

استفاده از جاذب زیستی کنگر اصلاح شده با نانو ذرات مغناطیسی جهت حذف کادمیوم

از پساب‌های صنعتی

فواد حیدری^{۱*}، شهریار سعیدیان^۲

۱- کارشناس ارشد فیزیک، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران Foadhaidary@gmail.com

۲- استادیار بیوشیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۳/۰۴

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۲/۱۹

چکیده

در این پژوهش برای جداسازی کادمیوم از محیط زیست از نانو ذرات مغناطیسی استفاده شد. جاذب بیولوژیکی کنگر با نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 ساخته و به روش هم‌رسوبی اصلاح شد. اثر پارامترهای pH، دوز جاذب، غلظت یون و زمان تماس حذف کادمیوم بر خواص مغناطیسی و جذب آن بررسی شد. جذب کادمیم با استفاده از جاذب بیولوژیکی کنگر و کنگر اصلاح شده با نانو ذرات مغناطیسی به صورت تابعی از غلظت اولیه یون فلزی (۵۰ ppm)، pH ۷، دوز جاذب (۱۲۵-۲۵) و زمان (۵ تا ۲۴۰ دقیقه) در سیستم ناپیوسته انجام گرفت. ویژگی‌های نانوذرات اصلاحی به کمک میکروسکوپ الکترونی، پراش اشعه X و طیف‌سنج مادون قرمز تعیین شد. درصد حذف بهینه کادمیم توسط جاذب کنگر و کنگر اصلاح شده به ترتیب ۱۰۰ و ۹۸/۲۶ درصد در pH ۷ و دوز جاذب ۲۵ میلی‌گرم و غلظت اولیه بهینه به ترتیب ۴۰ و ۶۰ ppm و در زمان ۲۰۰ و ۱۰۰ دقیقه حاصل شد. با افزایش دوز جاذب از ۲۵ تا ۱۲۵ mg درصد حذف کاهش و بیشترین مقدار حذف کادمیم در دوز جاذب ۲۵ mg با مقدار ۹۴/۴۸ بود. اندازه نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 روی جاذب به کمک FESEM ۴۹/۳۰ و ۴۳/۰۹ نانومتر بدست آمدند. اصلاح جاذب بیولوژیکی با نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 می‌تواند به عنوان یک روش مناسب برای جداسازی کادمیم از محیط زیست بکار رود.

واژگان کلیدی:

"کادمیوم"، "کنگر"، "نانوذرات مغناطیسی"، "جاذب زیستی"

Gundelia.Tournefortii as biomagnetic absorbent modified with magnetic nanoparticles for the removal of cadmium from industrial waste water

^{1*}Foad Haidary, ²Shahriar Saeidian

1-MS.c of physics, Payame Noor university, Tehran, Iran

2-Assistant Professor of Biochemistry, Payame Noor University, Tehran, Iran

*Email Address: Foadhaidary@gmail.com

Abstract

In this study, magnetic nanoparticles were used to isolate cadmium from the environment. Biodegradable adsorbent was modified with Co-Depositional Fe_3O_4 magnetic nanoparticles; and the effect of different parameters and magnetic properties and absorption was investigated. Biological absorption of cadmium was carried out using a biological absorbent of Gundelia and modified Gundelia with magnetic nanoparticles, as a function of initial concentration of the metal ion (50 ppm), pH=7, absorbent dose (25-125 mg) and time (5-240 min) in a discontinuous system. Percentage of optimal removal of cadmium on activated gundelia and modified activated gundelia was obtained 100% and 98.26% at pH=7. Initial concentration for biological absorbent of gundelia and for modified gundelia earned 40 and 60 ppm at 200 and 100 minutes, respectively. With increase in absorbent dose, it decreased from 25 to 125 mg and the highest amount of cadmium ion removal in absorbance dose was 25 mg with a value of 94.48. The size of the Fe_3O_4 magnetic nanoparticles on the adsorbent was obtained by FESEM 49.30 and 43.09 nm. Correction of biological adsorbent with magnetic Fe_3O_4 nanoparticles can be used as a suitable method for the separation of cadmium from the environment.

KeyWords:

"Cadmium", "Gundelia", "Nanoparticle", "absorbent"

۱- مقدمه

شدیدی دارد لذا مانند آهن به وسیله آهنربا جذب می‌شود. رنگ مگنتیت از خاکستری تا سیاه تغییر می‌کند و جرم مخصوص آن تقریباً ۵ گرم در سانتیمتر مکعب است. با توجه به اهمیت و ضرورت عنوان شده در این تحقیق جاذب بیولوژیکی کنگر با نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 ساخته شده به روش هم رسوبی اصلاح شد؛ و همچنین جاذب بیولوژیکی یون فلزی کادمیم (II) با استفاده از جاذب بیولوژیکی کنگر و کنگر اصلاح شده با نانو ذرات مغناطیسی به صورت تابعی از غلظت اولیه یون فلزی، pH، دوز جاذب و زمان در یک سیستم ناپیوسته انجام گرفت.

۲- روش انجام تحقیق

در این پژوهش برای ساخت نانو ذرات Fe_3O_4 از کلرید آهن سه ظرفیتی چهار آب ($FeCl_3 \cdot 4H_2O$)، کلرید آهن دو ظرفیتی شش آب ($FeCl_2 \cdot 6H_2O$)، هیدروکسید سدیم (NaOH) و اسید کلریدریک (HCl) همگی ساخت شرکت مرک آلمان با کمینه خلوص ۹۹٪ به کار رفت. گازیترژن (N_2) با خلوص ۹۹/۹٪ و آب دیونیزه به کار برده شده تولید دانشکده داروسازی بود. برای ساخت نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 جهت اصلاح جاذب کنگر به منظور حذف فلز کادمیم از پساب ها از روش هم رسوبی (Co-Precipitation) استفاده شده است. در ابتدا نمک های $FeCl_2 \cdot 6H_2O$ و $FeCl_3 \cdot 4H_2O$ را با نسبت های مختلف $FeCl_3/FeCl_2=2$ (sample A1) در بشرهای جدا از هم در داخل آب دیونیزه (برای جلوگیری از ترکیب اکسیژن با یون های آهن از آب دیونیزه اکسیژن زدایی شده استفاده شد) حل نموده و سپس آن ها را داخل یک ارلن با هم ترکیب نمودیم. محلول حاوی یون های Fe^{2+} و Fe^{3+} را به مدت ۱۵ دقیقه تحت گاز نیتروژن قرار گرفت، سپس در حالی که این محلول ها روی همزن و تحت گاز نیتروژن قرار دارد محلول هیدروکسید سدیم اکسیژن زدایی شده و به وسیله بورت قطره قطره و به آرامی در مدت ۳۰ دقیقه به محلول اضافه شد. افزودن محلول هیدروکسید سدیم باعث نظم بلوری بیشتر در ساختار نانو ذرات می شود. پس از تمام شدن محلول هیدروکسید سدیم محلول به مدت یک ساعت روی همزن و تحت گاز نیتروژن قرار گرفت. سپس محلول را در یک بشر یک لیتری ریخته و آب دیونیزه اکسیژن زدایی شده به آن اضافه شد و بر روی یک آهن ربای قوی برای سرعت دهی به فرآیند ته نشین شدن نانو ذرات مغناطیسی قرار گرفت. پس از ته نشین شدن ذرات pH محلول با یک دستگاه pH سنج اندازه گیری شد که تقریباً pH نمونه ساخته شده در این مرحله در حدود ۱۱ بود و چون pH آب دیونیزه به کار رفته در حدود ۷/۵ بود، این نشان از وجود یون های اضافی در محلول

