11.
- 11- John MJ, Thomas S. Natural polymers. *Royal Society Chemistry* 2012; 1: 7-18.
- 12- Mekonnen T, Mussone P, Khalil H, Bressler D. Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications. *J Mater Chem A.* 2013; 1: 13379-98.
- 13- Xu SM, Feng S, Peng G, Wang JD, Yushan A. Removal of Pb (II) by crosslinked amphoteric starch containing the carboxymethyl group. *Carbohydr. Chem.* 2005; 60: 301-5.
- 14- Ma X, Liu X, Anderson DP, Chang PR. Modification of porous starch for the adsorption of heavy metal ions from aqueous solution. *Food Chem.* 2015; 181: 133-9.
- 15- Vijayakumar G, Tamilarasan R, Dharmendirakunar M. Adsorption, kinetic, equilibrium and thermodynamic studies on the removal of basic dye Rhodamine-B from aqueous solution by the use of natural adsorbent perlite. *J Mater Environ Sci.* 2012; 3(1): 157-70.
- 16- Babu K, Bera A, Kumari K, Mandal A, Saxena VK. Characterization and application of methylcellulose and potato starch blended films in controlled release of urea. *J Polym Eng.* 2015; 35(1): 79-88.
- 17- Ding Y, Shen SZ, Sun H, Sun K, Liu F, Qi Y, Yan J. Design and construction of polymerized-chitosan coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles and its application for hydrophobic drug delivery. *Mater Sci Eng C.* 2015; 48: 487-98.
- 18- Feng K, Wen G. Absorbed Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> ions in water by cross-linked starch xanthate. *Int J Polym Sci.* 2017; 2017: 1-9.
- 19- Keshvardoostchokami M, Babaei L, Zamani AA, Parizanganeh AH, Piri F. Synthesized chitosan/iron oxide nanocomposite and shrimp shell in removal of nickel, cadmium and lead from aqueous solution. 2017; 3(3): 267-78.
- 20- Febrianto J, Kosasih AN, Sunarso J, Ju YH, Indraswati N, Ismadji S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. *J Hazard Mater.* 2009; 162: 616-45.
- 21- Zamani AA, Shokri R, Yaftian MR, Parizanganeh AH. Adsorption of lead, zinc and cadmium ions from contaminated water onto Peganum harmala seeds as biosorbent. *Int J Environ Sci Technol.* 2013; 10: 93-102.
- 22- Sancey B, Trunfio G, Charles J, Minary JF, Gavaille S, Baddot PM, Crini G. Heavy metal removal from industrial effluents by sorption on cross-linked starch: Chemical study and impact on water toxicity. *J Environ Manage.* 2011; 92: 765-72.