

## اندازه‌گیری پارامترهای سینتیک، ایزوترم و ترمودینامیک جذب کادمیوم توسط نانوذرات مزوپوز اکسید آهن سنتز شده به روش هم رسوبی

مریم ایزانلو<sup>۱</sup>، مهدی فرزاد کیا<sup>۲</sup>، احمد جنیدی جعفری<sup>۳</sup>، علی اسرافیلی<sup>۴\*</sup>، حسین کریمی<sup>۵</sup>، سحر فرخی<sup>۶</sup>

۱. کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، مرکز رشد استعداد های پژوهشی و فناوری دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران  
Maryam.izanloo@gmail.com
۲. استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران  
mahdifarzadkia@gmail.com
۳. استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران  
ahmad\_jonidi@yahoo.com
۴. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
۵. دانشجوی دکتری، مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران  
h.karimi.m90@gmail.com
۶. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی، بجنورد، ایران  
saharfri95@gmail.com

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۸/۱۲/۰۸

تاریخ وصول مقاله: ۱۳۹۸/۰۶/۰۳

### چکیده

کادمیوم به علت داشتن آثار سمی شدید روی ارگان‌های بدن انسان، ماده‌ای سرطان‌زا شناخته شده است. به طوری که مصرف دراز مدت آن معمولاً به سرطان ریه، استئومالاسی، پرفشاری خون، نقض‌های مادرزادی، جهش‌زایی، کمبود آهن، کلسیم، پروتئین و ویتامین D می‌انجامد. بر این اساس مطالعه با هدف جذب کادمیوم از محلول‌های آبی توسط نانوذرات مزوپوز اکسید آهن سنتز شده به روش هم رسوبی انجام گرفت. در این پژوهش، نانوذرات مزوپوز اکسید آهن به روش هم‌رسوبی سنتز شد و سپس به‌منظور پوشش دهی آن از ماده تترا اتیل اورتوسیلیکات استفاده شد. برای بررسی مشخصات جذب از دستگاه‌های اشعه پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنج مادون قرمز (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و روبشی (SEM) استفاده شد. آزمایش‌های جذب شامل تعیین pH بهینه و زمان تماس در بازه ۱۰-۶۰ دقیقه انجام گرفت. در نهایت ارزیابی سینتیک، ایزوترمی و ترمودینامیکی حذف کادمیوم نیز بررسی شد. نتایج نشان داد که نانوذره  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  دارای اندازه تقریبی ۱۵ nm است. PH برابر ۵ و زمان تماس ۳۰ دقیقه به‌عنوان شرایط بهینه جذب کادمیوم انتخاب شد. براساس نتایج، جذب سطحی کادمیوم بر نانوذره  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  از مدل سینتیک شبه درجه دوم و ایزوترم دمایی لانگمویر پیروی کرده است. به‌علاوه پارامترهای ترمودینامیکی نشان داد که فرایند جذب کادمیوم روی جاذب خودبه‌خودی و گرماگیر است.

### کلیدواژه

ایزوترم، ترمودینامیک، جذب سطحی، کادمیوم، سینتیک،  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$

### ۱. سر آغاز

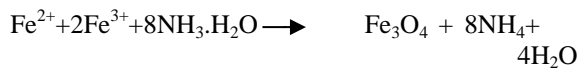
انسان‌ها به نگرانی عمده محققان تبدیل شده است (Koner et al., 2012). کادمیم فلزی دو ظرفیتی، نرم، چکش‌خوار، انعطاف‌پذیر و به رنگ سفید مایل به آبی است که در سال ۱۸۱۷ در آلمان توسط فریدریش استومیرکشف شد. این فلز

در حال حاضر مسئله آلودگی محیط‌زیست با فلزات سنگین به دلیل غیرقابل جذب بودن و داشتن آثار فیزیولوژی در غلظت‌های پایین بر سلامت جانداران و

که عبارت‌اند از: ته‌نشینی شیمیایی، فرایندهای غشایی، تبادل یونی، انعقاد و لخته‌سازی و جذب سطحی (Hargreaves et al., 2018; Qdais, 2004; Padaki et al., 2011; Brbooti et al., 2015). در این میان روش جذب سطحی، یکی از روش‌های مؤثر و پرکاربرد است که در آن استفاده از جاذب‌های مؤثر و اقتصادی از اهمیت بسیاری برخوردار است. اکسید آهن جزو ترکیباتی است که به‌طور گسترده در طبیعت موجود است و به سه نوع معمول مگنتیت ( $Fe_3O_4$ )، ماگمیت ( $g-Fe_2O_3$ ) و هماتیت ( $a-Fe_2O_3$ ) تقسیم‌بندی می‌شوند. در این میان دو نوع مگنتیت و ماگمیت به دلیل سازگاری زیستی با محیط، بیش‌تر استفاده می‌شوند (Ramya et al., 2014). نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی به دلیل داشتن مزایای زیادی از جمله نسبت سطح به حجم بالا، سایز بسیار کوچک، واکنش‌پذیری زیاد و جذب بهتر سموم و فلزات سنگین از محلول‌های آبی بیشتر استفاده می‌شوند. اما یکی از چالش اصلی نانو ذرات اکسید آهن خالص، فعالیت شیمیایی بالای آن‌ها است که باعث می‌شود به راحتی در برابر هوا یا در محیط‌های آبی اسیدی سریع اکسید شود. این اتفاق به از دست دادن خاصیت مغناطیسی و پراکندگی نانوذرات اکسید آهن می‌انجامد. برای جلوگیری از این اتفاق، ارائه سطح پوشش مناسب و توسعه برخی از راهبردهای حفاظت مؤثر برای حفظ پایداری اکسیدهای آهن مغناطیسی امری بسیار ضروری است. این راهکارها عبارت‌اند از پیوند یا پوشش دادن با مولکول‌های آلی، از جمله مولکول‌های آلی کوچک یا سورفکتانت‌ها، پلیمرها و بیومولکول‌ها یا پوشش با یک لایه معدنی مانند سیلیس، فلز یا مواد اولیه غیرفلزی، اکسید فلزی یا سولفید فلزی است. در واقع می‌توان بیان کرد که در بسیاری از موارد پوسته‌های حفاظتی نه تنها مانع از اکسید شدن آهن می‌شوند، بلکه می‌توانند برای کارکرد بیشتر استفاده شوند (Wu et al., 2008). پوسته‌های حفاظتی (به‌ویژه سیلیس) علاوه بر پایدار کردن نانوذرات اکسید آهن، دارای مزایایی نظیر جلوگیری از تجمع نانو ذرات آهن، افزایش