درده گذشته ورود آلاینده ها با منشأ انسانی مانند فلزات سنگین در محیط زیست، به مقدار زیادی افزایش یافته است که این به عنوان یک خطر جدی برای حیات اکوسیستم زمین به شمار می آید. فلزات سنگین یکی از آلاینده های پایدار غیر قابل تجزیه بیولوژیکی است که می تواند همراه پساب تصفیه شده یا فاضلاب صنایع مختلف به محیط زیست وارد شوند. یکی از راه های جلوگیری از ورود این مواد به محیط زیست تصفیه و حذف آن ها از پساب ها، روش رسوب دهی شیمیایی است که این روش به دلیل داشتن هزینه بالا و تولید لجن شیمیایی مسئله ساز می باشد. در نتیجه روش حذف بیولوژیکی به عنوان گزینه ای که هم اقتصادی بوده و هم سازگار با محیط زیست می باشد مورد توجه قرار گرفته است. تصفیه بیولوژیکی که توسط جرم بیولوژیکی (قارچ، مخمر، باکتری، جلبک) انجام می شود دارای مکانیسم های جذب، کمپلکس با سطح سلول، تعویض یونی و رسوب میکرونی است و دارای مزایایی از قبیل پائین بودن هزینه راهبری، پائین بودن حجم بیولوژیکی و شیمیایی دفعی، راندمان حذف بالا، قابلیت احیاء جرم بیولوژیکی و بازیافت فلزات سنگین است (Macaskie, 1989). *G. tournefortii* با اسم محلی کنگر یکی از فراوان ترین گیاهان مناطق کوهستانی ایران است که به آسانی در طبیعت تکثیر می شود و تقریباً در کلیه مناطق کوهستانی ایران، می روید. کنگر گیاهی چندساله مقاوم و شیرابه دار پوشیده از کرک و با تیغ های فراوان دارای برگ های پهن، ضخیم و متناوب، واجد تقسیمات شانه ای عمیق دارای دانه های منتهی به خار است. ساقه در این گیاه ضخیم، ساده و یا منشعب با شاخه های کم است. گل های صورتی، سفید و ارغوانی مجتمع در گل آذین کپه به صورت مجموعه ای متراکم با رأس تخم مرغی است. (Ghahreman, 1364). مگنتیت (Fe_3O_4) یکی از معروف ترین اکسیدهای آهن است که سیاه رنگ است و متشکل از آهن (II) و آهن (III) است (Ozkaya, 2009). مگنتیت طبیعی به صورت سنگ معدن ۲ آن در طبیعت موجود می باشد. اکسید آهن سیاه، سنگ معدن آهن، تترا اکسیدتری آهن، فرس فریت ۳ از دیگر نام های مگنتیت است. مگنتیت ۷۲/۳ درصد وزنی آهن و ۲۷/۷ درصد اکسیژن دارد و شبکه بلوری آن به صورت مکعبی است. مگنتیت شامل یون های دو و سه ظرفیتی آهن است و اگرچه آن را به صورت Fe_3O_4 می نویسند اما فرمول شیمیایی صحیح آن به صورت $Fe^{2+}O^{2-}$ است. مگنتیت خاصیت مغناطیسی نسبتاً

pH محلول ها با استفاده از HCl(Merck) و NaOH (Merck) تنظیم شد. محلول ها با مقدار معین جاذب در ارلن ریخته شد و در زمان مشخص در شیکر با دور ۱۲۰ rpm قرار گرفت. بعد از انجام آزمایشات جذب، جاذب از محلول جدا گردید. آنالیز محلول های حاوی یون فلزی کادمیم به منظور تعیین غلظت نهایی بعد از آزمایش جذب توسط دستگاه جذب اتمی انجام گرفت. بعد از تعیین غلظت مقدار یون فلزی باقیمانده در محلول، ظرفیت جذب جاذب بیولوژیکی کنگر توسط رابطه زیر و درصد حذف یون توسط جاذب با رابطه های زیر برای هر کدام از آزمایشات محاسبه شد.

$$Q_e = (c_i - c_e) \frac{V}{m}$$

$$\% R = \frac{(c_i - c_e)}{c_i} \times 100$$

R: درصد حذف، Q_e (mg/g): ظرفیت جذب جاذب، C_i (mg/l): غلظت اولیه یون فلزی در محلول، C_e (mg/l): غلظت نهایی یون فلزی در محلول، m (mg): جرم جاذب بر مبنای خشک، V (ml): حجم محلول. در این تحقیق برای جاذب بیولوژیکی کنگر و جاذب اصلاح شده با نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 متغیرهای تاثیر گذار بر فرآیند جذب بررسی گردید.

بررسی متغیرهای تاثیر گذار بر فرآیند جذب توسط جاذب بیولوژیکی: بررسی اثر pH روی حذف یون cd^{2+} ابتدا محلول فلزی کادمیم با غلظت ۵۰ ppm را در ارلن مایر های ۵۰cc آماده می کنیم و pH آن ها را به طور جداگانه در محدوده ۸-۷ با استفاده از HCl و NaOH تنظیم کرده و مقدار ۲۵mg جاذب بیولوژیکی کنگر به محلول اضافه کرده و داخل دستگاه شیکر و انکوباتور گذاشته و دستگاه در $30^{\circ}C$ و دور ۱۲۰rpm تنظیم شد. سپس بعد از ۱۸ ساعت نمونه ها را از داخل دستگاه برداشته و پس از صاف کردن نمونه ها غلظت آن توسط دستگاه جذب اتمی آنالیز گردید. برای کنگر اصلاح شده با نانو ذرات هم مراحل ذکر شده در بالا انجام گرفت.

بررسی اثر دوز جاذب روی حذف یون cd^{2+} برای بررسی اثر دوز جاذب بیولوژیکی کنگر، در ارلن مایرهای ۵۰cc محلول فلزی کادمیم را با غلظت ۵۰ppm تهیه نموده و pH محلول روی مقدار بهینه $pH=7$ تنظیم شد سپس به طور جداگانه به محلولهای آماده شده مقادیرهای معین ۲۵mg، ۵۰mg، ۷۵mg، ۱۰۰mg، ۱۲۵mg از جاذب بیولوژیکی کنگر(به منظور تعیین بهترین محدوده غلظتی جاذب) را اضافه کرده و داخل دستگاه شیکر و انکوباتور گذاشته و دور دستگاه به

است. برای حذف این یون های اضافی در محلول آن را چند بار با آب دیونیزه و دو بار با اتانول شستشو داده تا اینکه pH محلول حدود ۸/۵ شود. سپس رسوب بدست آمده تحت خلاء و در دمای ۴۰ تا ۵۰ درجه سانتی گراد خشک شد (Yan,2009; Ozkaya,2009).

