

Cadmium Adsorption by Activated Carbon Granules Coated with Iron Nanoparticles from Aqueous Solution: Kinetics, Isotherms and Adsorption Mechanism Studies

Mohammad Reza Samarghandi¹,
Salah Azizi²

¹ Associate Professor, Department of Environmental Health, Health Sciences Research Center, Faculty of Health, Hamadan University of Medical Sciences and Health Services, Hamedan, Iran

² MSc in Environmental Health Engineering, Student Research Center, Hamadan University of Medical Sciences, Hamedan, Iran

(Received Jul 23, 2014 ; Accepted November 22, 2014)

Abstract

Background and purpose: Cadmium (Cd) is a toxic heavy metal that pollutes the environment via industrial, domestic and agricultural effluents. Its accumulation in aquatic ecosystem could have adverse effects on human health so, its removal from aquatic environment is of great importance. The aim of this study was to evaluate the performance of activated carbon coated iron nanoparticles for the removal of cadmium from aqueous solution. Moreover, kinetic and isotherm models were used to fit experimental data.

Materials and methods: This fundamental and applied study was performed in laboratory. Adsorbent characterization was determined using X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM), and FTIR. Factors affecting the adsorption process such as concentrations of cadmium, pH, time and adsorbent dose in removal of cadmium from aqueous solution were selected and evaluated. The experimental data were evaluated by various isotherm and kinetic models. Data analysis was performed using SPSS V.16.

Results: Results of XRD and SEM showed that nanoparticles diameter were 20 nm that was well coated on to activated carbon. With increase in pH, time, concentration, and decreasing of Cd concentration, the rate of cadmium adsorption increased. The highest adsorption rate (approximately 90%) was obtained at pH 9. The results of cadmium adsorption were found to fit well with Freundlich isotherm model ($R^2 > 0.94$). Adsorption followed second-order kinetics. FTIR analysis revealed that O-H, C-O-H and amine groups played an important role in sorption of cadmium.

Conclusion: According to the results, coated nanoparticles could be used to increase the adsorption efficiency of cadmium and as an effective method in removing of cadmium.

Keywords: Iron Oxide nano particles, adsorption, activated carbon, cadmium

جذب کادمیوم با استفاده از گرانیولهای کربن فعال پوشیده شده با نانو ذرات اکسید آهن در محلول های آبی و بررسی ایزوترم ها، سینتیک و مکانیسم جذب

محمد رضا سمرقندی^۱

صلاح عزیزی^۲

چکیده

سابقه و هدف: کادمیومیکی از فلزات سنگین سمی استو از طریق پساب های صنعتی، خانگی و کشاورزی وارد محیط زیست می شود. با توجه به بالا بودن سطح سمیت کادمیوم و تمایل آن به تجمع در بافت زنده، حذف آن از آب دارای اهمیت زیادی است. هدف از انجام این پژوهش بررسی کارایی کربن فعال پوشیده شده با نانو ذرات اکسید آهن در حذف کادمیوم و مطالعه سینتیک، ایزوترم و مکانیسم جذب می باشد.

مواد و روش ها: مطالعه حاضر از نوع بنیادی- کاربردی بوده است که به صورت آزمایشگاهی انجام شد. برای تعیین خصوصیات جاذب از XRD و SEM و برای بررسی گروه های عملکردی بر روی جاذب از FTIR استفاده شد. فاکتورهای مختلف از قبیل pH، غلظت کادمیوم، زمان تماس و دوز جاذب در حذف کادمیوم بررسی شد. ایزوترم های جذب لانگمویر، فروندلیخ، دوبنین- رادشکوویچ، تمکین و همچنین سینتیک جذب درجه اول و شبه درجه دوم برای توصیف داده های جذب استفاده شدند.

یافته ها: براساس نتایج XRD و SEM مشخص شد که قطر نانوذرات اکسید آهن ۲۰ نانومتر می باشد که به خوبی بر روی کربن فعال پوشش داده شد. با افزایش pH، زمان، غلظت جاذب و کاهش غلظت کادمیوم میزان جذب کادمیوم افزایش پیدا می کند. بیش ترین میزان جذب در pH=۹ (حدود ۹۰ درصد) حاصل شد. داده های ایزوترم جذب از ایزوترم فروندلیخ و سینتیک جذب از مدل شبه درجه دوم پیروی می کند. آنالیز طیف FTIR نشان داد که گروه های عاملی OH، آمین و کربوکسیل نقش مهمی در جذب کادمیوم دارند.

استنتاج: با توجه به نتایج به دست آمده می توان از پوشش نانو ذرات برای افزایش راندمان جذب کادمیوم استفاده کرد و آن را به عنوان روش موثر در حذف کادمیوم به کار برد.

واژه های کلیدی: نانو ذرات اکسید آهن، جذب، کربن فعال، کادمیوم

مقدمه

فلزات سنگین یکی از آلاینده های پایدار غیر قابل تجزیه بیولوژیکی است که می تواند در محیط زیست به آب و خاک وارد شود و از آن جا جذب گیاه شود و بدین ترتیب وارد زنجیره غذایی شود بنابراین برای هر

E mail: Salah.Azizi9@Yahoo.Com

مؤلف مسئول: صلاح عزیزی- همدان: خیابان شهید فهمیده، دانشگاه علوم پزشکی همدان، دانشکده بهداشت

۱. دانشیار، گروه بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۵/۱ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۳/۵/۲۸ تاریخ تصویب: ۱۳۹۳/۹/۱

کدام از فلزات سنگین حدی تعیین شده است که بالاتر از آن می تواند سمی و خطرناک باشد. بنابراین غلظت این آلاینده ها بایستی تا سطح استانداردهای وضع شده کاهش یابد. کادمیوم یک فلز سنگین است که سمیت آن ۲ تا ۲۰ برابر دیگر فلزات سنگین است (۲۰۱). کادمیوم یکی از فلزات سنگین سمی دارای اهمیت شغلی و محیطی می باشد که از راه سوختن سوخت های فسیلی، تولید فلزات، کاربرد کود های فسفاته، آبکاری و ساخت باتری ها و رنگ ها به صورت کلراید، سولفید، کربنات، اکسید و غیره آزاد می شود. اخیراً^۲ به دلیل استفاده زیاد از کادمیوم، وجود آن در منابع آب به یک مشکل بهداشتی تبدیل شده است (۳).