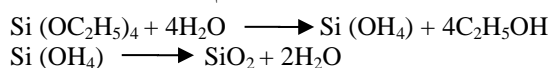
دارای شعاع یونی نسبتاً بزرگ (۹۵ pm) و الکترونگاتیوی بالا (۱/۷ درجه پائولینگ) است (Hoefler et al., 2017). کادمیوم به دلیل آثار سمی که بر ارگان‌های بدن از جمله کلیه، سیستم اسکلتی و سیستم تنفسی دارد، ماده‌ای سرطان‌زا برای انسان شناخته شده است. مصرف دراز مدت آن به سرطان ریه، استئومالاسی<sup>۱</sup> (بیماری‌های استخوان همراه با نقص کلیه)، فشار خون بالا، نقص‌های مادرزادی، جهش‌زایی و کمبود آهن، کلسیم، پروتئین، ویتامین D می‌شود (Sharma et al., 2005; Davis et al., 2000; Greenberg, 2003). این فلز در بسیاری از موجودات از جمله نرم‌تنان و سخت‌پوستان نیز انباشته می‌شود. همچنین در سبزیجات، غلات و ریشه نشاسته نیز می‌توان غلظت‌های پایین‌تری از کادمیوم را یافت (Rajai et al., 2012). همچنین آثار کادمیوم بر گونه‌های مختلف گیاهی شامل کاهش جذب کربن، ایجاد فشار اکسیداتیو و در نهایت پژمردگی گیاه است (Perfus et al., 2002). منابع ورود کادمیوم به محلول‌های آبی شامل پساب حاصل از صنایع کود شیمیایی، آفت‌کش‌ها، فاضلاب معادن، فرایند ذوب فلزات، ساخت باتری، رنگ‌دانه‌ها، تثبیت‌کننده و آلیاژها، آبکاری، لجن فاضلاب، پلاستیک و ... است (Rajeswari et al., 2014). قرار گرفتن در معرض کادمیوم به‌طور عمده از طریق مصرف غذا و آب آلوده است. به طوری که مصرف روزانه خوراکی این ماده ۱۰-۳۵ میکروگرم در لیتر است. سیگار کشیدن منبع دیگر مواجهه با کادمیوم است (Organization, 2011). طبق استاندارد ۱۰۵۳ ایران، حداکثر غلظت مجاز کادمیوم در آب آشامیدنی، بر مبنای متوسط مصرف روزانه آب آشامیدنی معادل ۲/۵ لیتر، برای انسانی به وزن ۷۰ کیلوگرم، ۰/۰۰۵ میلی‌گرم بر لیتر است. و بنا بر استاندارد سازمان جهانی بهداشت در سال ۱۹۹۶، غلظت کادمیوم در آب آشامیدنی به ۰/۰۰۳ میلی‌گرم بر لیتر محدود شده است (Organization, 2011; ISIRI, 2013). روش‌های مختلفی برای حذف فلزات سنگین از آب و فاضلاب وجود دارد

بدین طریق که در مرحله نخست نانوذرات اکسید آهن به روش ساده هم‌رسوبی، سنتز شد و سپس در مرحله دوم توسط ماده تترایاتیل اتوکسی سیلان<sup>۲</sup> (TEOS) پوشش‌دار شد. روش کار بدین صورت بود که نخست ۲۲ گرم  $\text{Fe}_2\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  و ۸ گرم  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  در ۴۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه در دمای ۸۰ درجه سلسیوس مخلوط شد و سپس به مدت یک ساعت در حضور گاز نیتروژن توسط همزن مکانیکی با سرعت ۶۰۰ دور در دقیقه گاز زدایی شد. سپس مقدار ۱۵ میلی لیتر از محلول واکنشگر قلیایی آمونیاک (۲۵ درصد) برای ایجاد محیط بازی به محلول اضافه شد. پس از اتمام این مرحله، رسوب قهوه‌ای تیره از مخلوط واکنش به کمک یک آهنربای خارجی با قدرت ۱/۲ تسلا جداسازی شد و چندین مرتبه با اتانول و آب دیونیزه شستشو داده شد و در آن در دمای ۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت. معادله شیمیایی واکنش مرحله یک به صورت زیر است:



در مرحله دوم به منظور حفظ ساختار مکعبی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  از ماده تترایاتیل اتوکسی سیلان (TEOS) استفاده شد. بدین ترتیب نانوذره اکسید آهن سنتز شده در مرحله قبل را به همراه ۱۵ میلی لیتر TEOS، ۶ میلی لیتر آمونیاک (۲۵ درصد)، ۸۰ میلی لیتر اتانول (۶۵ درصد) و مقداری آب دیونیزه مخلوط کرده و درون راکتور تریق شد. در این مرحله هر چه از آمونیاک کمتری استفاده شود مناسب‌تر است، زیرا باعث کاهش اندازه نانوذرات و افزایش تعداد گروه‌های آزاد سیلانول (Si-OH) روی سطح نانوذرات شده و باعث فعال شدنشان می‌شود. در نهایت سوپرناتانت حاصل به کمک آهن‌ربا جداسازی شد و پنج مرتبه با اتانول و آب مقطر شسته شد و سپس در آن در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شد.

معادله شیمیایی واکنش دوم به صورت زیر است:



به منظور تعیین خصوصیات و مورفولوژی جاذب از

سازگاری نانو ذرات مغناطیسی با ماتریس‌های جامد در محیط زیست، ایجاد گرفت و اتصال بیشتر نانوذرات با لیگاندهای آلی، کاهش سرعت انتشار مولکول اکسیژن به هسته‌های مغناطیسی و پایدار شدن ساختار بلوری نانوذرات در دماهای بالا است (Mdoe., 2017). بدین ترتیب مطالعات مختلفی به منظور حذف آلاینده‌ها از محلول‌های آبی توسط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی انجام گرفته است. برای مثال کریمی و همکاران (۲۰۱۴) در مطالعه‌ای نشان دادند که سنتز نانوذره اکسید آهن مغناطیسی پوشش‌دار شده با سیلیس دارای اندازه ۳۰-۱۳۰ نانومتر بوده است که برای حذف مواد آلی اسید هیومیک از محلول‌های آبی استفاده شده است. نتایج این مطالعه نشان داده است که حذف اسید هیومیک توسط نانوذرات سنتز شده از مدل ایزوترمی لانگمویر و سینتیک شبه درجه دوم پیروی کرده است. نتایج مطالعه Wang و همکاران (۲۰۱۶) نشان داده است که نانوذره مغناطیسی پوشش‌دار شده با سیلیس برای حذف رنگ قرمز کنگو از محلول‌های آبی بسیار مناسب است. شمس در مطالعه خود با عنوان حذف فلز روی با استفاده از جاذب اکسید آهن سیلیس‌دار شده نشان داد که حداکثر ظرفیت جذب روی توسط جاذب ۱۱۹ میلی گرم بر گرم است (Emadi et al., 2012). همچنین در مطالعه Mihaylov و همکاران (۲۰۰۲) گزارش شده است که نانوذره نیکل پوشش‌دار شده با سیلیس در حذف کبالت می‌تواند بسیار مؤثر باشد. بر این اساس در مطالعه حاضر از نانوذرات مگنتیت اکسید آهن پوشش‌دار شده با سیلیس به عنوان جاذب در فرایند جذب سطحی کادمیوم استفاده شد. سپس تأثیر فاکتورهای مهم pH و زمان تماس بر میزان حذف کادمیوم از محلول‌های آبی و مدل‌های سینتیک، ایزوترمی و ترمودینامیک بررسی شد.

## ۲. مواد و روش بررسی

### ۲.۱. تهیه جاذب و تعیین خصوصیات آن

برای تهیه نانوذرات مزوپوز مغناطیسی پوشش‌دار شده با سیلیس ( $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ ) از روش دو مرحله‌ای استفاده شد.

توجه به شرایط بهینه تعیین شده در مرحله قبل، ایزوترم جذب در مرحله بعد با مقادیر معینی از جاذب (۰/۳، ۰/۱، ۰/۵ و ۰/۷ گرم) تعیین شد. برای انجام آزمایش‌های ترمودینامیک در دماهای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سلسیوس از دستگاه شیکر انکوباتور استفاده شد.