اصلاح جاذب بیولوژیکی کنگر با نانوذرات مغناطیسی

Fe_3O_4 به روش سنتز درجا: برگ ها و ساقه های کنگر را ابتدا به قطعات کوچک در آورده و سپس آن ها را در آب دیونیزه به مدت ۲۴ ساعت قرار داده تا گرد و خاک آن ها جدا شود. سپس چند بار با آب دیونیزه شستشو داده و در دمای محیط قرار گرفت تا خشک شود. پس از خشک شدن آن را با دستگاه آسیاب کرده و به صورت پودر در آورده شد. سپس از روش ساخت و تشکیل نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 بر روی ذرات خرده شده کنگر به اصل یوژیکی می پردازیم. در این روش پس از وزن کردن کنگر آن را در بالون سه دهانه که از پیش با آب مقطر شسته و خشک شده بود ریخته و سپس به میزان لازم آب دیونیزه اکسیژن زدایی شده را اضافه نموده و مخلوط را روی همزن مغناطیسی و تحت گاز نیتروژن به مدت ۲۰ دقیقه قرار می دهیم. سپس محلول های یکنواخت تهیه شده نمک های $FeCl_2$ و $FeCl_3$ را در یک بشر با هم مخلوط کرده و به مخلوط کنگر اضافه می کنیم. مخلوط تحت تروژن به مدت ۲۰ دقیقه شد. سپس در حالی که مخلوط روی همزن تحت گاز نیتروژن قرار داشت محلول هیدروکسید سدیم اکسیژن زدایی شده را به وسیله بورت ۵۰ سی سی به صورت قطره قطره و به آرامی در مدت ۴۰ دقیقه به مخلوط اضافه شد پس از اتمام محلول هیدروکسید سدیم، مخلوط به مدت ۱۵ دقیقه روی همزن و تحت گاز نیتروژن قرار داشت. سپس مخلوط را در یک بشر یک لیتری ریخته و بر روی آن آب دیونیزه اکسیژن زدایی شده اضافه شد و بر روی یک آهن ربا قوی برای ته نشین شدن ذرات قرار داده شد سپس چند بار با آب دیونیزه و اتانول شست داده شد. رسوب بدست آمده تحت خلاء و در دمای ۴۰ تا ۵۰ درجه سانتی گراد خشک شد. با این روش چند نمونه تحت خلاء و گاز نیتروژن ساخته و با هم مقایسه شده تا بهترین شرایط بدست آید:

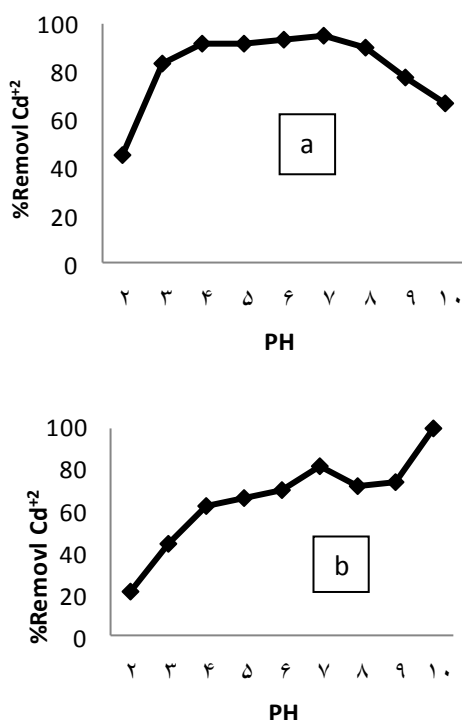
نمونه C1: نسبت $kangar/FeCl_3=0.75$ ، نمونه تحت نیتروژن سنتز شده و تحت خلاء خشک شد.

نمونه C2: نسبت $kangar/FeCl_3=1$ ، نمونه تحت نیتروژن سنتز شده و تحت خلاء خشک شد.

نمونه C3: نسبت $kangar/FeCl_3=1.25$ ، نمونه تحت نیتروژن سنتز و تحت خلاء خشک شد.

آنالیزهای شناسایی برای نمونه C_3 گرفته شده است. حجم محلول یون فلزی در تمام آزمایشات ثابت و برابر ۵۰cc می باشد.

سنگین در pH خاص محلول. پتانسیل سطحی جاذب به دلیل گروه‌های واکنشی بر روی سطح خود در pH خاص محلول به سایت‌های فعال برای نشستن فلزات تبدیل شده و در نتیجه مقدار pH بهینه به نوع جاذب بیولوژیکی و نوع یون فلزی بستگی دارد. یون کادمیم در pH های مختلف در اشکال $Cd(OH)^+$, $Cd(OH)_2^0$, $Cd(OH)_3$ شناخته شده است. در $pH < 6$ ، گونه غالب Cd^{2+} می‌باشد و جذب Cd^{2+} عمدتاً توسط واکنش جذب انجام می‌شود. در $pH < 8$ گونه غالب Cd^{2+} و $Cd(OH)^+$ و در $pH > 8$ گونه غالب $Cd(OH)_3$ و $Cd(OH)_2(s)$ می‌باشد (Yang, 2012; Gong, 2012). نتایج بدست آمده برای جاذب بیولوژیکی کنگر که از نمونه C3 استفاده شده است و تاثیر pH بر روی حذف یون کادمیم برای جاذب بیولوژیکی اصلاح شده کنگر با نانو ذرات مغناطیسی در شکل ۱ نشان داده شده است. در محدوده pH ۲ تا ۳ درصد حذف کم است و از ۳ تا ۷ به سرعت افزایش یافته است.



شکل ۱: تاثیر pH بر روی حذف یون کادمیم توسط جاذب بیولوژیکی kangar-Fe₃O₄ (a) و جاذب بیولوژیکی کنگر (b).

ترتیب بر روی $30^{\circ}C$ و $120\ rpm$ تنظیم شد. سپس نمونه‌ها را پس از ۱۸ ساعت از داخل دستگاه برداشته و پس از صاف کردن نمونه‌ها توسط دستگاه جذب اتمی آنالیز گردید.

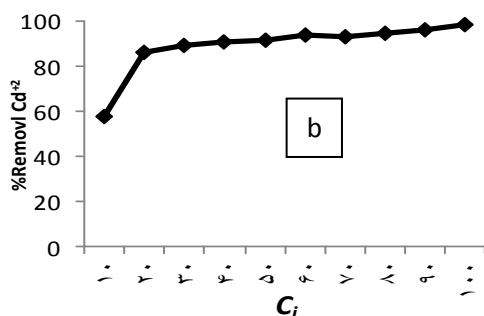
بررسی غلظت اولیه یون فلزی در محلول: برای بررسی اثر غلظت اولیه یون فلزی در ارلن مایرهای ۵۰cc محلول‌های فلزی کادمیم با غلظت‌های ۱۰-۱۰۰ ppm (به منظور تعیین بهترین محدوده غلظتی موثر کادمیم) تهیه گردید و pH محلولها با کمک HCl و NaOH روی مقدار بهینه $pH=7$ تنظیم شد و سپس به طور جداگانه به مقدار ۲۵mg جاذب بیولوژیکی کنگر به محلولها اضافه شد. آنها را داخل دستگاه شیکر و انکوباتور گذاشته و دما و دور دستگاه به ترتیب بر روی $30^{\circ}C$ و $120\ rpm$ تنظیم شد. سپس نمونه‌ها را پس از ۱۸ ساعت از داخل دستگاه برداشته و پس از صاف کردن نمونه‌ها توسط دستگاه جذب اتمی آنالیز گردید.

بررسی زمان تماس روی حذف یون Cd^{2+} : زمان تماس یکی از مهمترین پارامترهایی است که جذب را تحت تاثیر قرار می‌دهد. برای بررسی زمان در ارلن مایرهای ۵۰cc محلول‌های فلزی کادمیم با غلظت بهینه ۴۰ ppm برای کنگر و ۶۰ ppm برای کنگر مغناطیس تهیه گردید و pH محلول روی مقدار بهینه $pH=7$ تنظیم شد و سپس به طور جداگانه به مقدارهای معین ۲۵mg جاذب بیولوژیکی به محلول اضافه کرده و داخل دستگاه شیکرو انکوباتور گذاشته و دما و دور دستگاه به ترتیب بر روی $30^{\circ}C$ و $120\ rpm$ تنظیم شد. سپس نمونه‌ها را در محدوده زمانی ۵-۲۴۰ دقیقه به ترتیب از داخل دستگاه برداشته و پس از صاف کردن، نمونه‌ها توسط دستگاه جذب اتمی آنالیز گردید.

