

## مقایسه کارایی فرایند جذب مجزا و هم‌زمان سرب و سم 2, 4-D توسط نانوذرات دوام‌عملی مغناطیسی اکسید آهن از ماتریکس‌های آبی

علی اسرافیلی<sup>۱</sup>، مریم ایزانلو<sup>۲\*</sup>، مهدی فرزادکیا<sup>۱</sup>، احمد جنیدی جعفری<sup>۱</sup>، مینا یوسفی سنگانی<sup>۴</sup>

۱. استاد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
۲. کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، کمیته پژوهشی دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
۳. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی، بجنورد، ایران
۴. دانشجوی کارشناسی ارشد بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم و فناوری محیط زیست، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی یزد، تهران، ایران

### چکیده

**زمینه:** امروزه با توجه به اثرات جبران‌ناپذیر فلزات سنگین و سموم بر اکوسیستم‌های آبی، ارگانسیم‌ها و انسان‌ها، حذف آن‌ها از منابع آب بسیار حیاتی است. در سال‌های اخیر، روند جذب آلاینده‌ها با نانوذرات مغناطیسی توجه زیادی را به خود جلب کرده است. بنابراین مطالعه حاضر با هدف سنتز نانوذرة  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-SH}$  به‌عنوان یک جاذب جدید جهت حذف آلاینده‌های سرب و 2, 4-D از ماتریکس‌های آبی انجام شد.

**روش کار:** به‌منظور بررسی تأثیر متغیرهای pH (۱۱-۳)، زمان تماس (۱۵۰-۱۰ min-صفر)، دوز جاذب (۱/۲-۰/۲ g/L) و غلظت آلاینده‌ها (۵۰-۵۰۰ mg/L) بر راندمان حذف و تعیین شرایط بهینه از روش One Factorial با کمک نرم‌افزار Design Expert استفاده گردید. جاذب به‌روش هم‌رسوبی شیمیایی سنتز شد و سپس مورفولوژی آن با استفاده از دستگاه‌های XRD، TEM، FT-IR و SEM انجام شد و در نهایت آزمایش‌ها بر روی محلول آبی آزمایش گردید.

**یافته‌ها:** تجزیه و تحلیل ساختاری نشان داد که جاذب دارای ساختار کروی با هسته  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و پوسته  $\text{SiO}_2$  است که توسط هر دو گروه عاملی آمین و تیول اصلاح شده است. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که بیشترین درصد حذف در سیستم مجزا برای سرب در pH برابر ۵، زمان ۴۰ min و برای 2, 4-D در pH برابر ۶ و زمان ۹۰ min به‌دست آمد. همچنین در این سیستم مقادیر بهینه دوز جاذب ۰/۸ g/L و غلظت اولیه ۱۰ mg/L به‌دست آمد. در سیستم هم‌زمان بیشترین درصد حذف در مقادیر بهینه pH برابر ۶ و زمان تماس ۴۰ min برای سرب و ۲, 4-D و دوز جاذب ۱/۲ g/L تعیین شد.

**نتیجه‌گیری:** طبق نتایج نانوذرة سنتز شده چندمنظوره می‌تواند جاذب مناسبی برای حذف هم‌زمان آلاینده‌های آلی و معدنی از محلول‌های آبی باشد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۲/۲۴

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۴/۳۱

### کلیدواژه‌ها:

جذب سطحی، نانوذرة  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-SH}$ ، سرب، 2, 4-D

\* نویسنده مسئول: مریم ایزانلو

نشانی: خراسان شمالی، دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت

تلفن: ۰۹۳۶۶۹۶۹۷۵

رایانه: izanloo.m72@gmail.com

شناسه ORCID: 0000-0001-6385-7579

شناسه ORCID نویسنده اول: 0000-0002-9178-2735

مجله علمی - پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، دوره ۲۶، شماره ۴، مهر و آبان ۱۳۹۸، ص ۵۳۵-۵۴۶