به منظور محاسبه میزان درصد جذب و ظرفیت جذب کادمیوم (mg/g) توسط جاذب از معادلات ۱ و ۲ استفاده شد. پارامترهای  $C_0$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت اولیه و غلظت در حالت تعادل کادمیوم بر حسب میلی‌گرم بر لیتر است.  $q$  ظرفیت جذب مقدار کادمیوم جذب شده بر واحد جرم جاذب (بر حسب mg/g)،  $V$  حجم محلول بر حسب L و  $M$  مقدار نانو جاذب بر حسب g است. به علاوه در این مطالعه برای تعیین میزان انطباق داده‌های پیش‌بینی شده و اندازه‌گیری شده توسط مدل‌ها از ضریب همبستگی ( $R^2$ ) و ریشه میانگین مربعات خطا (RMSE%) طبق معادله ۳ استفاده شد (Babaei et al., 2016; Kheshti et al., 2017)

$$(\%)Removal = \frac{C_i - C_0}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

$$q\left(\frac{mg}{g}\right) = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \times 100 \quad (2)$$

$$\%RMSE = \sqrt{\left(\sum_{i=0}^n (q_{i,exp} - q_{i,cal})^2\right) / n} \quad (3)$$

جدول ۱. معادلات سینتیکی و ایزوترمی و پارامترهای مورد محاسبه مربوط به آن

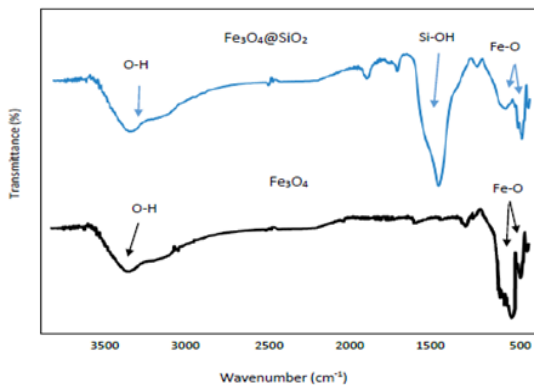
پارامترهای مورد محاسبه	معادلات غیرخطی	نوع مدل
$k_1$ $R^2$ $Q_{e,cal}$	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	شبه درجه اول
$K_2$ $R^2$ $Q_{e,cal}$	$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t}$	شبه درجه دوم
$K_2$ $R^2$ $Q_{e,cal}$	$q_e = \frac{q_m K_1 C_e}{1 + K_1 C_e}$	لانگمویر
$K_p$ $R^2$ $C_i$	$Q_e = K_F C_e^{1/n}$	فروندلیچ

دستگاه‌های انرژی پراش پرتو ایکس<sup>۳</sup> (XRD) مدل Philips X'Pert MPD، طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه<sup>۴</sup> (FT-IR) مدل IR Tracer 100، دستگاه‌های میکروسکوپ الکترونی عبوری<sup>۵</sup> (TEM) مدل EM LEO 906.Zeiss و میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۶</sup> (SEM) مدل MIRA<sub>3</sub>TESCAN-XMU استفاده شد.

## ۲.۲. آزمایش‌های جذب

در این مطالعه جذب کادمیوم روی جاذب سنتز شده مزوپوز اکسید آهن  $Fe_3O_4@SiO_2$  در یک راکتور بسته در درون ارلن‌های ۱۰۰ میلی‌لیتری انجام گرفت. قبل از انجام آزمایش‌های جذب، از آزمون  $pH_{ZPC}$  برای تعیین نوع و میزان بار سطحی جاذب استفاده شد. بدین منظور از نموداری استفاده شد که در آن محور افقی، pH اولیه و محور عمودی، pH نهایی بوده که محل تقاطع این دو  $pH_{ZPC}$  (نقطه ایزوالکتریک) را نشان می‌دهد (Kakavandi et al., 2016). برای تنظیم pH محلول‌ها در محدوده ۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱ از اسید نیتریک ۰/۱ نرمال ( $HNO_3$ ) و سدیم هیدروکسید ۰/۱ نرمال (NaOH) استفاده شد و با استفاده از pH متر مدل HACH-HQ-USA سنجش شد. لازم به ذکر است به منظور انجام آزمایش‌های جذب کادمیوم توسط ماده جاذب، غلظت‌های ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر استفاده شد. بدین منظور ۵۰ میلی‌لیتر از محلول با غلظت‌های ذکر شده در بالا، با مقدار ۰/۳ میلی‌گرم از نانو ذره  $Fe_3O_4@SiO_2$  تحت شرایط pH بهینه در دمای اتاق ( $25^\circ C$ ) و سرعت همزن ۴۰۰ دور در دقیقه با یکدیگر مخلوط شد. در نهایت برای سنجش غلظت‌های باقیمانده کادمیوم در زمان‌های مشخص ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۶۰ دقیقه از دستگاه طیف‌سنج جذب اتمی<sup>۷</sup> شعله‌ای مدل Perkin Elmer AAnalyst200 استفاده شد. برای توصیف سینتیک جذب کادمیوم روی جاذب اکسید آهن پوشش داده شده با سیلیس، از معادلات غیرخطی سینتیک شبه درجه نخست و دوم مشاهده شده در جدول ۱ استفاده شد. با

ظرفیتی ( $Fe^{2+}$ ) با اکسیژن (O) است. شایان ذکر است که حضور نانوذرات  $Fe_3O_4$  توسط دو پیک تعیین می‌شود درحالی که نانوذرات ماگنیت ( $Fe_2O_3$ ) توسط یک پیک تعیین می‌شود. بنابراین این مطالب درستی سنتز نانوذرات مگنیت را تأیید می‌کند. در طیف نانوذره  $Fe_3O_4@SiO_2$  علاوه بر پیک‌های موجود در مرحله قبل، پیک مشاهده شده در طول موج  $1089/78 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه Si-O است. این باند اثبات می‌کند که پوشش سیلیسی به‌طور موفقیت‌آمیزی بر نانوذرات  $Fe_3O_4$  پیوند زده شده است. نتایج دیده شده از FTIR مشابه با مطالعات دیگر محققان است (Wang et al., 2010; Zhao et al., 2014; Das et al., 2009). ساختار و مورفولوژی ماده سنتزی با تصاویر SEM و TEM بررسی شد. در شکل ۱-ج مربوط به SEM نشان داده شده است که نانوذره  $Fe_3O_4@SiO_2$  سنتز شده دارای ساختار کروی با اندازه تقریبی ۱۵ نانومتر بوده که مزوپوز نامیده می‌شود. به ذراتی که دارای مساحت سطحی ویژه بالا و اندازه منافذ در حدود ۲-۵۰ نانومتر باشد، نانوذرات مزوپوز گفته می‌شود (Wu et al., 2013). به‌علاوه در تصویر TEM دیده می‌شود که نانوذرات به‌طور منظم و یکنواخت توزیع شده‌اند. به طوری که بخش تیره رنگ هسته مربوط به نانوذره اکسید آهن و ساختار آمورف اطراف آن مربوط به پوشش سیلیسی است.