روش های معمول برای حذف فلزات سنگین از پساب ها شامل رسوب دهی شیمیایی به صورت هیدروکسید و یا سولفید و تعویض یونی می باشد (۵،۴). فرآیندهای رسوب دهی از جمله فرآیندهای متداول برای حذف فلزات سنگین می باشند که این فرآیندها دارای محدودیتهایی هستند برای مثال حداکثر حذف فلزات با این روش محدود می باشد و هم چنین pH بهینه برای حذف فلزات مختلف ممکن است بسیار متفاوت باشد. حتی در حالتی که حذف موفقیت آمیزی از فلزات با این روش حاصل شود، به دلیل اضافه کردن مواد شیمیایی (به عنوان کواگولانت) و هم چنین مدیریت لجن تولیدی، روش رسوب دهی شیمیایی هزینه بر خواهد بود (۶). هم چنین روش های غشای یمانند اسمز معکوس، الکترو دیالیز و ترافیلتراسیون به علت قیمت بالا، فرایندهای پیچیده و بازده پایین برای حذف کادمیوم از محیط های آبی مناسب نیستند. جذب سطحی به عنوان یک روش موثر برای حذف فلزات سنگین از آب و خاک توسعه یافته می باشد. یک روش برای حذف کادمیوم می تواند استفاده از جاذب کربن فعال و یا اکسید های فلزی هم چون اکسید آهن باشد. با وجود این که استفاده از کربن فعال جهت حذف کادمیوم می تواند مشکلات لجن تولیدی و جداسازی آن را حل

کند، ظرفیت جذب پایینی جهت جذب کادمیوم دارد (۷). اکسید آهن نسبت به کربن فعال پتانسیل و ظرفیت جذب بیش تری برای جذب فلزات سنگین مانند کادمیوم دارد (۸-۱۱). بنابراین با استفاده از اکسید های فلزی مثل اکسید آهن می توان مکان های جذب را افزایش داد. اکسید های فلزی به طور قابل توجهی برای جذب فلزات سنگین مورد توجه قرار گرفته اند. با وجود این در صورت استفاده از اکسید آهن، جداسازی جامدات و لجن تولیدی بعد از فرآیند جذب به دلیل این که اکسید های فلزی معمولاً در حالت کلوئیدی هستند، مشکل خواهد بود (۱۲). برای حل این مشکل نانو ذرات اکسید آهن بر روی گرانول های کربن فعال پوشش داده شدند که در این صورت می توان بعد از فرآیند جذب دوباره فلزات سنگین را باز جذب کرد و از جاذب جداسازی کرد. ذرات نانومتری اکسید آهن پوشیده شده با کربن فعال را می توان جهت حذف آلاینده های آلی موجود در پساب های صنعتی و فاضلاب های شهری به کار برد (۱۳). بدین صورت که طپیک فرآیند با فناوری بالا نانو ذرات اکسید آهن را بر روی کربن فعال پوشش می دهند و نیز با اعمال تغییراتی استفاده از نانو ذرات آهن به عنوان یک تکنولوژی جدید، به طور موفقیت آمیزی یون های مختلف فلزی را از محلول های آبی می زداید (۱۴). هدف از انجام این پژوهش بررسی کارایی کربن فعال پوشیده شده با نانو ذرات آهن در حذف کادمیوم از محلول های آبی و مطالعه سینتیک، ایزوترم و مکانیسم جذب کادمیوم با استفاده از کربن فعال پوشش داده شده با نانوذرات اکسید آهن بوده است.

مواد و روش ها

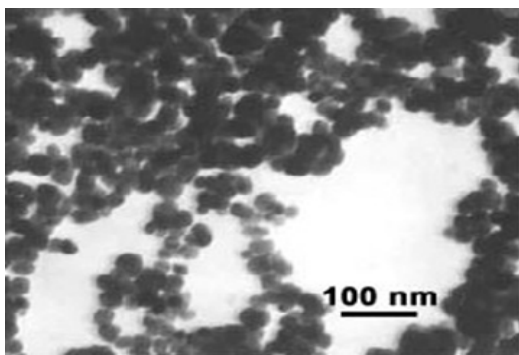
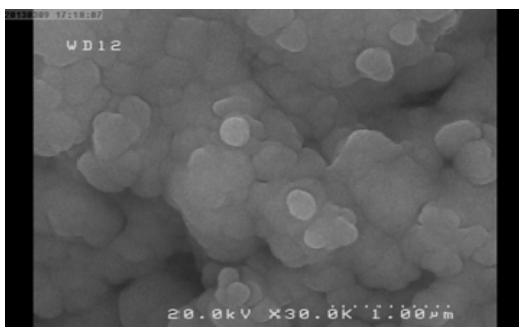
مطالعه حاضر از نوع بنیادی-کاربردی بوده است که به صورت آزمایشگاهی انجام شد.

پوشش نانوذرات آهن بر روی گرانول ها: مقدار ۵ گرم از کربن فعال به ۱۰ میلی لیتر محلول حاوی مقداری

دقیقه با دور ۴۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شدند. اندازه گیری مقدار کادمیوم با استفاده از دستگاه جذب اتمی مدل Varian SpectraAA 220 (ساخت کشور استرالیا) انجام گرفت. تاثیر عوامل مختلف اثر مانند مقدار جاذب، غلظت کادمیوم در نمونه، pH و تاثیر زمان ماند به تفکیک و همچنین اثرات متقابل آن ها از طریق آنالیز واریانس یک طرفه در سطح معنی داری ۵ درصد بررسی شدند. برای آنالیز داده ها از نرم افزار SPSS.16 استفاده شد.

یافته ها

مشخصات نانو ذره اکسید آهن: برای مشخص کردن فازهای کریستالی نانو ذرات و اندازه گیری خصوصیات ساختاری آن ها از الگوی پراش XRD استفاده شده است. تصویر شماره ۱ الف تصویر TEM نانو ذرات اکسید آهن مورد استفاده در این تحقیق و SEM نانوذرات پوشش داده شده بر روی کربن فعال را نشان می دهد. تصویر شماره ۱ ب تصویر XRD نانوذره اکسید آهن را نشان می دهد.



تصویر شماره ۱ الف: تصویر نانو ذرات اکسید آهن مورد استفاده در این تحقیق: (a) SEM و (b) TEM

از نانوذرات آهن با نسبت ۱/۷۵، ۳/۵ و ۵/۲۵ (درصد وزن به حجم) اضافه شدند. با استفاده از یک هم زن به مدت یک ساعت هم زده شدند (برای اختلاط نمونه ها از اختلاط هنده مدل Hana-Hi 190 با دور میانگین ۱۵۰ دور در دقیقه و مگنت مغناطیسی ۲۵ میلیمتری استفاده شد) و در نهایت در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس به مدت ۲۰ ساعت فرآیند خشک شدن انجام شد. شست و شو با استفاده از آب مقطر تا زمانی که pH آب خروجی به حدود ۷ تا ۸ برسد، انجام شد. باقی مانده جامد در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت خشک شد و برای استفاده در مراحل بعدی ذخیره شد (۱۵).