در ادامه از آنالیز FT_IR برای شناسایی گروه‌های عاملی و پیوندهای موجود در جاذب و نانو ذرات، پراکندگی اشعه X برای بررسی ساختار نانو ذرات مغناطیسی و جاذب بیولوژیکی و برای بررسی سطح جاذب بیولوژیکی کنگر از نظر شکل شناسایی آنالیز FESEM به عمل آمد. به کمک آنالیز زتا پتانسیل (Zeta potential) پتانسیل الکتریکی سطح ذرات جامد و بار سطح را بدست آمد و از آنالیز فلورسانس پرتو ایکس (XRF) نوع و درصد عناصر تشکیل دهنده بر اساس اندازه گیری طول موج و شدت امواج فلورسانس ساطع شده از اتم‌های مختلف موجود در نمونه بدست آمد.

۳- نتایج

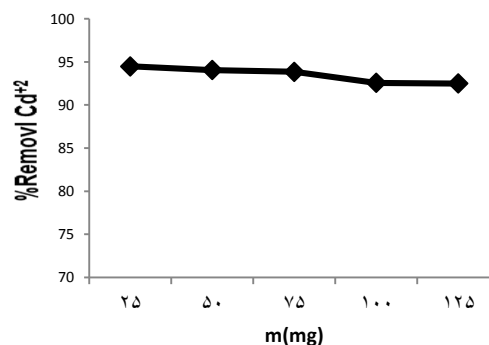
pH یکی از مهمترین پارامترهای محیطی است که جذب بیولوژیکی یون‌های فلزی را تحت تاثیر قرار می‌دهد. مقدار pH محلول از دو جنبه تاثیر دارد: نوع و فرم شیمیایی یون فلزی



شکل ۳: بررسی غلظت اولیه یون فلزی در محلول با جاذب بیولوژیکی کنگر (a) و با جاذب بیولوژیکی kangar-Fe3o4 (b)

در نتیجه کاهش در درصد حذف با افزایش در غلظت ماده اولیه رخ داده است در واقع می‌توان چنین توضیح داد که در غلظت اولیه ۴۰ppm برای جاذب کنگر و ۶۰ppm برای جاذب کنگر اصلاح شده با ذرات مغناطیسی سایت‌های فعال جذب روی سطح جاذب بیولوژیکی تقریباً اشباع شده و پس از آن درصد حذف یون روی سطح جاذب بیولوژیکی کم می‌شود چون جذب چند لایه است پس از اشباع برای جاذب کنگر دافعه بین یون‌ها نیروی قویتری است و برای کنگر مغناطیسی در همان حد اشباع باقی می‌ماند؛ که نشان می‌دهد که اصلاح ما مفید واقع شده است (Singh,2010, Cheng,1989). نتایج بدست آمده برای جاذب بیولوژیکی کنگر در شکل ۳a و برای جاذب بیولوژیکی کنگر اصلاح شده با نانو ذرات مغناطیسی در شکل ۳b نشان داده شده است.

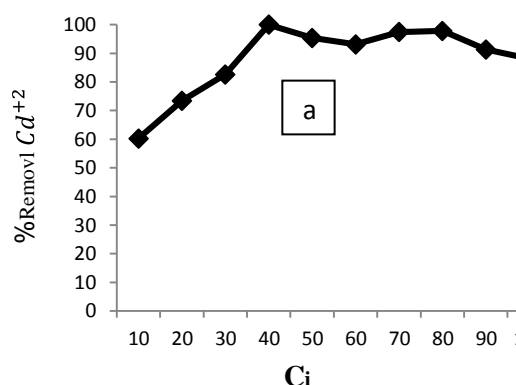
تاثیر زمان تماس روی حذف یون کادمیم: با افزایش تدریجی زمان تماس یون‌ها در مجاورت جاذب، درصد حذف افزایش می‌یابد. داده‌های به دست آمده از درصد حذف کادمیم (II) بر روی جاذب بیولوژیکی کنگر و کنگر اصلاح شده نشان می‌دهد که برای کنگر در زمان تماس ۲۰۰ دقیقه بیشترین جذب صورت گرفته که برای کنگر اصلاح شده این زمان به ۱۰۰ دقیقه کاهش یافت. با توجه به نتایج بدست آمده مشاهده شد که افزایش زمان حذف یون کادمیم روی جاذب کنگر و کنگر اصلاح شده روند افزایشی داشت. برای جاذب کنگر زمان ۲۰۰ دقیقه طول می‌کشد تا فرایند جذب به حالت تعادل برسد؛ و جاذب اصلاح شده در مدت ۱۰۰ دقیقه به حالت تعادل رسید.



شکل ۲: تاثیر دوز جاذب بیولوژیکی کنگر بر روی حذف یون کادمیم

تاثیر دوز جاذب بیولوژیکی کنگر بر روی حذف یون کادمیم در شکل ۲ نشان داده شده است. انتظار داریم با افزایش دوز جاذب درصد حذف یون کادمیم افزایش یابد، چون با افزایش دوز جاذب تعداد سایت‌های فعال سطحی برای حذف فلز افزایش می‌یابد ولی با توجه به شکل ۲ مشاهده شد که با افزایش دوز جاذب از ۲۵mg تا ۱۲۵mg درصد حذف روند ثابتی داشته و بیشترین مقدار حذف یون کادمیم در دوز جاذب ۲۵mg با مقدار ۹۴/۴۸ بوده است.

غلظت اولیه یون‌های فلزی در محلول نقش کلیدی به عنوان یک نیروی محرکه برای غلبه بر مقاومت انتقال جرم بین فاز آبی و جامد ایفا می‌کنند. همچنان که در شکل ۳ مشاهده می‌کنیم با افزایش غلظت اولیه از ۱۰ppm تا ۱۰۰ppm، درصد حذف یون کادمیم (II) از ۶۰/۲۳ به ۱۰۰ درصد برای جاذب کنگر و برای جاذب اصلاح شده با افزایش غلظت اولیه از ۱۰ppm تا ۶۰ppm درصد حذف ۵۷/۹۰ به ۹۴/۱۵ درصد افزایش یافته است.



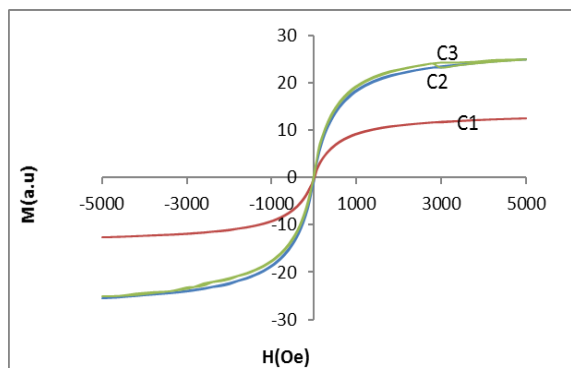
جدول ۲: مغناطش اشباع نانو ذره Fe_3O_4

نمونه	FeCl3/FeCl2	مغناطیس اشباع (emu/g)
A ₁	۲	۸۵/۵۴

باتوجه به چرخه پسماند نانو ذره Fe_3O_4 مقدار نیروی وادارندگی (H_c) و مغناطش پسماند نانو ذره تقریباً نزدیک به مقدار صفر بوده و این موارد از خصوصیات مواد ابرپارامغناطیس می باشند. در مطالعات مغناطیسی ذرات ریز، یک ویژگی مهم و جالب توجه پارامتر نیروی وادارندگی (H_c) است. نیروی وادارندگی وابستگی چشم گیری به اندازه ذرات دارد، همانطور که اندازه ذرات کاهش می یابد، وادارندگی افزایش می یابد و از یک مقدار ماکزیم عبور می کند و سپس به سمت صفر میل می کند. تفاوت در میزان مغناطش را می توان به تفاوت در اندازه آنها ارتباط داد که با کوچکتر شدن اندازه، همسو شدن ممان مغناطیسی راحت تر اتفاق می افتد؛ بنابراین مغناطش با اندازه ذرات مرتبط بوده و در یک میدان معین ذره کوچکتر، مغناطش بیشتری خواهد داشت (Rado, 1963). با توجه به جدول ۳ و شکل ۵ مشاهده می کنیم برای اصلاح جاذب بیولوژیکی کنگر به روش سنتز در جا در شرایط نسبت $kangar/FeCl_3=1.25$ سنتز تحت نیتروژن و خشک شدن تحت خلاء بالاترین مغناطیس اشباع را دارد.