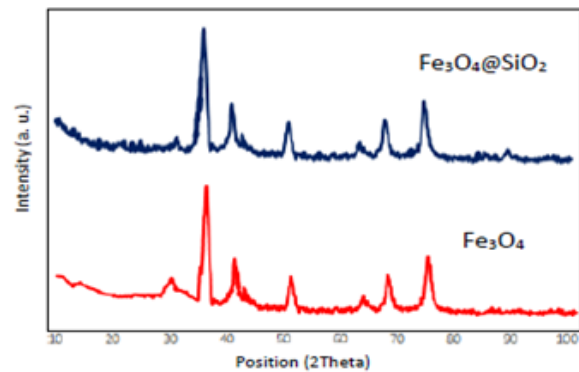


شکل ۱-ب. آنالیز FT-IR نانوذره  $Fe_3O_4@SiO_2$  و  $Fe_3O_4$

### ۳. نتایج

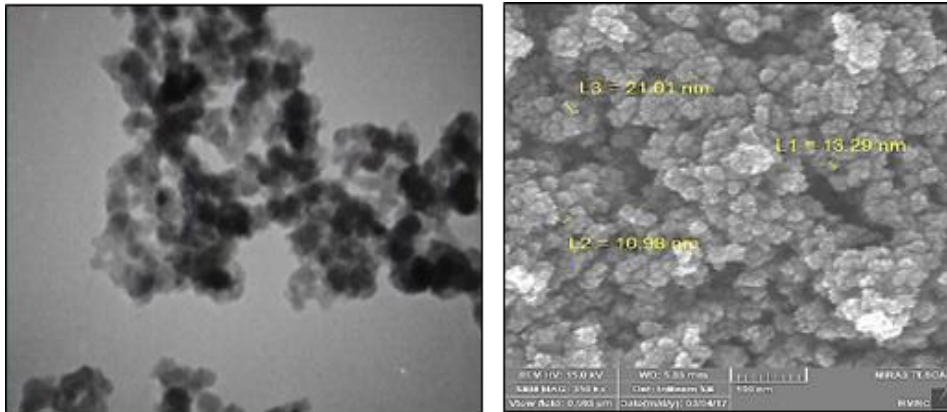
#### ۳.۱. مشخصه‌های جاذب

الگوی پراش پرتو اشعه ایکس دو نانوذره  $Fe_3O_4$  و  $Fe_3O_4@SiO_2$  بعد از آماده‌سازی و خشک‌کردن در دمای  $70^\circ\text{C}$  درجه سلسیوس با استفاده از پرتو Cu Ka در محدوده زاویه‌ای  $10-100^\circ$  در شکل ۱-الف نشان داده شده است. طبق شکل حداکثر پیک در زاویه  $35/5^\circ$  صورت گرفت که با توجه به استاندارد JCPDScard, 19-0629 ساختار کریستالی مکعبی شکل ذرات  $Fe_3O_4$  را تأیید می‌کند. همچنین نتایج نشان داد که پوشش دار کردن نانوذرات اکسید آهن با سیلیس تغییری در ساختار آن‌ها ایجاد نکرده و همچنان ماهیت خود را حفظ کرده است. از طرفی می‌توان نتیجه گرفت که پوشش سیلیسی دارای ساختار آمورف مانند (بی‌شکل) است. که با نتایج سایر مطالعات از جمله شمس و Wang همخوانی دارد (Wang et al., 2012).

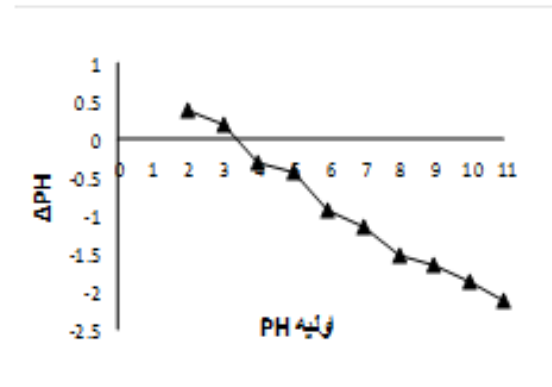
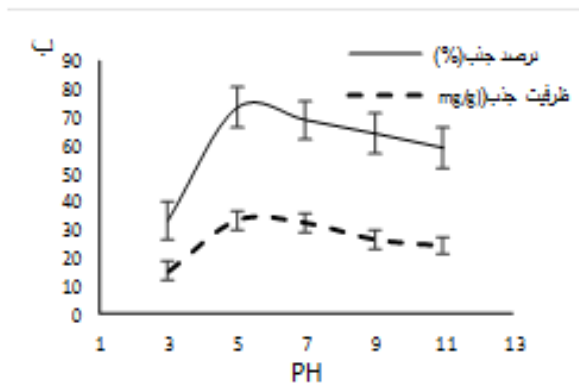


شکل ۱-الف. طیف XRD نانوذره  $Fe_3O_4@SiO_2$  و  $Fe_3O_4$

برای بررسی ساختار و واکنش‌های شیمیایی بین گروه‌ها از آنالیز FT-IR استفاده شد. در شکل ۱-ب، طیف FT-IR دو نانوذره  $Fe_3O_4@SiO_2$  و  $Fe_3O_4$  در طول موج  $400-4000 \text{ cm}^{-1}$  نشان داده شده است. در طیف  $Fe_3O_4$  دو باندهای قوی دیده شده در محدوده طول موج  $534/28$  و  $3439/08 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به باند O-H و  $Fe^{3+}-O$  است. علاوه بر آن پیک ارتعاشی ضعیف ظاهر شده در طول موج  $420/48 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به باند گروه‌های آهن دو



شکل ۱-ج. تصویر SEM و TEM نانوذره Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>



شکل ۲-الف. pH<sub>ZPC</sub> جاذب Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> ب. تأثیر pH بر جذب کادمیوم توسط جاذب Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> (غلظت اولیه ۱۰ mg/L و دوز جاذب ۰/۳ g/L، زمان ۶۰ min، سرعت همزن ۴۰۰ rpm و دمای ۲۵ °C)

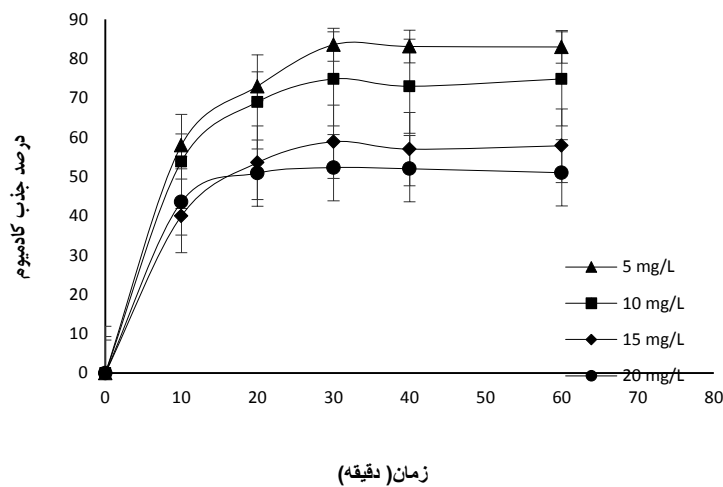
**۳.۳. نتایج زمان تماس بهینه جذب کادمیوم**  
 ۵۰ میلی لیتر محلول کادمیوم با غلظت‌های متفاوت ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ در pH برابر ۵ را به ۰/۳ گرم از جاذب Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> اضافه شد و در دمای ۲۵ درجه سلسیوس روی همزن مغناطیسی با سرعت ۴۰۰ rpm قرار داده شد. نتایج به دست آمده نشان داد که بیشترین درصد حذف کادمیوم در تمامی غلظت‌ها در مدت زمان ۳۰ دقیقه صورت گرفته است. به علاوه طبق نتایج ملاحظه شد که با افزایش غلظت کادمیوم در محلول آبی، میزان درصد حذف آن از محلول کاهش یافت. به گونه‌ای که بیشترین میزان درصد حذف در غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر کادمیوم در زمان ۳۰ دقیقه حاصل شد و مقدار آن ۸۶/۴ درصد محاسبه شد.

**۳.۲. نتایج pH بهینه جذب کادمیوم**  
 قبل از انجام آزمایش تأثیر pH بر جذب کادمیوم، pH<sub>ZPC</sub> جاذب Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> اندازه‌گیری شد و مقدار آن ۳/۶۲ به دست آمد. برای انجام آزمایش تأثیر pH نخست ۵۰ میلی لیتر محلول کادمیوم با غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر در pH های ۳، ۵، ۷ و ۱۱ به ۰/۳ گرم جاذب Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> در مدت زمان ۶۰ دقیقه روی همزن با سرعت ۴۰۰ دور بر دقیقه قرار داده شد و بعد از صاف‌سازی محلول، توسط دستگاه جذب اتمی شعله‌ای (AAS) سنجش شد. نتایج نشان داد با افزایش pH از ۳ به ۱۱، راندمان جذب کادمیوم افزایش یافت، اما ماکزیمم درصد جذب و ظرفیت جذب کادمیوم در pH برابر ۵ مشاهده شد. بنابراین برای ادامه آزمایش‌ها از pH ۵ استفاده شد.