آدرس سایت: <http://jsums.medsab.ac.ir> رایانه: [journal@medsab.ac.ir](mailto:journal@medsab.ac.ir)

شاپای چاپی: ۱۶۰۶-۷۴۸۷

## ۱. مقدمه

اغلب حذف هم‌زمان فلزات است [۱۳-۱۴]. در مطالعات مختلف، روش‌های متنوعی جهت حذف فلزات سنگین و آلاینده‌های آلی به‌صورت مجزا گزارش شده که شامل روش فتوکاتالیستی، الکتروشیمیایی، اکسیداسیون شیمیایی، تجزیه بیولوژیکی، تبادل یون، اسمز معکوس و جذب سطحی است [۱، ۱۵]. از میان روش‌های مذکور، مؤثرترین و اقتصادی‌ترین روشی که بتوان حذف هم‌زمان آلاینده‌ها را در یک سیستم مشابه ایجاد کرد، استفاده از فرایند جذب سطحی با جاذب‌های مناسب است. در میان انواع مختلفی از جاذب‌ها، نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ،  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZnO}$  از اهمیت زیادی برخوردارند. این نانومواد کاربردهای مختلفی در بسیاری از زمینه‌های صنعتی از جمله تصفیه آب و فاضلاب دارند. باوجود این، نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  به‌دلیل مساحت سطحی زیاد، ارزانی، غیرسمی بودن، واکنش سریع، جذب بهتر مواد و خواص مغناطیسی مطلوب، مؤثرتر و اقتصادی‌ترند [۱۶].

با توجه به اینکه در فرایند جذب، ویژگی‌های موجود در سطح نانوذرات اهمیت دارد، برای جلوگیری از تجمع نانوذرات مغناطیسی و اکسیداسیون آن‌ها در برابر هوا یا اکسیژن نیاز به شیشه‌مانند کردن سطح است که در این حالت، از سیلیس استفاده می‌شود [۱۷]. در سطح نانوذرات مغناطیسی پوشش‌دار شده معمولاً گروه‌های هیدروکسید ( $\text{OH}$ -) وجود دارد؛ به‌طوری که بسیاری از واکنش‌های شیمیایی تعامل با این گروه را هدف قرار می‌دهند و می‌توانند از طریق به اشتراک گذاشتن اتم اکسیژن ( $\text{O}$ -) خود با گروه سیلان ( $\text{Si}$ ) موجود در اصلاح‌کننده‌های آمین، تیول و کربوکسیل واکنش دهند. برقراری واکنش شیمیایی به ایجاد باندهای قوی بین عناصر نیاز دارد. در این میان، بررسی‌ها نشان داده است که دو ماده مرکاپتوپروپیل تری متوکسی سیلان (MPTMS) و آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان (APTMS) زیست‌سازگاری بیشتری با محیط داشته و سمیت آن‌ها خیلی کم است [۱۸-۱۹]. بنابراین از این دو ماده برای اتصال گروه‌های تیول ( $\text{SH}$ -) و آمین ( $\text{NH}_2$ -) به گروه‌های هیدروکسیل موجود در روی سطح نانوذره استفاده می‌شود [۲۰]. نتایج مطالعات نشان می‌دهد که نانوذره مغناطیسی اکسید آهن عامل‌دار شده با آمین پاسخ بسیار مناسبی به انتظارات محققانی از جمله ایزانلو و همکاران [۱۹] در حذف سم 2, 4-D از محیط‌های آبی از خود نشان داده است.