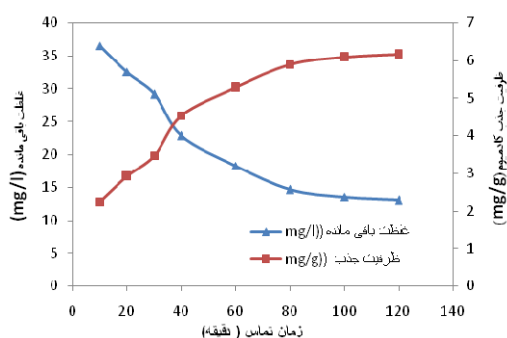
آماده سازی محلول ها: محلول مادر کادمیوم با استفاده از آب دیونیزه با $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ در غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر آماده شد. محلول کادمیوم با غلظت های مختلف از محلول مادر، آماده شد. به منظور جلوگیری از ترسیب فلز، چند قطره اسید نیتریک به محلول اضافه شد. pH اولیه محلول های سنتتیک با استفاده از هیدروکسید سدیم و اسید هیدروکلریک و به وسیله یک pH متر مدل SUNTEX SP-701 ساخت کشور تایوان در مقادیر دلخواه تنظیم شد. برای کنترل pH در حین انجام فرآیند ها از بافر استات سدیم ۰/۰۵ مولار استفاده شد.

انجام آزمایش های تعیین اثر پارامترها بر راندمان جذب کادمیوم: در این مرحله با استفاده از کربن فعال که با انواع مختلفی از مقادیر نانو ذرات تثبیت شده بودند، فرآیند جذب کادمیوم در غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر و pH برابر با ۷ در مدت زمان ۲ ساعت انجام شد. ظرفیت جذب هر یک از انواع کربن فعال پوشش داده شده با نانوذرات تعیین شد و موردی که بیش ترین ظرفیت جذب را داشت، برای انجام مطالعات بعدی یعنی اثر پارامترهای مختلف مورد استفاده قرار گرفت. آزمایش بررسی اثر پارامترهای زمان تماس، pH، غلظت کادمیوم، دوز گرانول پوشش داده شده بر روی جذب کادمیوم انجام شد. نمونه ها داخل دستگاه سانتریفیوژ به مدت ۲۰

پیک‌های 1658cm^{-1} و 1535cm^{-1} بیانگر پیوند کششی C-C موجود در کربن فعال، پیک 1384cm^{-1} نشان دهنده پیوند C-CH₃ می‌باشد. هم‌چنین پیک نسبتاً پهن در ناحیه 1040cm^{-1} می‌تواند مربوط به نانوذرات آهن و پیوند کششی C-O باشد و پیک در ناحیه 585cm^{-1} ناشی از پیوند C-O-H است. تغییرات ایجاد شده در جابجایی پیک‌های مذکور در طیف بعد از جذب کادمیوم بر روی کربن فعال پوشش داده شده بیانگر جذب کادمیوم بر روی جاذب مورد استفاده می‌باشد.

تاثیر تغییرات زمان ماند بر کارایی جذب کادمیوم

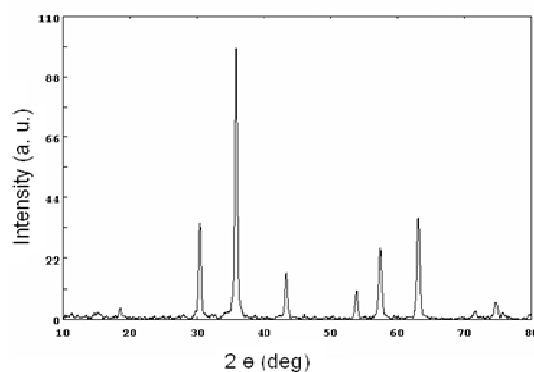
نتایج تاثیر زمان ماند بر جذب کادمیوم در تصویر شماره ۳ نشان داده شده است. نتایج این مطالعه نشان داد که با افزایش زمان ماند جذب کادمیوم بیش‌تر می‌شود و بعد از ۱۲۰ دقیقه فرآیند جذب به تعادل می‌رسد که بعد از این زمان افزایشی در مقدار جذب کادمیوم مشاهده نگردید.



تصویر شماره ۳: ظرفیت جذب و مقدار غلظت باقی مانده کادمیوم در زمان تماس مختلف گرانول کربن فعال پوشش داده شده ($pH = 7$)، غلظت کادمیوم ۵۰ میلی گرم در لیتر و دوز گرانول ۶ گرم در لیتر)

تاثیر تغییرات pH بر کارایی جذب کادمیوم

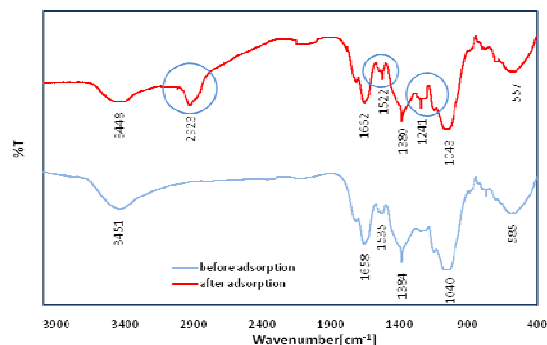
نتایج تاثیر تغییرات pH بر کارایی جذب کادمیوم (تصویر شماره ۴) نشان می‌دهد که pH یک پارامتر بسیار مهم در تغییر راندمان جذب کادمیوم می‌باشد. بر اساس نتایج حاصل از این تحقیق راندمان جذب کادمیوم با افزایش pH افزایش می‌یابد به طوری که بیش‌ترین میزان



تصویر شماره ۱ ب: تصویر XRD نانو ذره اکسید آهن مورد استفاده در این تحقیق

جدول شماره ۱: مشخصات کلی نانو ذرات و کربن فعال مورد استفاده

نانوذرات اکسید آهن ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)		کربن فعال دانه ای (GAC)	
پارامترها	مقادیر	پارامترها	مقادیر
قطر ذرات (nm)	۲۰	اندازه موثر mm	۰/۶-۰/۹
سطح ویژه (m^2/g)	۴۰-۸۰	مساحت سطحی کل m^2/g	۱۰۰۰
شکل ذرات	کروی	دانسیته g/ml	۰/۴۲
رنگ	قرمز قهوه ای	ضریب بکتراختی	$\geq 1/9$
درصد خلوص (%)	$>99/5$	عدد ملایس	۳۳۱

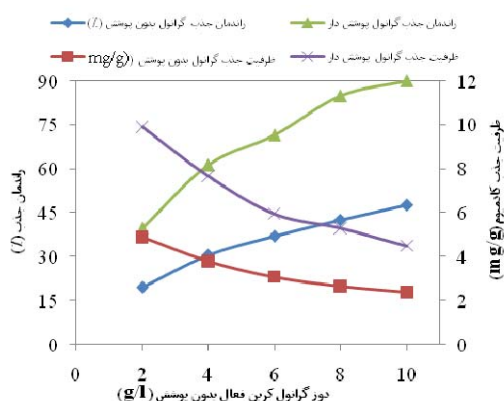


تصویر شماره ۲: آزمون FTIR از کربن فعال پوشش داده شده با نانوذرات اکسید آهن قبل و بعد از جذب کادمیوم

آزمایش FTIR اسپکتروسکوپی در محدوده 4000cm^{-1} - 400cm^{-1} برای تشخیص گروه‌های فعال سطحی بر روی کربن فعال پوشش داده شده با نانوذرات اکسید آهن قبل و بعد از جذب کادمیوم استفاده شد. نتایج طیف نگاری به دست آمده برای جاذب مورد استفاده در این مطالعه در تصویر شماره ۲ ارائه شده است. در طیف قبل از جذب کادمیوم، باند جذبی پهن 3451cm^{-1} نشان‌دهنده روی هم قرار گیری پیک‌های مربوط به گروه‌های هیدروکسیل و آمین‌ها (N-H) می‌باشد.