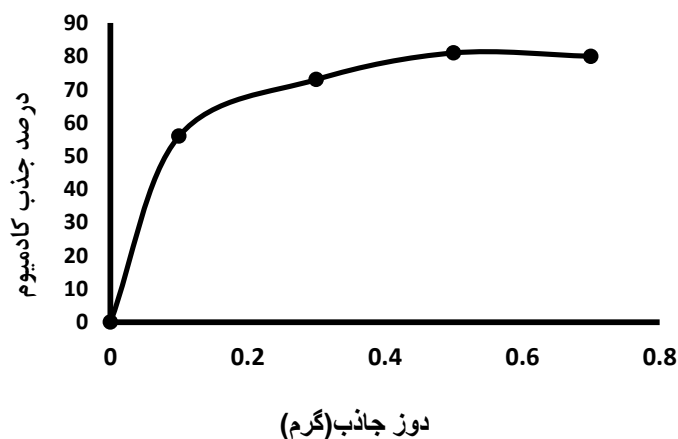
به آنکه از مقدار جاذب ۰/۵ به بعد درصد حذف کادمیوم بسیار نزدیک به هم بوده و افزایش دوز جاذب تأثیر کمی بر میزان حذف آلاینده‌ها گذاشته است، بنابراین به منظور صرفه جویی در مقدار جاذب، دوز بهینه برای آزمایش‌های بعدی ۰/۵ گرم بر لیتر انتخاب شد.

### ۴.۳. نتایج دوز جاذب بهینه جذب کادمیوم

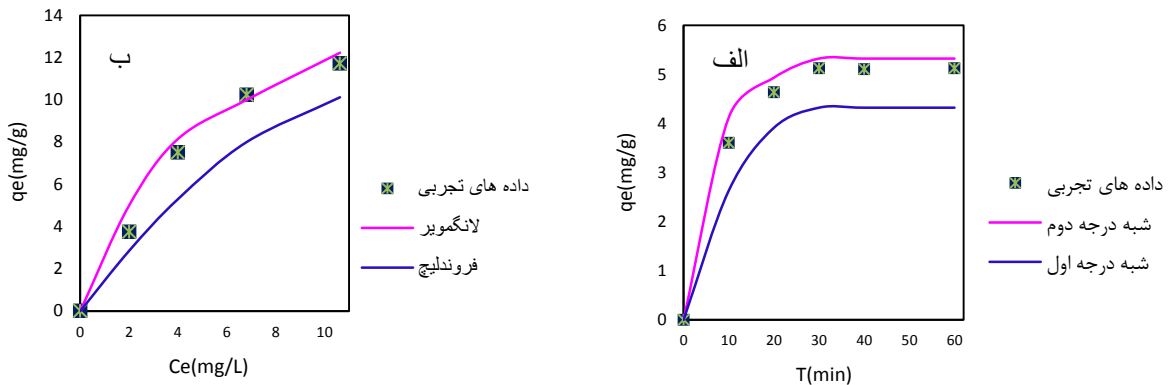
در این مرحله، تأثیر دوز جاذب بر میزان جذب کادمیوم توسط جاذب  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  در مقادیر ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵ و ۰/۷ گرم تحت شرایط pH و زمان تماس بهینه برای غلظت ۵ میلی‌گرم بر لیتر از کادمیوم در دمای ۲۵ درجه سلسیوس آزمایش شد. نتایج حاصل از شکل ۲-د نشان می‌دهد که با افزایش دوز جاذب، راندمان حذف افزایش می‌یابد. با توجه



ج. تأثیر زمان تماس و غلظت اولیه بر جذب کادمیوم توسط جاذب  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  (تحت شرایط pH برابر ۵، دوز جاذب ۰/۳ g/L، سرعت همزن ۴۰۰ rpm و دمای ۲۵ °C)



د. تأثیر دوز جاذب  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  بر جذب کادمیوم (تحت شرایط pH برابر ۵، زمان تماس ۳۰ min، غلظت اولیه ۵ mg/L، سرعت همزن ۴۰۰ rpm و دمای ۲۵ °C)



شکل ۳- الف. برازش مدل‌های سینتیکی بر داده‌های حاصل از جذب؛ ب. برازش مدل‌های ایزوترمی بر داده‌های حاصل از جذب

جدول ۲. مقادیر پارامترهای سینتیک و ایزوترمی جذب کادمیوم بر  $Fe_3O_4@SiO_2$

پارامتر								Q <sub>exp</sub>	مدل سینتیکی
شبه درجه دوم				شبه درجه اول					
qe,cal(mg/g)	K <sub>II</sub>	R <sup>2</sup>	RMSE	qe,cal(mg/g)	K <sub>I</sub>	R <sup>2</sup>	RMSE		
۵/۵۵۸	۰/۲۱۱	۰/۹۹۱	۰/۲۸۵	۴/۷۲۸	۰/۱۷۹	۰/۹۷۴	۰/۷۴۶	۵/۱۶۲	
ایزوترم فروندلیچ				ایزوترم لانگمویر					
qm(mg/g)	K <sub>F</sub>	R <sup>2</sup>	RMSE	qm(mg/g)	K <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	RMSE	R <sub>L</sub>	مدل ایزوترمی
۱۰/۱۱۵	۲/۷۷۸	۰/۹۵۷	۱/۳۳۷	۱۶/۹۲۴	۰/۱۶۲	۰/۹۸۴	۰/۹۵۱	۰/۲۳۴-۰/۵۵۱	

### ۳.۵. نتایج ترمودینامیک جذب کادمیوم

در اینجا  $K_C$  بیان‌کننده مقدار ماده جذب شده روی جاذب به مقدار باقی‌مانده آن در محلول (L/g)،  $R$  نشان‌دهنده ثابت جهانی گازها (۸/۳۱۴ J/mol.k) و  $T$  دمای مطلق بر حسب کلون است. مقادیر پارامترهای آنتالپی و آنتروپی ( $\Delta S^\circ$ ) از رسم نمودار  $1/T$  در مقابل  $\ln K_C$  به دست می‌آیند که به ترتیب شیب و عرض از مبدأ معادله خطی نمودار مذکور است.  $\Delta G^\circ$  نیز انرژی آزاد گیبس بر حسب kJ/mol است که با توجه به معادله ۶ محاسبه می‌شود.

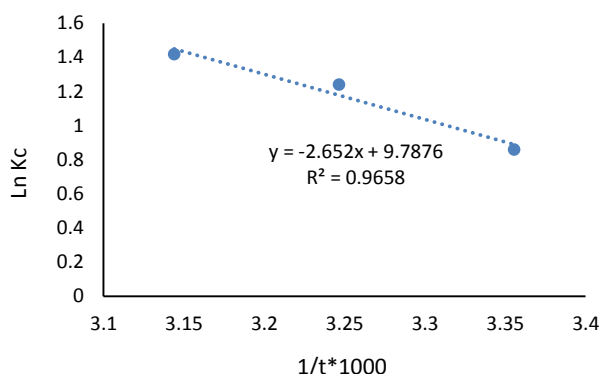
برای بررسی تأثیر دما بر جذب فلز کادمیوم با نانوذرات  $Fe_3O_4@SiO_2$ ، سه دمای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سلسیوس انتخاب و فرایند جذب برای این یون فلزی در شرایط بهینه انجام شد. نتایج نشان داد که مقدار جذب کادمیوم روی جاذب با افزایش دما از ۲۵ به ۴۵ درجه سلسیوس افزایش داشته است. پارامترهای ترمودینامیکی مانند تغییرات آنتالپی<sup>۱۲</sup>، آنتروپی<sup>۱۳</sup> و انرژی آزاد گیبس<sup>۱۴</sup> با استفاده از تغییرات ثابت تعادل با دما تعیین مقدار شد. بدین منظور از معادلات زیر استفاده شد (Liu et al., 2016):

$$\ln K_C = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (4)$$

$$K_C = \frac{q_e}{c_e} \quad (5)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_C \quad (6)$$