در این مطالعه هرچند اتصال چند عامل شیمیایی با عملکردهای مختلف روی سطح نانوذره ممکن است یک روند سنتزی کم‌بازده باشد، با این حال می‌توان از نانوذرات چندجزئی که حداقل دو نانوذره را در یک ساختار دارا هستند، برای حذف هم‌زمان آلاینده‌ها از محیط آبی استفاده کرد. با توجه به موارد ذکر شده، این مطالعه قصد دارد با به‌کارگیری یک جاذب

امروزه استفاده بیش از حد از سموم و کودهای شیمیایی برای تولید محصول بیشتر در تمامی نقاط جهان، چالش عمده زیست‌محیطی و بهداشتی است. این مواد می‌توانند از راه‌های مختلفی از جمله دفع فاضلاب‌ها، روان‌آب‌های سطحی، زهکش فعالیت‌های کشاورزی و غیره به‌آسانی وارد آب‌های سطحی و زیرزمینی شده، سپس منجر به آلودگی آب‌ها شوند [۱]. در میان هزاران نوع آلاینده خطرناک محیطی، به فلزات سنگین و آفت‌کش‌ها، به‌علت اثرات سمی بر خاک، گیاهان، حیوانات و انسان، توجه زیادی شده است.

2, 4-D، کلرو فنوکسی استیک اسید علف‌کشی انتخابی از گروه فنوکسی استیک اسیدها با ویژگی‌های آروماتیک ضعیف است که به‌طور گسترده برای کنترل علف‌های هرز پهن‌گندمزار، غلات، مراتع و جنگل‌ها استفاده می‌شود. این علف‌کش به‌واسطه داشتن خاصیت قطبی و حلالیت نسبتاً خوب در آب می‌تواند وارد منابع آبی شود و از آن جهت که قابلیت تجزیه به ترکیبات با درجه سمیت کمتر را ندارد، جزو آلاینده‌های خطرناک زیست‌محیطی تلقی می‌شود [۲-۴]. سازمان بهداشت جهانی 2, 4-D را ماده‌ای سمی (کلاس 2B) شناسایی کرده است [۵]. همان‌طور که بررسی‌ها نشان می‌دهد، این علف‌کش باعث بروز سمیت عصبی، سمیت کبدی، تراژون‌زایی، موتاژن‌زایی، اختلال غدد درون‌ریز، سمیت کلیوی و تولید سلول اپوپتوز در میتوکندری انسان می‌شود [۶].

از سوی دیگر فلزات سنگین عمدتاً از طریق فاضلاب‌های صنعتی، کودهای شیمیایی و روان‌آب‌های کشاورزی وارد منابع آبی می‌شوند؛ به‌طوری که طی ده سال اخیر، گزارش‌ها نشان داده است که میزان انتشار سالیانه فلز سرب به ۷۸۳,۰۰۰ تن رسیده است. فلزات سنگین از جمله سرب به‌دلیل ایجاد بیماری‌هایی نظیر اختلال در سیستم ایمنی، مهار سنتز هموگلوبین، اختلال در یادگیری و رفتار کودکان، بیماری ریوی، صدمه به دستگاه گوارش و ادراری، سرطان استخوان، درماتیت، مسمومیت، و صدمه به اندام‌های کبد، کلیه، قلب و مغز به‌عنوان مواد خطرناک طبقه‌بندی می‌شوند [۷-۹].

با توجه به آنکه سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا مقادیر حد مجاز سرب و 2, 4-D در آب را به ترتیب ۱ و ۰/۱ میلی‌گرم بر لیتر و در آب شرب به ترتیب ۰/۰۳ و ۰/۰۱ میلی‌گرم بر لیتر بیان کرده است، فرایندهای متداول تصفیه آب مانند انعقاد، رسوب‌گذاری، فیلتراسیون و ضدعفونی به‌سختی می‌تواند آن‌ها را حذف کند [۱۰-۱۲]. بنابراین امروزه پیدا کردن راه‌های مؤثر برای کنترل این آلودگی‌های ترکیبی بسیار احساس می‌شود. مطالعات زیادی در مورد حذف هم‌زمان آلاینده‌های گوناگون انجام شده که