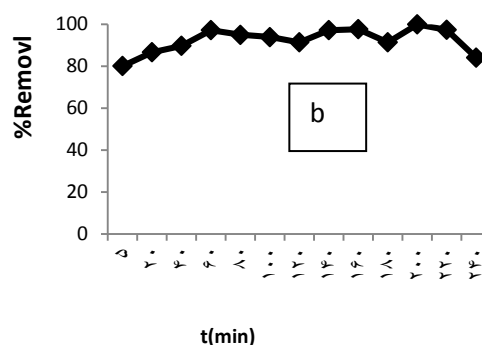
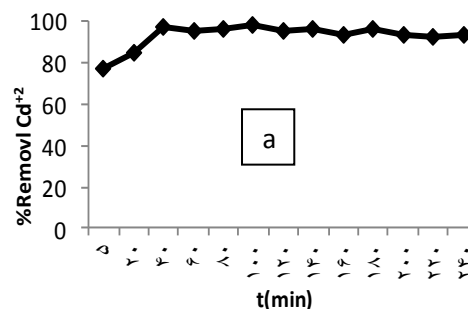
جدول ۳ بررسی مغناطش نسبت $Kangar/FeCl_3$ در شرایط سنتز یکسان

نمونه	Kangar/FeCl3	شرایط سنتز	مغناطش (emu/g)
C ₁	۰/۷۵	تحت نیتروژن سنتز و تحت خلاء خشک شد.	۲۴/۵۸۰
C ₂	۱	تحت نیتروژن سنتز و تحت خلاء خشک شد.	۸/۰۴۱
C ₃	۱/۲۵	تحت نیتروژن سنتز و تحت خلاء خشک شد.	۲۴/۸۰۹



شکل ۵: چرخه های پسماند نمونه های جاذب بیولوژیکی مغناطیسی شده با نسبت های متفاوت $kangar/FeCl_3$

آنالیز FT_IR برای شناسایی گروه های عاملی و



شکل ۴: تاثیر زمان تماس در محلول با جاذب بیولوژیکی kangar- Fe_3O_4 (a) و کنگر (b).

تعیین نقاط بهینه جذب یون کادمیم (II) بر روی جاذب بیولوژیکی کنگر و Fe_3O_4 -kangar: جدول ۱ نقاط

بهینه جذب یون کادمیم (II) بر روی جاذب بیولوژیکی کنگر و Fe_3O_4 -kangar را نشان می دهد. درصد حذف در شرایط بهینه برای کنگر ۱۰۰ درصد و برای کنگر اصلاح شده ۹۸/۲۶ بدست آمد.

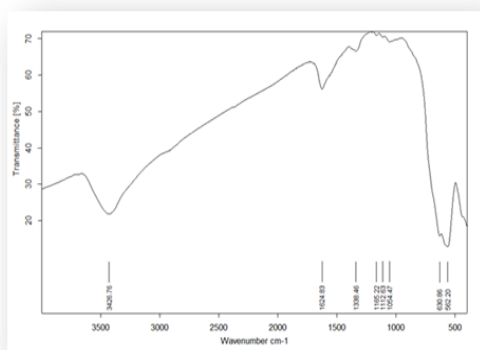
جدول ۱: نقاط بهینه جذب یون های کادمیم (II) برای جاذب

Kangar- Fe_3O_4 و kangar

فاکتور	Kangar	Kangar- Fe_3O_4
pH	۷	۷
غلظت اولیه یون کادمیم (II) (ppm)	۴۰	۶۰
دوز جاذب بیولوژیکی (mg)	۲۵	۲۵
زمان (min)	۲۰۰	۱۰۰

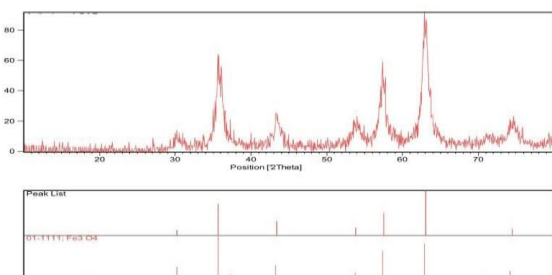
بررسی مغناطش نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 ساخته

شده به روش هم رسوبی

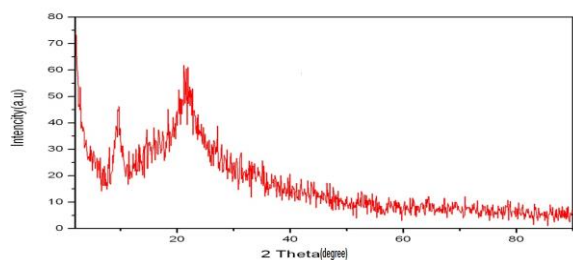


شکل ۷: نمودار FTIR مربوط به Fe₃O₄-kangar

پراکندگی اشعه X برای بررسی ساختار نانو ذرات مغناطیسی و جاذب بیولوژیکی: ناحیه پرتو X در طیف الکترو مغناطیس در محدوده بین پرتو γ و پرتو فرابنفش قرار دارد. با استفاده از این ناحیه طیفی اطلاعاتی در خصوص ساختار، جنس ماده و نیز تعیین مقادیر عناصر بدست آورد. در شکل ۸ الگوی پراکندگی اشعه X مربوط به نانو ذرات مغناطیسی (a)، جاذب بیولوژیکی کنگر (b) و کنگر اصلاح شده با نانو ذرات (c) به ترتیب آورده شده است.

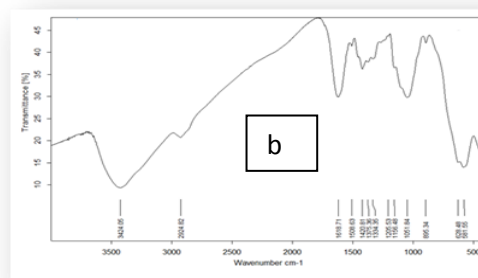
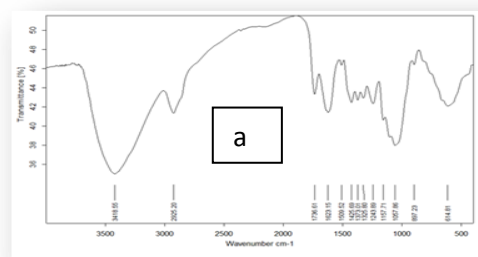


الگوی XRD نانو ذرات مغناطیسی Fe₃O₄ (a)



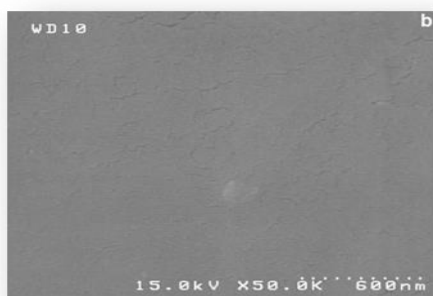
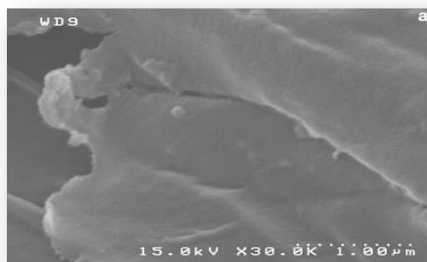
الگوی XRD مربوط به کنگر (b)

پیوندهای موجود در جاذب و نانو ذرات: در شکل ۶ با توجه به نمودار نانو ذرات Fe₃O₄ پیک اول در ناحیه ۳۵۰۰-۳۰۰۰ مربوط به گروه های عاملی هیدروکسیل (OH) و پیک های ۱۵۰۰-۲۰۰۰ به گروه کربوکسیل (COOH) و پیک های ۱۰۰۰-۵۰۰ مربوط به Fe-O و FeOOH می باشد و وجود همین گروه های عاملی هیدروکسیل و کربوکسیل در سطح نانو ذرات است که باعث جذب کاتیون ها می شود.