نتایج دوز جاذب گرانول کربن فعال بدون پوشش و پوشش دار بر کارایی جذب کادمیوم

نتایج نشان داد که با افزایش غلظت جاذب میزان جذب کادمیوم افزایش پیدا می کند (تصویر شماره ۶). هم چنین مشخص گردید که با افزایش غلظت جاذب گرانول کربن فعال از ۲ گرم بر لیتر به غلظت ۱۰ گرم بر لیتر در زمان ماند ۱۲۰ دقیقه راندمان جذب کادمیوم از حدود ۳۹/۶۴ درصد به ۸۹/۸۸ درصد افزایش یافته است. همچنین مشخص گردید که گرانول کربن فعال پوشش داده شده با نانوذرات اکسید آهن کارایی بیش تری نسبت به گرانول کربن فعال بدون پوشش دارد.

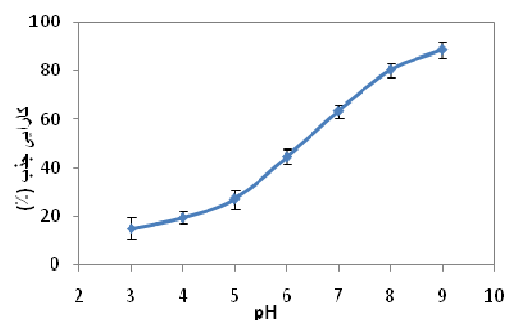


تصویر شماره ۶: مقایسه راندمان جذب کادمیوم توسط گرانول کربن فعال بدون پوشش و پوشش دار در دوزهای مختلف جاذب (pH = ۷، غلظت کادمیوم ۵۰ میلی گرم در لیتر و زمان ماند ۱۲۰ دقیقه)

بررسی ایزوترم و سینتیک جذب کادمیوم

جهت بررسی ایزوترم جذب در این مطالعه از جاذب گرانول کربن فعال پوشش داده شده با نانوذرات اکسید آهن در ۵ دوز متفاوت جاذب و با شرایط ثابت در تماس با یک غلظت ثابت از کادمیوم آزمایش ها انجام شد. نتایج بررسی ایزوترم های جذب در جدول شماره ۲ نشان داده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده مشخص گردید که جذب کادمیوم با استفاده از گرانول کربن فعال پوشش داده شده با نانوذرات اکسید آهن از مدل ایزوترم فروندلیخ تبعیت می کند ($R^2 = 0.94$). هر چند نمی توان ضریب همبستگی دیگر مدل های

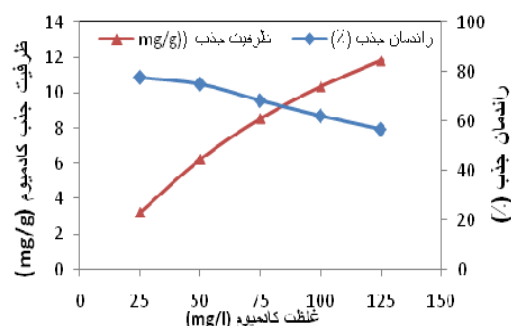
جذب کادمیوم در pH برابر ۹ حاصل شد. نتایج آنالیز آماری آنالیز واریانس یک طرفه نشان داد که اثر pH روی فرایند جذب کادمیوم معنی دار می باشد ($p < 0.001$).



تصویر شماره ۴: تاثیر pH محلول بر راندمان جذب کادمیوم توسط گرانول کربن فعال پوشش داده شده با نانوذرات اکسید آهن (غلظت کادمیوم ۵۰ میلی گرم در لیتر، دوز گرانول کربن فعال پوشش داده شده ۶ گرم در لیتر و زمان ماند ۱۲۰ دقیقه)

تاثیر تغییرات غلظت اولیه کادمیوم بر فرآیند جذب

نتایج اثر تغییرات غلظت اولیه کادمیوم بر فرآیند جذب در تصویر شماره ۵ نشان داده شده است. بر اساس نتایج حاصله مشخص شد که با افزایش غلظت کادمیوم راندمان جذب آن کاهش ولی ظرفیت جذب به ازای واحد جرم جاذب افزایش می یابد. راندمان جذب برای غلظت ۲۵ و ۱۲۵ میلی گرم در لیتر به ترتیب برابر ۷۷/۵۲ و ۵۶/۶۳ درصد و ظرفیت جذب به ترتیب ۳/۲ و ۱۱/۸ میلی گرم بر گرم بود.



تصویر شماره ۵: تاثیر غلظت کادمیوم بر راندمان جذب آن توسط گرانول کربن فعال پوشش داده شده با نانوذرات اکسید آهن (pH = ۷، دوز گرانول کربن فعال پوشش داده شده ۶ گرم در لیتر و زمان ماند ۱۲۰ دقیقه)

ایزوترم را نادیده گرفت و می‌توان با این مدل‌ها هم مکانیسم‌ها و نوع فرآیند جذب را تشریح کرد. برای بررسی سینتیک جذب از دو مدل درجه اول و شبه درجه دوم استفاده شد که نتایج آن در جدول شماره ۳ ارائه شده است. نتایج سینتیک جذب نشان داد که فرآیند جذب تطابق بیش‌تری با مدل شبه درجه دوم دارد. هم‌چنین مشخص شد که ثابت مدل سینتیک شبه درجه دوم ($K_{2,ad}$) با افزایش غلظت افزایش می‌یابد.

بحث

مشخصات نانوذرات: مشخصات کلی نانو ذرات و کربن فعال در جدول شماره ۱ نشان داده شده است. الگوی XRD نانوذرات اکسید آهن در تصویر شماره ۱ ب مشخص شده است. الگوی پراش تابش x نانوذرات پیکی تیز با شدت بالا در زوایای بالا ($2\theta = 30^\circ$) را نشان داد. به جز این چند پیک ضعیف دیگر با شدت کم‌تر در زوایای بالاتری ($2\theta = 55^\circ - 65^\circ$) وجود دارد. در بررسی مشخصات نانو ذرات مورد استفاده در این مطالعه پیک‌های حاصل از پراش اشعه ایکس در

آزمون XRD بیانگر ساختار شش وجهی نانو ذرات $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ بوده است. در مطالعه حاضر به منظور بررسی ناخالصی‌های موجود بر روی بلورهای نانو ذرات اکسید آهن، آنالیز عنصری با استفاده از طیف سنجی تفرقه انرژی اشعه ایکس انجام شد که نتایج حاصل از این آنالیز نشان داد ناخالصی‌هایی چون کلسیم (70 ppm)، کبالت ($40/2\text{ }\mu\text{g/g}$)، نیکل ($21/5\text{ }\mu\text{g/g}$) و استرنسیم ($46/3\text{ }\mu\text{g/g}$) در مقادیر بسیار اندک وجود دارد.