شکل ۴. منحنی ترمودینامیک واکنش جذب

جدول ۳. پارامترهای مدل ترمودینامیکی

$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (kJ/mol.K)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	Ln Kc	T(°K)	T(°C)
-۲/۱۲۵	۸۱/۳۳۴	۲۲/۰۴۸	۰/۸۵۸	۲۹۸	۲۵
-۳/۱۷			۱/۲۳۸	۳۰۸	۳۵
-۳/۷۴۳			۱/۴۱۶	۳۱۸	۴۵

به علت حضور یون‌های مثبت هیدروژن ( $H^+$ ) در محلول دارای بار مثبت شده و ایجاد نیروی دافعه‌ای بین یون‌ها مانع از جذب بیشتر کادمیوم در محدوده اسیدی می‌شود (Ren et al., 2012). در این راستا برای ادامه آزمایش‌ها از pH ۵ استفاده شد. در مطالعه Wang و همکاران (۲۰۱۶) بر حذف ترکیبات آلی با جاذب  $Fe_3O_4@SiO_2$  مشاهده شد که بیشترین مقادیر حذف این ترکیبات در pH برابر ۵ اتفاق افتاده است. همچنین در مطالعه Yuang و همکاران (۲۰۱۴) نشان داده شد که یون‌های فلزی سنگین سرب، مس و کادمیوم در pH برابر ۶/۲ می‌توانند به سرعت و با ظرفیت جذب بالا از محیط آبی توسط جاذب مغناطیسی اکسید آهن اصلاح شده حذف شوند. مقدار حداکثر حذف کادمیوم برابر ۹۵ درصد گزارش شده است. در مطالعه حاضر جذب کادمیوم در بازه زمانی ۱۰-۶۰ دقیقه بررسی شده و نشان می‌دهد با افزایش زمان در این بازه درصد جذب به‌عنوان مثال برای غلظت ۵ میلی‌گرم بر لیتر از ۵۸/۶۳ به ۸۳/۱۲ درصد روند صعودی داشته است. طبق بررسی‌های انجام گرفته مشخص شد که سرعت واکنش جذب توسط جاذب

#### ۴. بحث

محاسبه pH نقطه ایزوالکتریک جاذب ( $pH_{ZPC}$ ) امری ضروری در فرایند جذب سطحی به شمار می‌آید. به pH که در آن جاذب دارای بار خنثی است نقطه ایزوالکتریک گفته می‌شود. در این نقطه به علت پایین بودن تعامل الکترواستاتیک بین جاذب و جذب سطحی، میزان جذب آلاینده‌ها کم می‌شود؛ اما در  $pH < pH_{ZPC}$ ، بار جاذب به علت حضور یون‌های هیدروژن ( $H^+$ ) دارای بار مثبت و در  $pH > pH_{ZPC}$  بار جاذب به علت حضور یون‌های فعال هیدروکسید ( $OH^-$ ) منفی می‌شود (Kakavandi et al., 2016). با توجه به شکل ۲- الف مشاهده می‌شود که مقدار  $pH_{ZPC}$  نانوذرات  $Fe_3O_4@SiO_2$  در حدود ۳/۶۲ محاسبه شده است؛ بنابراین طبق مطلب فوق می‌توان بیان کرد که در  $pH > 3/62$  جاذب دارای بار منفی است. در شکل ۱-ب مشاهده می‌شود که راندمان حذف کادمیوم در pH های ۵ به بعد بهتر صورت گرفته و ماکزیمم درصد حذف و ظرفیت جذب آن به ترتیب ۷۲/۸۶ درصد و ۳۳ میلی‌گرم بر گرم است. این اتفاق به دلیل آن است که در pH برابر ۳ جاذب

بین ۰/۲۳۴-۰/۵۵۱ به دست آمده است. هرگاه این پارامتر در محدوده ۰-۱ باشد، نشان‌دهنده جذب مطلوب جذب شونده است که مقادیر فوق این اصل را تأیید می‌کند. از سوی دیگر، در مدل فروندلیچ چنانچه مقدار  $n$  در محدوده ۱-۱۰ باشد نشان‌دهنده جذب مطلوب جذب شونده بر جاذب است. مقدار  $n$  در اینجا ۱/۶۸۲ محاسبه شده است که نشان می‌دهد یون کادمیوم بر جاذب به‌طور مناسب و مطلوب جذب شده است. منحنی‌های تعادلی لانگمویر و فروندلیچ فرایند جذب کادمیوم توسط  $Fe_3O_4@SiO_2$  در شکل ۳-ب نشان داده شده است. طبق شکل همبستگی داده‌های تجربی با مدل‌های مورد مطالعه، می‌توان بیان کرد که داده‌های تجربی به مدل ایزوترم لانگمویر بسیار نزدیک‌تر است. در مطالعه  $Lin$  و همکارانش (۲۰۱۱) با عنوان حذف فلز مس توسط نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با آمین بیان شده است که فرایند جذب مس بر جاذب  $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$  از مدل ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند و مقدار حداکثر ظرفیت جذب لانگمویر برای فلز مس ۱۰/۴۱ میلی‌گرم بر گرم گزارش شده است. در این مطالعه مقدار  $R^2$  و  $k_1$  به ترتیب بزرگ‌تر از ۰/۹۹ و ۰/۰۳۷۶ لیتر بر میلی‌گرم محاسبه شده است. بهرامی و همکارانش (۲۰۱۳) نشان دادند که میزان حداکثر ظرفیت جذب کادمیوم بر نانوذرات مگنتیت اصلاح شده با سدیم دودسیل سولفونات، ۹/۶۰۴ میلی‌گرم بر گرم تعیین شده است. با مقایسه مطالعه  $Lin$  و بهرامی با مطالعه حاضر می‌توان به این موضوع اشاره کرد که مقدار حداکثر ظرفیت جذب و ثابت سرعت واکنش در مطالعه حاضر از دو مطالعه فوق بیشتر است؛ بنابراین نشان می‌دهد که جاذب سنتز شده نسبت به دو مورد فوق از کارایی بهتری برخوردار است. نسبت‌های فرایندهای جذب در تصفیه فاضلاب اهمیت ضروری دارند؛ زیرا آن‌ها اطلاعات ضروری درباره سرعت‌های واکنش و میزان جذب در بازه زمانی مختلف را فراهم می‌کند. مقادیر به دست آمده از پارامترهای سینتیکی مدل سینتیک شبه درجه اول و دوم جذب کادمیوم در