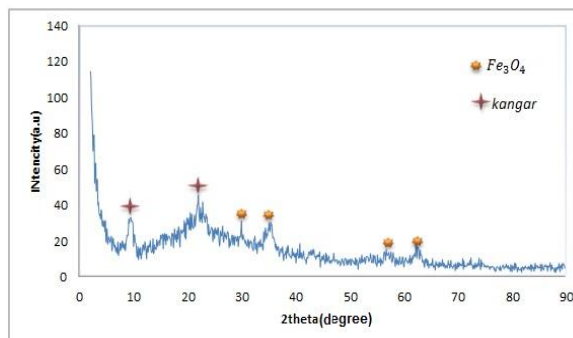
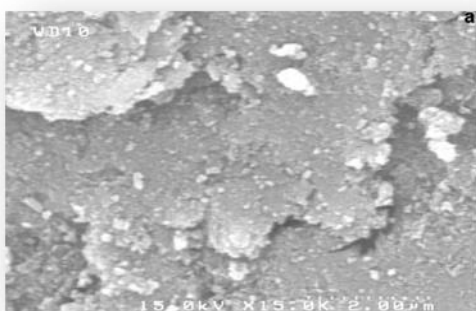
شکل ۶: نمودار FTIR نانو ذرات مغناطیسی Fe₃O₄ (a) و FTIR مربوط به کنگر (b)

در نمودار FTIR جاذب بیولوژیکی کنگر شکل ۶b ملاحظه می شود که کنگر دارای گروه های عاملی متنوعی در سطح می باشد و همین تنوع گروه ها باعث قدرت جذب بالا در سایت های مختلف شده و این امر جذب چند لایه در سطح جاذب را افزایش داده است. پیک نمودار FTIR کنگر در ناحیه ۳۵۰۰-۳۰۰۰ مربوط به گروه هیدروکسیل و در ناحیه ۲۵۰۰-۳۰۰۰ مربوط به o-H(sp³) می باشد و پیک های ناحیه ۱۵۰۰ مربوط به گروه کربوکسیل و آمینه C-N است. شکل ۷ نمودار FTIR مربوط به kangar-Fe₃O₄ را نشان می دهد.



شکل ۹: تصویر FESEM از جاذب بیولوژیکی کنگر

در شکل ۹ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) پودر جاذب بیولوژیکی کنگر نشان داده شده است. تصاویر در بزرگنمایی‌های $1 \mu\text{m}$ و 600 nm از جاذب کنگر را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل‌ها مشاهده می‌شود هیچ نانو ذره‌ای بر روی سطح جاذب قبل از اصلاح وجود ندارد و سطح آن کاملاً تمیزی باشد. در تصاویر a و b شیارهایی روی سطح دیده می‌شود که ابعاد این شیارها در اندازه‌های نانومتری می‌باشد و این شیارها و حفرات نانومتری می‌توانند مکان‌های خوبی برای جذب یون‌های فلزی محلول باشند.



الگوی XRD مربوط به Fe_3O_4 -kangar (c)
شکل ۸: الگوی XRD

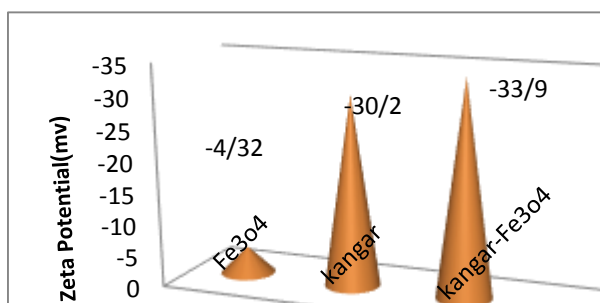
در الگوی پراکندگی اشعه X حاصل از نانو ذرات مغناطیسی شکل a، در زاویه های $24/30$ ، $64/35$ ، $38/43$ ، $84/53$ ، $52/57$ ، $2/53$ ، $2/63$ پیک‌های مربوط به پراکندگی از صفحات کریستالی (220) ، (311) ، (400) ، (422) ، (511) ، (440) و (533) به ترتیب مشاهده می‌شوند؛ که با توجه به کارت مرجع شماره $(01-1111)$ این صفحات کریستالی مربوط به ساختار اسپینلی مکعب معکوس Fe_3O_4 می‌باشد. همانطور که در الگوی پراکندگی مشخص است هیچ گونه پیک اضافی مربوط به ساختارهای دیگر مشاهده نمی‌شود. سایز متوسط نانو ذرات توسط دبی-شرر محاسبه شد:

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \alpha}$$

D: سایز متوسط ذرات کریستالی، k: ثابت شرر (0.149) ، β : نصف عرض قله ماکزیمم، λ : طول موج اشعه X، α : زاویه پراش براگ می‌باشد. از محاسبات متوسط اندازه نانو ذرات حدود ۲۰ نانومتر محاسبه شد. با توجه به شکل b که الگوی پراکندگی پرتو X جاذب بیولوژیکی کنگر را نشان می‌دهد، پیک‌هایی که در زاویه های ۱۶ و ۲۲ مشاهده می‌شوند احتمالاً مربوط به کریستال های سلولز موجود در ساختار کنگر است که با پیک‌های مربوط به زیر لایه شیشه نیز همپوشانی داشته و باعث تیزی و تغییر شکل پیک شده است و پیک مربوط به کریستال‌های دیگری در الگوی پراش مشاهده نشده است. در الگوی پراکندگی پرتو X شکل c مربوط به جاذب بیولوژیکی اصلاح شده پیک‌های مربوط به نانو ذرات Fe_3O_4 به خوبی مشاهده می‌شود که در شکل نیز مشخص شده است و همین طور در الگوی پراش کنگر مغناطیس شده پیک‌های مربوط به کنگر نیز قابل مشاهده هستند. برای بررسی سطح جاذب بیولوژیکی کنگر از نظر شکل شناسایی آنالیز FESEM به عمل آمد.

این اصلاح ما از پایدار کننده استفاده نکرده ایم و چون در این نمونه درصد نانو ذرات مغناطیسی به کنگر بیشتر می باشد در غیاب پایدار کننده احتمال توده ای شدن آن ها بالا رفته است.

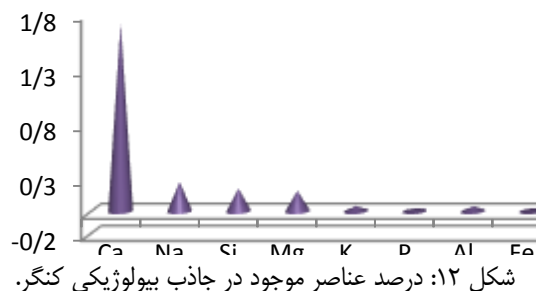
آنالیز زتا پتانسیل (Zeta potential): زتای پتانسیل پارامتر فیزیکی است که می توان به کمک آن پتانسیل الکتریکی سطح ذرات جامد و بار سطح را بدست آورد (Hall, 1960; Ne y, 1973).