نتایج حاصل از آزمون FTIR نشان داد که تغییراتی در پیک‌های مربوط به گروه‌های عاملی بر روی جاذب مورد استفاده قبل و بعد از جذب کادمیوم ایجاد شده است. پیک در محدوده $3300\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ که یک پیک پهن می‌باشد بعد از جذب کادمیوم تغییراتی در آن ایجاد و کوتاه تر شده است. هم‌چنین پیک دیگری در نزدیک آن در 2923 cm^{-1} ایجاد شده است که نشان‌دهنده تشکیل باند H-O و آمینی (N-H) می‌باشد که هر دو در جذب کادمیوم بر سطح جاذب شرکت می‌کنند. هم‌چنان‌که بر اساس تصویر شماره ۲ آزمایش FTIR قبل و بعد از جذب کادمیوم نشان می‌دهد که پیک در 3451 cm^{-1}

جدول شماره ۲: معادلات استفاده شده و پارامترهای مدل‌های ایزوترم جذب

مدل‌های ایزوترم	فرمول	پارامترها	R^2
لانگموئر (16) (Langmuir)	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m b} \left(\frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_m}$	$b = 0.145$ $q_m (\text{mg/g}) = 10.27$	$R^2 = 0.894$
فروندلیخ (17) (Freundlich)	$\log q_e = \log k + \frac{1}{n} \log C_e$	$k_F = 6.1$ $n = 2.36$	$R^2 = 0.944$
دوبینین-رادشکوویچ (18) (D-R)	$\ln q_e = \ln x_m - K_{DR} E^2$ $MFE = \frac{1}{\sqrt{-2K_{DR}}}$	$X_m (\text{mg/g}) = 8.84$ $MFE (\text{kJ/mol}) = 5$	$R^2 = 0.854$
تمکین (18) (Temkin)	$q_e = B \ln A + B \ln C_e$	$B = 2.85$ $A (\text{L/g}) = 0.82$	$R^2 = 0.895$

جدول شماره ۳: نتایج حاصل از بررسی مدل‌های سینتیک جذب در غلظت‌های مختلف کادمیوم

مدل سینتیک درجه اول (Lagergren) (۱)			مدل سینتیک شبه درجه دوم (۲)			$C_0 (\text{mg/l})$
$K_{1,ad} (\text{min}^{-1})$	$q_{eq,cal} (\text{mg/g})$	R^2	$K_{2,ad} (\text{g}/(\text{mg min}))$	$q_{eq,cal} (\text{mg/g})$	R^2	
0.03	5.86	0.976	0.004	7.88	0.989	50
0.026	7.77	0.998	0.0024	11.35	0.995	75
0.032	9.62	0.984	0.0028	12.95	0.996	100

$$(1): \lg(q_{eq} - q) = \lg q_{eq} - \frac{k_{1,ad} t}{2.303}$$

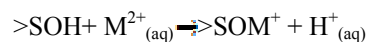
$$(2): \frac{t}{q} = \frac{1}{k_{2,ad} q_{eq}^2} + \frac{t}{q_{eq}}$$

(نشان دهنده حضور گروه های عاملی آمینی) به 2923cm^{-1} تغییر پیدا کرده است. یک پیک در 1535cm^{-1} بعد از جذب کادمیوم به 1522 تغییر پیدا کرده است و هم چنین در عمق پیک تغییراتی ایجاد شده و طول آن بیش تر شده که می تواند ناشی از پیوند بین کادمیوم و گروه های عاملی بر سطح جاذب باشد. پیک جدید در 1241cm^{-1} ایجاد شده که می تواند مربوط به تغییر شکل پیوند C-CH_3 و شکل گیری پیوند کششی یگانه C-O ناشی از اتصال کادمیوم باشد. هم چنین در این محدوده باند C-O-H (کربو کسلیک اسید) هم محتمل است. در مطالعاتی که در این زمینه انجام شده طیف FTIR مشابهی را گزارش کردند (۲۱،۲۰). نتایج آنالیز طیف FTIR نشان داد که گروه های عاملی OH، آمین و کربو کسلیک نقش بسیار مهمی در جذب کادمیوم دارند.

تاثیر زمان ماند بر کارایی جذب کادمیوم: نتایج این مطالعه نشان داد که با افزایش زمان ماند جذب کادمیوم بیش تر می باشد ولی فرآیند جذب روند کاهشی پیدا می کند. آنالیز آزمون آماری واریانس یکطرفه نشان می دهد که بین زمان ماند و کارایی حذف کادمیوم اختلاف آماری معنی داری وجود دارد ($p < 0.01$). همان طور که در تصویر شماره ۳ دیده می شود حدود ۴۲ درصد جذب در ۳۰ دقیقه اول فرآیند رخ می دهد و پس از گذشت زمان تماس از سرعت فرآیند جذب کادمیوم کاسته می شود که این امر به علت اشباع شدن سایت های جذب قابل دسترس در سطح جاذب می باشد. در تحقیقی که Boujelben و همکاران روی جذب مس و نیکل با استفاده از نانوذرات اکسید آهن پوشش داده شده بر روی شن انجام دادند گزارش کردند که بیش ترین جذب در دقایق اولیه فرآیند صورت می گیرد به طوری که جذب حدود ۷۵ درصد از مس و ۵۰ درصد از نیکل در ۲۰ دقیقه اولیه فرآیند انجام می شود (۲۳). هم چنین زمان تعادل حاصل شده در این مطالعه با مطالعه Amuda و همکاران تحت عنوان حذف فلزات سنگین از فاضلاب صنعتی با استفاده از کربن فعال اصلاح شده پوسته نارگیل مطابقت دارد (۲۴).