در زمان‌های ابتدایی جذب، روند صعودی داشته است. علت اصلی این امر وجود جایگاه‌های فعال بیشتر در دسترس کادمیوم بر روی سطح جاذب است که با گذشت زمان به افزایش میزان حذف کادمیوم از محلول می‌انجامد؛ اما در ادامه با افزایش زمان، شیب به‌تدریج کند شده و در نهایت مقدار جذب بعد از زمان ۳۰ دقیقه به‌طور تقریبی ثابت و به حالت تعادل رسیده است. ثابت شدن درصد حذف می‌تواند ناشی از پر شدن مکان‌های فعال هیدروکسیل موجود بر سطح جاذب  $Fe_3O_4@SiO_2$  باشد (Araghi et al., 2015). مشابه این نتایج در مطالعه Hiu و همکاران (۲۰۱۳) دیده شد که با افزایش زمان تماس تا ۶۰ دقیقه، میزان حذف یون فلزی مس از محلول افزایش یافته و سپس تا زمان ۲۵۰ دقیقه مقدار آن ثابت گزارش شده است. علت این امر را اشباع شدن سایت‌های فعال در دسترس موجود بر سطح جاذب  $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$  دانست. در بررسی تأثیر دوز جاذب در شکل ۲-د نتایج نشان داد که ظرفیت جذب کادمیوم به شدت وابسته به میزان جاذب است. به طوری که با افزایش میزان جاذب از ۰/۱ به ۰/۷ گرم مقدار درصد حذف از ۵۶/۴۱ به ۸۲/۱۴ درصد افزایش یافته است. مقادیر پارامترهای معادلات ایزوترمی لانگمویر و فروندلیچ فرایند جذب کادمیوم توسط  $Fe_3O_4@SiO_2$  در جدول ۲ نشان داده شده است. بررسی‌ها نشان داد که مقادیر ضریب رگرسیون دو مدل ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ به ترتیب ۰/۹۸۴ و ۰/۹۵۷ تعیین شد که با توجه به آن می‌توان بیان کرد جذب کادمیوم از ایزوترم لانگمویر بهتر تبعیت می‌کند. مدل لانگمویر نشان می‌دهد که محل‌های فعال روی سطح جاذب به‌صورت یکنواخت و همگن توزیع شده است و تداخلی بین مولکول‌های جذب شونده روی جاذب صورت نمی‌گیرد (Sağ et al., 2001). به‌علاوه در جدول نشان داده شده که حداکثر ظرفیت جذب بر مبنای مدل لانگمویر ۱۶/۹۲۴ میلی‌گرم بر گرم و مقدار ثابت سرعت ۰/۱۶۲ تعیین شده است. مقادیر  $R_L$  در مدل لانگمویر نیز

تسهیل می‌کند (Zhang et al., 2013). همچنین این اتفاق ممکن است به دلیل فعال شدن سطح جاذب یا بزرگ شدن اندازه منافذ جاذب در دمای بالا باشد. منفی بودن  $\Delta G^0$  نیز به معنای انجام خود به خودی واکنش جذب کادمیوم توسط جاذب سنتز شده است. محققان مختلفی نتایج مشابه را گزارش کرده‌اند. برای مثال نتایج ترمودینامیکی در مطالعه ای با عنوان جذب یون سرب توسط نانوذرات مغناطیسی نشان داد که مقادیر  $\Delta S^0$  و  $\Delta H^0$  به ترتیب  $73/23$  و  $18/05$  ژول بر مول به دست آمده است. همچنین مقادیر مربوط به  $\Delta G^0$  برای هر سه دمای  $25$ ،  $35$  و  $45$  درجه سلسیوس منفی گزارش کرد که با نتایج به دست آمده در تحقیق حاضر همخوانی دارد (Zhang et al., 2013).

#### ۵. نتیجه‌گیری

در این پژوهش کارایی جاذب سنتز شده  $Fe_3O_4@SiO_2$  در جذب آلایند کادمیوم از محلول‌های آبی بررسی شد. با توجه به روند مطالعه انجام شده مشخص شد که کارایی فرایند حاضر با افزایش pH و زمان تماس افزایش یافته به طوری که به ترتیب در pH برابر ۵ و زمان تماس ۳۰ دقیقه بیشترین مقدار درصد حذف را داشته است. بررسی مدل‌های ایزوترمی حاکی از آن است که این فرایند از مدل ایزوترمی لانگمویر پیروی می‌کند که این امر بیانگر همگن بودن و تک لایه بودن فرایند جذب است. نتایج حاصل از سینتیک جذب نشان می‌دهد که جذب کادمیوم روی جاذب از مدل سینتیک درجه دوم تبعیت می‌کند. به علاوه پارامترهای ترمودینامیکی نشان داد که فرایند جذب خودبه‌خودی و گرماگیر است. در نهایت با توجه به آزمایش‌های انجام گرفته و رسیدن به نتایج مطلوب می‌توان بیان کرد که جاذب سنتز شده به‌عنوان یک جاذب کارآمد در حذف آلایند‌های فلزی از محلول آبی باشد.

جدول ۳ نشان داده شده است. طبق جدول ۳ مشاهده می‌شود که ضریب رگرسیون در مدل سینتیک شبه درجه دوم در مقایسه با سینتیک شبه درجه اول بیشتر بوده است ( $R^2=0/991$ ). به‌علاوه طبق منحنی‌های شکل ۳-الف مقادیر محاسباتی ظرفیت جذب (qe,cal) نسبت به مدل شبه درجه دوم همخوانی بیشتری با ظرفیت جذب حاصل از آزمایش‌های تجربی (qe,cal) دارد. به طوری که مقادیر ظرفیت جذب محاسباتی  $5/558$  میلی‌گرم بر گرم و ظرفیت جذب حاصل از آزمایش‌های تجربی  $5/162$  میلی‌گرم بر گرم محاسبه شده است. در ادامه آزمایش‌ها، داده‌های تجربی با مدل‌های سینتیک تطبیق داده شدند. طبق جدول ملاحظه می‌شود که فرایند جذب کادمیوم توسط جاذب سنتز شده از مدل سینتیک شبه درجه دوم پیروی می‌کند؛ بنابراین مدل سینتیک درجه دوم یکی از عوامل اصلی کنترل‌کننده سرعت جذب کادمیوم هستند. نتایج مطالعات yang و همکاران (۲۰۱۴) پیرامون جذب فلزات از جمله کادمیوم توسط جاذب سنتز شده مغناطیسی نشان داد که فرایند جذب از مدل سینتیک درجه دوم تبعیت می‌کند. نتایج به دست آمده از بررسی تأثیر پارامتر دما بر روند جذب کادمیوم در شکل ۴ و جدول ۳ نشان می‌دهد که مقدار پارامترهای  $\Delta S^0$  و  $\Delta H^0$  به ترتیب  $81/374$  و  $22/048$  به دست آمده است. لذا با توجه به مثبت بودن این پارامترها می‌توان بیان کرد که فرایند جذب یون فلزی کادمیوم توسط نانوذرات سنتز شده اندوترمیک یا گرماگیر بوده است. به‌علاوه در این بررسی مشاهده شد با افزایش دمای محلول از  $25$  به  $45$  درجه سلسیوس، میزان درصد حذف کادمیوم  $72/3$  به  $78/12$  درصد افزایش یافته است. افزایش جذب آلایند‌ها در دمای بالاتر ممکن است به دلیل میل ترکیبی بالای جایگاه‌های جاذب برای یون فلزی باشد. به این صورت که افزایش دما به بالا رفتن انرژی جنبشی و افزایش تعداد برخوردها بین جاذب و جذب شونده‌ها و کاهش ویسکوزیته محلول می‌انجامد و بدین ترتیب پیوستن یون‌های جذب شونده را به جایگاه‌های جذب

3. X-ray Powder Diffraction (XRD)
4. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR)
5. Transmission electron microscopy(TEM)
6. Scanning electron microscope(SEM)
7. Atomic absorption spectroscopy(AAS)
8. Langmuir
9. Freundlich
10. pseudo-first-order
11. pseudo-second-order
12. enthalpie
13. entropy
14. gibbs free energy

### تقدیر و تشکر

این مقاله بخشی از طرح تحقیقاتی مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی ایران در سال ۱۳۹۵ با کد ۲۹۳۹۶ است که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی ایران و ستاد ویژه توسعه فناوری نانو اجرا شده است.