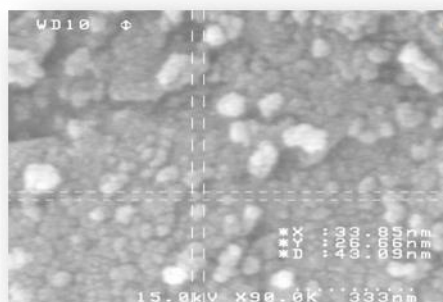
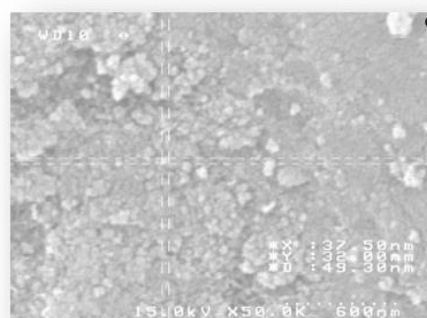
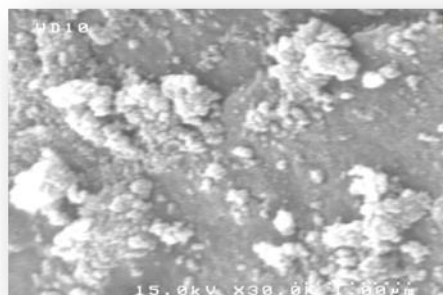
شکل ۱۱: نمودار مقایسه پتانسیل سطح نانو ذره Fe₃O₄، جاذب بیولوژیکی kangar و kangar - Fe₃O₄

باتوجه به شکل ۱۱ جاذب بیولوژیکی کنگر دارای پتانسیل سطحی مطلوبی به دلیل گروه های واکنشی در روی سطح خود است؛ و اصلاح آن با نانو ذرات که خود نیز دارای بار سطحی منفی به دلیل وجود گروه های عاملی می باشند باعث بیشتر شدن پتانسیل سطحی شده است و این مقدار جذب توسط جاذب را بالا می برد.

آنالیز فلورسانس پرتو ایکس (XRF): فلورسانس پرتو ایکس یا طیف سنجی پرتو ایکس یک روش آنالیز عنصری است که از آن به طور وسیعی در صنعت و مراکز پژوهشی استفاده می شود. با این آنالیز می توان نوع و درصد عناصر تشکیل دهنده بر اساس اندازه گیری طول موج و شدت امواج فلورسانس ساطع شده از اتم های مختلف موجود در نمونه را بدست آورد (Smith, 1999).



شکل ۱۲: درصد عناصر موجود در جاذب بیولوژیکی کنگر.



شکل ۱۰: تصاویر FESEM از جاذب بیولوژیکی kangar- Fe₃O₄

این تصاویر در بزرگنمایی های مختلف (۲ μm تا ۳۳۳nm) از نمونه C₃ با نسبت kangar/FeCl₃=1.25 گرفته شده است. همانطور که در تصاویر شکل ۱۰ به وضوح مشاهده می شود کنگر کاملاً با نانو ذرات Fe₃O₄ اصلاح شده و این نانو ذرات به خوبی بر روی سطح جاذب دیده می شوند؛ که داده های مربوط به XRD نیز این را تایید می کند. در تصاویر c و d (بزرگنمایی ۶۰۰ و ۳۳۳ نانومتر) اندازه نانو ذرات مغناطیسی Fe₃O₄ روی سطح جاذب کنگر اندازه گرفته شده که از این اندازه گیری ها مقدار آن ها حدود ۴۹/۳۰ و ۴۳/۰۹ نانومتر بدست آمد. البته در تصویر مقداری از نانو ذرات مغناطیسی نیز توده ای شده اند که این به دلیل برهم کنش گروه های عاملی آن ها و نیروی جاذبه بین آن ها می باشد. همچنین توجه به این نکته ضروری است که در

نتایج نشان می دهد عناصر زیادی در جاذب بیولوژیکی کنگر و جود دارد که بیشترین درصد آنها مربوط به $Ca(1.7124)$ ، $Na(0.2677)$ ، $Si(0.2070)$ ، $Mg(0.1869)$ می باشد و دیگری عناصر موجود در آن را در شکل ۱۲ مشاهده می کنید. البته عناصر دیگری نیز در آن موجود می باشد که بدلیل درصد کم آن ها در شکل نشان داده نشده است.

۴- نتیجه گیری

این تحقیق در دو بخش کلی انجام شده است. در بخش اول ساخت نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 به روش هم رسوبی (Stratton, 1987) و در بخش دوم به اصلاح جاذب بیولوژیکی کنگر با نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 و چگونگی حذف یون کادمیم از پسابها و بررسی عوامل تاثیرگذار در میزان حذف یون کادمیم از پسابها پرداخته شد. با توجه به موارد بررسی شده مشاهده شد که مواد زاید و مضرى مانند کاتیونهای فلزات سنگین را می توان با استفاده از یک گیاه بیولوژیکی به نام کنگر (*Gundelia tournefortii*) از محلولهای آبی حذف نمود. روش جذب بیولوژیکی سطحی را می توان برای بهینه سازی فرآیند جذب برای یون فلزی کادمیم بکار برد. با توجه به نتایج بدست آمده، می توان گفت که اصلاح جاذب بیولوژیکی با نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 نه تنها مشکل جداسازی آنها از محیط بعد از استفاده را حل نمود بلکه تاثیر خوبی بر روی ظرفیت جذب جاذب بیولوژیکی نیز داشت. در محدوده pH ۳-۲ درصد حذف کم است و از ۳ تا ۷ به سرعت افزایش یافته است. این پدیده را می توان با بارسطحی جاذب و یونهای H^+ توضیح داد. در مقادیر پایین pH بیشترین مقدار H^+ در محلول وجود دارد و در نتیجه توده بیولوژیکی پروتونه شده و یونهای فلز با یونهای H^+ در محلول برای سایتهای فعال جاذب رقابت دارند و سایتهای فعال توسط H^+ قبل از اینکه یونهای فلز بتوانند به سمت آنها جذب شوند، اشغال می شوند. با افزایش pH سایتهای جذب به صورت منفی باردار هستند تا اینکه در یک pH معین یعنی pH ایزوالکتریک، سطح جاذب شدیداً منفی می شود. بیشترین مقدار حذف کاتیون فلزات سنگین در pH ایزوالکتریک رخ می دهد. در این نقطه دافعه بین سطح جاذب و یونهای فلزی جذب شده در کمترین حد بوده و یونها از نظر ساختمانی دارای پایداری زیادی می باشند، در نتیجه تمایل کمتری برای پخش دارند. با افزایش pH، بارهای منفی سطح کاهش می یابد؛ بنابراین احتمالاً از pH ۷ تا ۱۰ رسوب $Cd(OH)^+$ و جذب $Cd(OH)_2^0$ انجام شده که درصد حذف تقریباً ۱۰۰ درصد شده است (Amarasinghe, 2007). محاسبه K_{sp} نشان می دهد که کادمیم بعد از $pH=9$ رسوب می دهد و این نتایج تحلیل فوق را