تاثیر pH بر کارایی جذب کادمیوم: نتایج مرتبط با تاثیر pH بر کارایی جذب کادمیوم نشان می دهد که pH یک پارامتر بسیار مهم در تغییر راندمان جذب کادمیوم می باشد. بر اساس نتایج حاصل از این تحقیق راندمان جذب کادمیوم با افزایش pH افزایش می یابد به طوری که بیش ترین میزان جذب کادمیوم در pH برابر ۹ صورت گرفته است. کاهش راندمان جذب کادمیوم در pH پایین می تواند به این دلیل باشد که در محلول با pH پایین بین پروتون ها و یون های فلز در جذب بر روی سطح گروه های هیدروکسیل رقابت وجود دارد در نتیجه جذب فلز کاهش می یابد (۲۵). علاوه بر این هنگامی که مکان های فعال پروتون دار می شوند سطح دارای بار مثبت می شود و بنابراین جذب یون فلزی (بار مثبت) در محلول بر روی سطح کم تر اتفاق می افتد. با توجه به این که pH_{pzc} اکسید آهن حدود ۸/۷۸ و در محلول، pH پایین تر از pH_{pzc} اکسید آهن است. در نتیجه مکان های هیدروکسیل سطح می تواند پروتون دار شود و بار مثبت پیدا کند. به عبارت دیگر مکان های فعال هنگامی که pH محلول بیش تر از pH_{pzc} شود پروتون آزاد می کنند در نتیجه سایت های جذب بار منفی پیدا می کنند و کاتیون های فلزی می تواند با واکنش الکترواستاتیک با سایت های جذب اکسید آهن که بار منفی دارند واکنش الکترواستاتیک دهد و بر روی سطح اکسید آهن جذب شود (۱۵). ممکن است بار سطحی جاذب ها وابسته به pH محلول باشد و می تواند به صورت هر دو بار منفی و مثبت باشد. هنگامی که pH محلول بالای pH_{pzc} باشد، بار سطحی جاذب منفی می شود و تمایل به جذب کاتیون پیدا می کند. در حالی که pH محلول زیر pH_{pzc} باشد جذب آنیون رخ می دهد. با وجود این در مطالعه حاضر حذف یون های فلزی در محلول با pH کم تر از pH_{pzc} اکسید آهن مشاهده شد. بنابراین جذب یون های فلزی بر روی اکسید آهن بدون واکنش الکترواستاتیک هم رخ می دهد. البته pH_{pzc} کربن فعال پوشش داده شده با نانوذرات اکسید آهن کم تر از pH_{pzc} نانوذرات اکسید آهن به تنهایی بود که

مقدار آن برای کربن فعال پوشش داده شده برابر ۶/۹ بود. مکانیسم احتمالی جذب یونهای فلزی (M^{2+}) بر روی سطح اکسید آهن ($>SOH$) به صورت زیر نشان داده می شود (۱۵).



هنگامی که pH محلول افزایش می یابد درجه پروتونه شدن گروه های هیدروکسیل سطح کاهش می یابد و جذب فلز مطلوب تر می باشد در نتیجه راندمان جذب کادمیوم افزایش می یابد. علاوه بر این در pH بالا حذف کادمیوم می تواند به هر دو دلیل فرآیند جذب و رسوب هیدرواکسیدی اتفاق بیفتد. نتایج این پژوهش با نتایج مطالعه Mockovčiaková (۲۶) و Phuengprasop (۱۵) که بر روی جذب یون های فلزی بر روی جاذب بنتونیت و اکسید آهن پوشش داده شده بر روی کربن فعال انجام دادند، مطابقت دارد. با توجه به pH محیط های آبی و مشکلات افزایش و یا کاهش pH در محیط های واقعی و راندمان مناسب در pH ۷، این pH به عنوان pH عملکردی برای بررسی سایر پارامترها و آزمایشات بیش تر انتخاب شد.

تاثیر غلظت اولیه کادمیوم بر فرآیند جذب: نتایج

این مطالعه نشان داد که با افزایش غلظت کادمیوم از ۲۵ میلی گرم در لیتر به ۱۲۵ میلی گرم در لیتر راندمان جذب کادمیوم از ۷۷ به ۵۶/۶ درصد کاهش پیدا می کند. علت کاهش میزان جذب کادمیوم با افزایش غلظت اولیه آن را می توان به دلیل کاهش سطح جذب در دسترس به دلیل اشباع شدن سایت های جذب دانست. در تحقیقی که Chen و همکاران برای جذب آرسنیک با استفاده از آهن صفر پوشش داده شده بر روی گرانول کربن فعال انجام دادند، گزارش کرده اند که با افزایش غلظت آرسنیک راندمان جذب آن کاهش پیدا می کند (۲۷). در پژوهشی که Wu و همکاران برای جذب کروم با استفاده از بیومس لجن فعال انجام دادند، گزارش کرده اند که با افزایش غلظت کروم راندمان جذب آن به مقدار قابل توجهی کاهش پیدا می کند.

هم چنین بیان کرده اند که ظرفیت جذب کروم با افزایش غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی افزایش می یابد (۲۸).

تاثیر تغییرات دوز جاذب گرانول کربن فعال بدون پوشش و پوشش داده شده با نانوذرات اکسید آهن بر کارایی جذب کادمیوم: نتایج مطالعه اثر تغییرات دوز گرانول کربن فعال نشان داد که با افزایش غلظت جاذب میزان جذب کادمیوم افزایش پیدا می کند که با افزایش میزان غلظت جاذب تماس سطح جاذب افزایش یافته و در نتیجه میزان جذب افزایش می یابد. نتایج به دست آمده نشان می دهند که با افزایش میزان جاذب، راندمان جذب نیز افزایش یافته اما ظرفیت جذب (ظرفیت جذب بر واحد جرم جاذب) کاهش پیدا کرده است. دلیل کاهش میزان ظرفیت جذب را می توان به واکنش های داخل ذره ای از جمله تراکم به علت افزایش میزان جاذب نسبت داد که موجب کاهش مساحت سطحی جاذب شده و همچنین باعث افزایش فاصله پیوند بین جاذب و جذب شونده می شود. فان و همکاران در مطالعه ای که بر روی حذف کادمیوم و مس با استفاده از کربن فعال پوشش داده شده با اکسید منگنز انجام دادند، نشان دادند که با افزایش غلظت جاذب میزان جذب افزایش و ظرفیت جذب کاهش یافته است (۲۵) Madhava Rao و همکاران در تحقیقی که بر روی حذف کادمیوم با استفاده از کربن فعال انجام دادند، گزارش کردند که با افزایش میزان جاذب مقدار جذب کادمیوم افزایش می یابد و از میزان ظرفیت جذب کاسته می شود (۲۹). از نتایج به دست آمده مشخص گردید که گرانول کربن فعال پوشش داده شده با نانوذرات اکسید آهن کارایی بیش تری نسبت به گرانول کربن فعال بدون پوشش دارد به صورتی که جذب کادمیوم با دوز جاذب گرانول کربن فعال بدون پوشش ۴۷ درصد بود ولی میزان جذب کادمیوم با گرانول کربن فعال پوشش دار ۸۹ درصد به دست آمد. علت افزایش کارایی جذب کادمیوم توسط گرانول پوشش داده شده نسبت به گرانول بدون پوشش می تواند به دلیل خصوصیات فیزیکی و شیمیایی متفاوت

آن‌ها باشد برای مثال اندازه منافذ در گرانول کربن فعال پوشش داده شده نسبت به گرانول بدون پوشش کوچک‌تر می‌باشد در نتیجه فضای سطحی بیش‌تر و فضای حجمی بزرگ‌تر می‌باشد. افزایش سطح را هم می‌توان به دلیل حضور نانوذرات اکسید آهن بر روی سطح گرانول کربن فعال بیان کرد. بنابراین با افزایش سطح مقدار بیش‌تری از کادمیوم می‌تواند جذب شود. نتایج مطالعه Xu و همکاران نیز که در آن اکسید آهن را بر روی سیلیس پوشش دادند و برای جذب فلزات استفاده کردند با نتایج این پژوهش مطابقت دارد (۳۰). آنالیز آزمون آماری واریانس یکطرفه نشان می‌دهد که بین دوز گرانول کربن فعال بدون پوشش و کارایی حذف کادمیوم اختلاف آماری معنی‌داری وجود دارد ($p < 0.001$).