### یادداشت‌ها

1. osteomalacia
2. tetraethyl orthosilicate

### منابع

- Koner S, Pal A, Adak A. 2012. Use of surface modified silica gel factory waste for removal of 2,4-D pesticide from agricultural wastewater: a case study. *International Journal of Environmental Research*.6(4):995-1006.
- Hoefler SF, Trimmel G, Rath T. 2017. Progress on lead-free metal halide perovskites for photovoltaic applications :a review. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*. 1-32.
- Davis T, Volesky B ,Vieira R.2000. Sargassum seaweed as biosorbent for heavy metals.*Water research*. 34(17):4270-8.
- Sharma RK, Agrawal M. 2005. Biological effects of heavy metals: an overview. *Journal of environmental Biology*. 26(2):301-13.
- Greenberg MI. 2003. Occupational, industrial, and environmental toxicology:Elsevier Health Sciences.
- Rajai G, Poorkhbaz A, Hsarymotla Q. 2012. Heavy metals health risk assessment of groundwater resources Aliabad katol Plain. *Journal of North Khorasan University of Medical Sciences*. 4(9):155-62.
- Perfus-Barbeoch L, Leonhardt N, Vavasseur A, Forestier C. 2002. Heavy metal toxicity: cadmium permeates through calcium channels and disturbs the plant water status. *The Plant Journal*. 32(4):539-48.
- Rajeswari TR, Sailaja N. 2014. Impact of heavy metals on environmental pollution. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences*. 3:175-81.
- Organization WHO. 2011. Guidelines for drinking-water quality: Geneva: world health organization.
- Drinking water Physical and chemical specifications, Institute of Standards and Industrial Research of Iran, ISIRI, 1053, 5th.revision.
- Brbooti MM, AbiD BA, Al-Shuwaiki NM. 2011. Removal of heavy metals using chemicals precipitation. *Journal of Engineering Technology*. 29(3):595-612.
- Padaki M, Murali RS, Abdullah M, Misdan N, Moslehyani A, Kassim M, et al. 2015. Membrane technology enhancement in oil–water separation. A review. *Desalination*. 357:19.
- Qdais HA., 2004. Moussa H. Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes: a comparative study. *Desalination*. 164(2):105-10.
- Hargreaves AJ, Vale P, Whelan J, Alibardi L, Constantino C, Dotro G, et al. 2018. Impacts of coagulation-flocculation treatment on the size distribution and bioavailability of trace metals (Cu, Pb, Ni, Zn) in municipal wastewater. *Water Research*.128:120-8.
- Ramya SS, Mahadevan C. 2014. Preparation and structural, optical, magnetic, and electrical characterization of Mn<sup>2+</sup>/Co<sup>2+</sup>/Cu<sup>2+</sup> doped hematite nanocrystals. *Journal of Solid State Chemistry*. 211:37-50.
- Wu W, He Q, Jiang C. 2000. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies. *Nanoscale research letters*. 3(11):397.

- Mdoe J. 2017. direct synthesis of SH/NH<sub>2</sub> bifunctionalized mesoporous silica using cardanol as a template. Clean water for today and tomorrow.
- Karimi Takanlu L, Farzadkia M, Mahvi AH, Esrafiy A, Golshan M. 2014. Optimization of adsorption process of Cadmium ions from synthetic wastewater using synthesized iron magnetic nanoparticles (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Iranian Journal of Health and Environment. 7(2):84-171.
- P. Wang, X. Wang, S. Yu, Y. Zou, J. Wang, Z. Chen, N.S. Alharbi, A. Alsaedi, T. Hayat, Y. Chen, X. Wang. 2016. Silica coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanospheres for high removal of organic pollutants from wastewater, Chemical Engineering Journal. 306: 280-288.
- M Emadi, E Shams. 2012. MK Amini. Removal of Zinc from aqueous solutions by magnetite silica Core-Shell nanoparticles. Journal of Chemistry.
- M. Mihaylov, K. Hadjiivanov. 2002. FTIR Study of CO and NO Adsorption and Coadsorption on Ni-ZSM-5 and Ni/SiO<sub>2</sub>, Langmuir 18 ,4376-4383.
- Kakavandi B, Jonidi Jafari A, Rezaei Kalantary R, Nasseri S, Esrafil A, Gholizadeh A, et al. 2016. Simultaneous adsorption of lead and aniline onto magnetically recoverable carbon: Optimization, modeling and mechanism. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 91(12):3000-10.
- Kheshti Z, Hassanajili S. 2017. Novel Multifunctional Mesoporous Microsphere with High Surface Area for Removal of Zinc Ion from Aqueous Solution :Preparation and Characterization. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. 1-14.
- Babaei AA, Ahmadi K, Kazeminezhad I, Alavi SN, Takdastan A. 2016. Synthesis and Application of Magnetic Hydroxyapatite for Removal of Tetracycline from Aqueous Solutions. Journal of Mazandaran University of Medical Sciences. 26(136):146-59 [in Farsi].
- Y. Zhao, J. Li, L. Zhao, S. Zhang, Y. Huang, X. Wu, X. Wang. 2014. Synthesis of amidoxime-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> core-shell magnetic microspheres for highly efficient sorption of U(VI), Chem. Eng. J. 275-283.
- S. Das, A.K. Pandey, A.A. Athawale, V.K. 2009. Manchanda, Exchanges of Uranium(VI) Species in Amidoxime-Functionalized Sorbents, The Journal of Physical Chemistry. 6328-6335.
- Wang J, Zheng S, Shao Y, Liu J, Xu Z, Zhu D. 2010. Amino-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal. Journal of Colloid and Interface Science. 349(1):293-9.
- S.H. Wu, C.Y. Mou, H.P. Lin. 2013. Synthesis of mesoporous silica nanoparticles. Chem. Soc. Rev., 42:3862-3875.
- Liu W, Yang Q, Yang Z, Wang W. 2016. Adsorption of 2,4-D on magnetic graphene and mechanism study .Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 509:367-75.
- Ren J, Bopape MF, Setshedi K, Kitinya JO, Onyango MS. 2012. Sorption of Pb (II) and Cu (II) by low-cost magnetic eggshells-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> powder. Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly. 18(2): 221-31.
- Yuan Q, Chi Y, Yu N, Zhao Y, Yan W, Li X, et al. 2014. Amino-functionalized magnetic mesoporous microspheres with good adsorption properties. Materials Research Bulletin. 49:279-84.
- Araghi SH, Entezari MH, Chamsaz M. 2015. Modification of mesoporous silica magnetite nanoparticles by 3-aminopropyltriethoxysilane for the removal of Cr(VI) from aqueous solution. Microporous and Mesoporous Materials. 218:101-11.
- Hui L, Xiao D-I, Hua H, Rui L, Zuo P-I. 2013. Adsorption behavior and adsorption mechanism of Cu (II) ions on amino-functionalized magnetic nanoparticles. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 23(9):2657-65.
- Sağ Y, Aktay Y. 2001. Application of equilibrium and mass transfer models to dynamic removal of Cr (VI) ions by chitin in packed column reactor. Process Biochemistry. 36(12):1187-97.
- Lin Y, Chen H, Lin K, Chen B, Chiou C. 2011. Application of magnetic particles modified with amino groups to adsorb copper ions in aqueous solution. Journal of environmental sciences. 23(1):44-50.
- Bahrami M, Brumand-Nasab S, Kashkooli H-A, Farrokhian Firouzi A, Babaei A-A. 2013. Cadmium removal from aqueous solutions using modified magnetite nanoparticles. Iranian Journal of Health and Environment. 6(2):221-32.
- Zhang J, Zhai S, Li S, Xiao Z, Song Y, An Q, et al. 2013. Pb (II) removal of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> core-shell nanomaterials prepared via a controllable sol-gel process. Chemical Engineering Journal. 215:461-71