تایید می کند. با توجه به نتایج آزمایش (پارامتر PH و محاسبه K_{sp}) می توان $pH=7$ را به عنوان PH بهینه برای جذب در نظر گرفت. انتظار این است که با افزایش دوز جاذب، درصد حذف یون کادمیم افزایش یابد، چون با افزایش دوز جاذب، تعداد سایت های فعال سطحی برای حذف فلز افزایش می یابد ولی مشاهده شد که با افزایش دوز جاذب از ۲۵mg تا ۱۲۵mg درصد حذف کاهش یافته و بیشترین مقدار حذف یون کادمیم در دوز جاذب ۲۵mg با مقدار ۹۴/۴۸ بوده است؛ که دلیل آن این است که با افزایش دوز جاذب سایت های اشباع نشده و گروه های عاملی جاذب توسط بر هم کنش با هم غیرفعال شده و همچنین افزایش دوز جاذب باعث توده ای شدن آن و کاهش سطح موثر جذب و افزایش طول مسیر آزاد و نهایتاً کاهش قدرت جذب جاذب گردید (سینگ و همکارانش، ۲۰۱۰)؛ بنابراین می توان نتیجه گرفت که تغییر در دوز جاذب، فرآیند جذب را تحت تاثیر قرار می دهد. در غلظت های بالا، نیروی محرکه، یعنی گرادیان غلظت قویتر است و استفاده کارآمدتری از سایت های جاذب به دلیل نیروی محرکه بیشتر انتظار می رود و مقدار کادمیم جذب شده بر روی سطح جاذب بیولوژیکی کنگر بیشتر و درصد حذف آن بالاتر می رود. از طرفی با افزایش غلظت از غلظت بهینه تا ۱۰۰ ppm با توجه به این واقعیت که برای یک دوز ثابت جاذب بیولوژیکی، جذب در سایت های بیشتری اشباع شده و دسترسی به سایت های اشباع نشده باقی مانده برای جذب به ندرت اتفاق می افتد. در نتیجه کاهش در درصد حذف با افزایش در غلظت ماده اولیه رخ داده است. در واقع می توان چنین توضیح داد که در غلظت اولیه ۴۰ppm برای جاذب کنگر و ۶۰ppm برای جاذب کنگر اصلاح شده با نانو ذرات مغناطیسی سایت های فعال جذب روی سطح جاذب بیولوژیکی تقریباً اشباع شده است و پس از آن درصد حذف یون روی سطح جاذب بیولوژیکی کم می شود. چون جذب چند لایه است پس از اشباع برای جاذب کنگر دافعه بین یون ها نیروی قویتری است و برای کنگر مغناطیسی در همان حد اشباع باقی می ماند؛ که نشان می دهد که اصلاح ما مفید واقع شده است (سینگ و همکارانش، ۲۰۱۰)؛ چن و همکارانش، ۲۰۱۱). با افزایش تدریجی زمان تماس یون ها در مجاورت جاذب، درصد حذف افزایش می یابد، زیرا یون ها زمان بیشتری برای تماس با جاذب دارند. داده ها نشان می دهد که برای کنگر در زمان تماس ۲۰۰ دقیقه بیشترین جذب صورت گرفته که برای کنگر اصلاح شده این زمان به ۱۰۰ دقیقه کاهش یافت که این از نظر صرفه جویی در زمان بسیار مفید و از نقاط مثبت این اصلاح می باشد. درصد بیشتر حذف با افزایش بیشتر زمان تغییر چندانی نمی کند. افزایش زمان حذف یون کادمیم روی جاذب کنگر و کنگر اصلاح شده روند افزایشی داشت. برای جاذب کنگر زمان ۲۰۰ دقیقه طول

توجه به مقایسه نمودار FTIR کنگر اصلاح نشده و نانو ذرات با نمودار FTIR کنگر اصلاح شده مشاهده شد که پیک مربوط به گروه OH پهن شده است و این به دلیل کاهش غلظت گروه های هیدروکسیل روی سطح می باشد که احتمالاً گروه های روی سطح کنگر با نانوذرات تشکیل پیوند داده اند و از طرفی مشاهده شد که پیک های مربوط به سایت های آمینی ضعیف شده اند و این تایید می کند که نانو ذرات با سایت های آمینی نیز پیوند برقرار کرده اند. می توان نتیجه گرفت که یکنواختی بیشتری از نظر قدرت جذب در بین سایت های کنگر اصلاح شده با نانو ذرات به وجود آمده که این باعث یکنواختی بار سطحی شده و جذب به صورت تک لایه صورت می گیرد. با توجه به نمودار کنگر اصلاح شده، سایت های جذب مربوط به گروه های هیدروکسیل، کربوکسیل و گروه های آمینی می باشند.

کشید تا فرایند جذب به حالت تعادل برسد؛ و جذب اصلاح شده در مدت ۱۰۰ دقیقه به حالت تعادل رسید؛ بنابراین این اصلاح باعث قابلیت جذب خوب در بازه زمانی مناسبی می باشد؛ زیرا زمان یکی از پارامترهای کلیدی در انتخاب و بررسی عملکرد یک جذب می باشد. مقدار نیروی وادارندگی (H_c) و مغناطش پسماند نیز در چرخه های پسماند نمونه های جذب بیولوژیکی مغناطیسی شده تقریباً نزدیک به مقدار صفر بوده پس می توان گفت کنگر اصلاح شده با نانو ذرات نیز دارای خاصیت ابرپارا مغناطیس می باشد. ولی مغناطش اشباع جذب اصلاح شده نسبت به نانو ذرات کمتر می باشد و این مورد با توجه به اینکه مغناطش با اندازه ذرات مرتبط بوده و در یک میدان معین ذره کوچکتر مغناطش بیشتری خواهد داشت. و اندازه نانو ذرات Fe_3O_4 به تنهایی از اندازه کنگر اصلاح شده با نانو ذره کوچکتر می باشد که قابل توجه است. با

منابع

- Macaskie, L. E., Dean, A. C. R. 1989. in Biological Waste Treatment, Alan, A. and Liss, R, New York, 159-201.
- Ghahreman, A. 1364. Iranian Color Flora, Volume 7, Tehran: Institute of Forestry and Rangelands of Iran (persian).
- Ozkaya, T. 2009. Synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles at $100^\circ C$ and its magnetic characterization, journal of Alloys and Compounds, Volume 472, issues 1-2, 18- 23.
- Yan, H. 2009. Influences of different synthesis conditions on properties of Fe_3O_4 nanoparticles, Materials chemistry and physics Volume 113, issue 1, 46- 52.
- Yang, D., Debing, J., Huili, G., Lianbi, Z., Xiaosong, Y. 2012. Biosorption of aquatic cadmium(II) by unmodified rice straw, Bioresource Technology, 114, 20-25.
- Gong, g., Chen, L., Zeng, G., Long, F., Deng, j., Niu, Q.,...He, X. 2012. Shellac-coated iron oxide nanoparticles for removal of cadmium(II) ions from aqueous solution, Journal of Environmental Sciences, 24(7), 1165-1173.
- Singh, R., Chadetrik, R., Kumar, R., Bishnoi, K., Bhatia, D., Kumar, A. Bishnoi, N. R. 2010. Biosorption optimization of lead(II), cadmium(II) and copper(II) using response surface methodology and applicability in isotherms and thermodynamics modeling, Journal of Hazardous Materials, 174, 623-634.
- Cheng, David. K. 1989. Field and Wave Electromagnetics (2nd Edition, 2006 reprint of 1989).
- Rado, T. G., Suhi, H. 1963. New York & London Academic Press, 3, 27.
- Goldstein, J., 2003. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, Plenum Press, New York, 3rd ed.
- Hall, E.T. 1960. X-ray fluorescent analysis applied to archaeology. Archaeometry 3, 29-37.
- Ne y, P. 1973. Zeta-Potentiale und Flotierbarkeit von Mineralen, Springer - Verlag, 214 pp., Wien.
- Smith, B. Infrared Spectral Interpretation, a Systematic Approach, CRC Press, Boca Raton, FL, 1999.
- Stratton, G. W. 1987. in Review in Environmental Toxicology (ed. Hodgson, E.) Elsevier, Amsterdam, 85-94.
- Amarasinghe, P. K., Williams, R. A. 2007. Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater, Chemical Engineering Journal, 132, 299-309.