بررسی ایزوترم های جذب کادمیوم: جهت طراحی سیستم‌هایی که بر اساس فرآیند جذب عمل می‌کنند، تعیین ایزوترم جذب بسیار مهم می‌باشد. ایزوترم جذب لانگموئر برای تخمین حداکثر ظرفیت جذب براساس پوشش کامل تک لایه ای از جاذب استفاده شد (۳۱). حداکثر ظرفیت جذب با توجه به مدل لانگموئر $10/27$ mg/g حاصل شد و مقدار ثابت لانگموئر مربوط به انرژی آزاد جذب (b) برابر $0/145$ بود. مقدار انرژی آزاد نسبتاً پایین تا متوسط (b کمتر از $0/2$) نشان‌دهنده انرژی سطحی پایین و احتمالاً پیوند قوی بین کادمیوم و جاذب می‌باشد (۲۹). ایزوترم فروندلیخ برای درک احتمال جذب چند لایه‌ای و توضیح انرژی غیر خطی برای مکان‌های جذب از جاذب استفاده شد (۱۷). ثابت‌های K_f (ظرفیت جذب) و n (شدت جذب) به ترتیب برابر $6/1$ و $2/36$ بودند. بزرگی مقدار K_f و n نشان‌دهنده جذب آسان کادمیوم از محلول‌های آبی و نشان‌دهنده جذب مطلوب می‌باشد. مدل دوبین - رادشکوویچ اغلب برای بیان خصوصیات تخلخل و انرژی آزاد جذب استفاده می‌شود. میانگین انرژی آزاد جذب MFE برای مدل دوبین - رادشکوویچ نشان‌دهنده اطلاعاتی در مورد خصوصیات فیزیکی و شیمیایی جذب می‌باشد (۱۸).

مطابق با گزارشات رنج مقدار MFE 1 تا 8 kJ/mol مربوط بهجذب فیزیکی است، هرچند جذب شیمیایی هم ممکن است در این محدوده و با افزایش مقدار MFE رخ دهد. محدوده مقدار 9 تا 16 kJ/mol مربوط به جذب شیمیایی و تبادل یون می‌باشد (۳۲). در این مطالعه مقدار MFE برابر 5 kJ/mol تعیین شد. بنابراین در این تحقیق جاذب به مکانیسم جذب فیزیکی تمایل نشان داد، هرچند جذب شیمیایی هم اتفاق افتاده است. مدل ایزوترم تمکین برای تعیین الگوی توزیع انرژی جاذب مورد مطالعه قرار گرفت. با توجه به این که ضریب همبستگی برای مدل فروندلیخ بیش‌تر از مدل تمکین بود بنابراین جاذب کربن فعال پوشیده شده با نانوذرات اکسید آهن وابستگی بیش‌تری به توزیع انرژی غیر خطی نسبت به الگوی توزیع انرژی خطی دارد. در مطالعه دلیانی و همکاران مدل فروندلیخ بیش‌ترین تطابق را با فرآیند جذب فلزات سنگین نشان داد (۳۳). اما در مطالعه Feng و همکاران گزارش کردند که جذب کادمیوم با استفاده از نانوذرات مغناطیسی هیدروکسی آپاتیت از مدل لانگموئر پیروی می‌کند (۳۴).

بررسی سینتیک جذب: پیش‌بینی سرعت جذب برای یک سیستم ثابت یکی از پارامترهای مهم در طراحی سیستم جذب همچون کنترل سینتیک جذب، زمان ماند و ابعاد رآکتور می‌باشد. ثابت‌های سرعت جذب یکی از پارامترهای فیزیکی و شیمیایی مهم برای ارزیابی کیفیت جاذب‌ها می‌باشد (۳۵). برای ارزیابی مکانیسم جذب و مراحل محدودکننده سرعت، داده‌های سینتیک با استفاده از مدل سینتیک درجه اول و شبه درجه دوم توصیف شدند. نتایج داده‌های سینتیکی نشان داد که فرآیند جذب از مدل سینتیک شبه درجه دوم پیروی می‌کند هر چند برای زمان ابتدایی فرآیند جذب داده‌های آزمایش تطابق بالایی را با مدل سینتیکی درجه اول نشان دادند. نتایج بررسی سینتیک جذب مطالعه ما با پژوهش Fan و همکاران مطابقت داشت (۳۶). در مطالعه Phuengprasop و همکاران هم گزارش کردند که

می‌دهد. مطالعات تعادل و سینتیک جذب نشان دادند که جذب کادمیوم از مدل ایزوترم فروندلیخ و سینتیک شبه درجه دوم پیروی می‌کند. نتایج آنالیز طیف FTIR قبل و بعد از جذب کادمیوم نشان داد که گروه‌های عاملی OH، آمین و کربوکسیل نقش بسیار مهمی در جذب کادمیوم دارند.

سپاسگزاری

این مقاله حاصل بخشی از نتایج طرح تحقیقاتی مصوب در معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی همدان در رشته مهندسی بهداشت محیط با شماره ثبت طرح ۹۱۱۱۲۴۴۱۰۰ است. نویسندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند که از حمایت‌های مادی و معنوی دانشگاه در انجام این طرح تشکر نمایند.

فرآیند جذب کادمیوم بر روی لجن فعال از مدل سینتیک شبه درجه دوم پیروی می‌کند (۱۵). در پایان می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش زمان ماند راندمان حذف افزایش پیدا می‌کند ولی سرعت جذب کادمیوم کاهش می‌یابد به صورتی که مقدار بیش‌تر جذب کادمیوم در زمان‌های اولیه فرآیند انجام می‌شود. همچنین نتایج نشان داد که با افزایش pH محلول راندمان جذب کادمیوم افزایش پیدا می‌کند و غلظت جاذب نیز یکی از عوامل موثر بر فرآیند جذب می‌باشد که با افزایش آن راندمان جذب کادمیوم افزایش پیدا می‌کند. نتایج نشان داد که پوشش دادن نانوذرات اکسید آهن بر روی گرانول کربن فعال می‌تواند باعث تغییر در خصوصیات شیمیایی و فیزیکی گرانول کربن فعال شود و به مقدار قابل توجهی کارایی جذب را افزایش

References

1. Vassilev A, Tsonev T, Yordanov I. Physiological response of barley plants (*Hordeum vulgare*) to cadmium contamination in soil during ontogenesis. *Environ Pollut* 1998; 103(2-3): 287-293.
2. Duddridge JE, Wainwright M. Heavy metal accumulation by aquatic fungi and reduction in viability of *Gammarus pulex* fed Cd²⁺ contaminated mycelium. *Water Research* 1980; 14(11): 1605-1611.
3. Omarova A, Phillips CJ. A meta-analysis of literature data relating to the relationships between cadmium intake and toxicity indicators in humans. *Environl Res* 2007; 103(3): 432-440.
4. Bhainsa KC, D'Souza SF. Removal of copper ions by the filamentous fungus, *Rhizopus oryzae* from aqueous solution. *Bioresour Technol* 2008; 99(9): 3829-3835.
5. Pathak A, Dastidar MG, Sreekrishnan TR. Bioleaching of heavy metals from sewage sludge: A review. *J Environ Manage* 2009; 90(8): 2343-2353.
6. Agrawal A, Sahu KK. Kinetic and isotherm studies of cadmium adsorption on manganese nodule residue. *J Hazard Mater* 2006; 137(2): 915-924.
7. Zazouli MA, Veisi F, Veisi A. Modeling Bisphenol A Removal from Aqueous Solution by Activated Carbon and Eggshell. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2013; 22(2): 129-138 (Persian).
8. Yang HH, Zhang SQ, Chen XL, Zhuang ZX, Xu JG, Wang XR. Magnetite-containing spherical silica nanoparticles for biocatalysis and bioseparations. *Anal Chem* 2004; 76(5): 1316-1321.
9. Zhang Y, Kohler N, Zhang MQ. Surface modification of superparamagnetic magnetite nanoparticles and their intracellular uptake. *Biomaterials* 2002; 23(7): 1553-1561.

10. Shen HB, Hu M, Wang YB, Zhou HO. Polymerase chain reaction of nanoparticle-bound primers. *Biophys Chem* 2005; 115(1): 63-66.
11. Leun D, Sengupta AK. Preparation and characterization of magnetically active polymeric particles (MAPPs) for complex environmental separations. *Environ Sci Technol* 2000; 34(15): 3276-3282.
12. Boonfueng T, Axe L, Xu Y. Properties and structure of manganese oxide-coated clay. *J Colloid Interface Sci* 2005; 281(1): 80-92.
13. Eren E, Afsin B, Onal Y. Removal of lead ions by acid activated and manganese oxide-coated bentonite. *J Hazard Mater* 2009; 161(2-3): 677-685.
14. Rahmani A, Ghafari HR, Samadi M, Zarabi M. Synthesis of Zero Valent Iron Nanoparticles (nZVI) and it Efficiency in Arsenic Removal from Aqueous Solutions. *Water and Wastewater* 2011; 22(1): 35-41.
15. Phuengprasop T, Sittiwong J, Unob F. Removal of heavy metal ions by iron oxide coated sewage sludge. *J Hazard Mater* 2011; 186(1): 502-507.
16. Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American Chemical Society* 1916; 38(11): 2221-2295.
17. Freundlich H. Over the adsorption in solution. *J Phys Chem* 1906; 57: 385-470.
18. Horsfall M, Spiff AI. Equilibrium sorption study of Al^{3+} , Co^{2+} and Ag^{+} in aqueous solutions by fluted pumpkin (*Telfairia occidentalis* HOOK f) waste biomass. *Acta Chim Slov* 2005; 52(2): 174-181.
19. Lagergren S. *Handlingar*. Band 1898; 24(4): 1-39.
20. Ho Y, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* 1999; 34(5): 451-465.
21. Tan IA, Ahmad AL, Hameed BH. Preparation of activated carbon from coconut husk: optimization study on removal of 2, 4, 6-trichlorophenol using response surface methodology. *J Hazard Mater* 2008; 153(1-2): 709-717.
22. Ahmad R, Kumar R, Haseeb S. Adsorption of Cu^{2+} from aqueous solution onto iron oxide coated eggshell powder: Evaluation of equilibrium, isotherms, kinetics, and regeneration capacity. *Arabian J Chem* 2012; 5(3): 353-359.
23. Boujelben N, Bouzid J, Elouear Z. Adsorption of nickel and copper onto natural iron oxide-coated sand from aqueous solutions: Study in single and binary systems. *J Hazard Mater* 2009; 163(1): 376-382.
24. Amuda OS, Giwa AA, Bello IA. Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon. *Biochem Eng J* 2007; 36(2): 174-181.
25. Fan HJ, Anderson PR. Copper and cadmium removal by Mn oxide-coated granular activated carbon. *Separation and Purification Technology* 2005; 45(1): 61-67.
26. Mockovčiaková A, Orolínová Z, Škvarla J. Enhancement of the bentonite sorption properties. *J Hazard Mater* 2010; 180(1-3): 274-281.
27. Chen W, Parette R, Zou J, Cannon FS, Dempsey BA. Arsenic removal by iron-modified activated carbon. *Water Research* 2007; 41(9): 1851-1858.
28. Wu J, Zhang H, He PJ, Yao Q, Shao LM. Cr (VI) removal from aqueous solution by dried activated sludge biomass. *J Hazard Mater* 2010; 176(1-3): 697-703.
29. Rao MM, Ramesh A, Rao GP, Seshaiiah K. Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon

- derived from Ceiba pentandra hulls. *J Hazard Mater* 2006; 129(1-3): 123-129.
30. Xu Y, Axe L. Synthesis and characterization of iron oxide-coated silica and its effect on metal adsorption. *J Colloid Interface Sci* 2005; 282(1): 9-11.
31. Azizi S, Shookohi R, Fredmal J. Biosorption of Pentachlorophenol from Aqueous Solutions Using Phanerochaete Chrysosporium Biomass. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2014; 24(113): 105-117 (Persian).
32. Sarı A, Tuzen M, Soylak M. Adsorption of Pb (II) and Cr (III) from aqueous solution on Celtek clay. *J Hazard Mater* 2007; 144(1-2): 41-46.
33. Deliyanni EA, Peleka EN, Matis KA. Modeling the sorption of metal ions from aqueous solution by iron-based adsorbents. *J Hazard Mater* 2009; 172(2-3): 550-558.
34. Feng Y, Gong J-L, Zeng G-M, Niu Q-Y, Zhang H-Y, Niu C-G, et al. Adsorption of Cd (II) and Zn (II) from aqueous solutions using magnetic hydroxyapatite nanoparticles as adsorbents. *Chem Eng J* 2010; 162(2): 487-494.
35. Deng S, Ma R, Yu Q, Huang J, Yu G. Enhanced removal of pentachlorophenol and 2,4-D from aqueous solution by an aminated biosorbent. *J Hazard Mater* 2009; 165(1-3): 408-414.
36. Fan HT, Wu JB, Fan XL, Zhang DS, Su ZJ, Yan F, et al. Removal of cadmium(II) and lead(II) from aqueous solution using sulfur-functionalized silica prepared by hydrothermal-assisted grafting method. *Chem Eng J* 2012; 198-199: 355-363.