۱۰۰ میلی‌لیتر اتانول و ۳ میلی‌لیتر تترااتیل اورتوسیلیکات (TEOS) به درون رآکتور حاوی محلول افزوده شد. این کار به مدت ۱-۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سلسیوس انجام گرفت [۲۲-۲۳]. پس از آن، محلول حاوی نانوذرات مگنتیک در کنار آهن ربا مجدد قرار داده شد تا نانوذرات در کف رآکتور جمع‌آوری و سوپرناتانت باقی‌مانده برای افزایش خلوص حدود ۶ بار کاملاً با آب مقطر شسته شود؛ در نهایت نانوذرة  $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2-SH$  تهیه شد. برای انجام آزمایش‌های اصلی، جذب سنتز شده در محیط تاریک نگهداری شد. در مطالعه حاضر از دستگاه‌های الگوی انکسار اشعه X (Xrd) مدل Philips X'Pert MPD به منظور تعیین فاز و ساختار نانوذرات استفاده شد. از آنالیز طیف‌سنج مادون قرمز (FT-IR) مدل IR Tracer 100 نیز برای تعیین گروه‌های عاملی موجود در سطح جاذب و از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل MIRA3 TESCAN-XMU و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل EM LEO 906.Zeiss جهت تعیین مورفولوژی جاذب و میزان توزیع نانوذرات استفاده گردید.

## ۲.۲. آزمایش‌های جذب و پارامترهای مورد بررسی

ابتدا محلول استتوک ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر هر دو آلاینده سرب و علف کش 2, 4-D با اضافه کردن مقدار مشخصی از نیترات سرب  $Pb(NO_3)_2$  و علف کش 2, 4-D به صورت مجزا به آب ۲ بار تقطیر آماده شد. سپس به منظور رسم منحنی‌های استاندارد، محلول سرب و علف کش 2, 4-D با غلظت‌های ۵، ۱۰، ۲۵، ۳۰ و ۵۰ رقیق‌سازی شد. در نهایت براساس روش ذکر شده در کتاب روش‌های استاندارد آنالیز آب و فاضلاب، برای یون فلزی سرب از اسپکتروفتومتر (مدل Analyst 200- perkinelmer) و برای علف‌کش 2, 4-D از دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (مدل Cecil CE4200) استفاده شد [۲۴]. آزمایش  $pH_{ZPC}$  پس از اختلاط ۲۴ ساعته، مقدار ۰/۴ گرم جاذب در pHهای ۳ تا ۱۱ و سپس صاف کردن و سنجش pH نهایی به دست آمد که در این pH جاذب دارای شارژ صفر است. در این تحقیق، پارامترهای مورد بررسی pH اولیه (۱۱-۳)، غلظت اولیه آلاینده‌ها (۵۰-۵ میلی‌گرم بر لیتر)، مقدار گرم ماده جاذب (۱/۲-۰/۲ گرم بر لیتر) و زمان تماس (۱۵۰- صفر دقیقه) است. تأثیر این پارامترها در رآکتورهای بسته و برمبنای مدل یک فاکتور در زمان ۳ به کمک نرم‌افزار Design Expert نسخه ۷ و با در نظر گرفتن ۵ محدوده pH، ۹ محدوده زمان تماس، ۵ غلظت اولیه و ۶ دوز جاذب برای هر دو

چندمنظوره‌ای مناسب، مشکل جدی و اساسی آلاینده‌های خطرناک زیست‌محیطی را رفع کند. لذا انتظار می‌رود که جاذب سنتز شده  $(Fe_3O_4@SiO_2-NH_2-SH)$  بتواند فرایندی نو برای حذف هم‌زمان فلزات سنگین و آفت‌کش‌ها از محلول‌های آبی باشد.

## ۲. مواد و روش‌ها

این مطالعه از نوع تجربی است که در دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی ایران بر روی نمونه‌های فاضلاب سنتتیک آزمایشگاهی به منظور مقایسه جذب هم‌زمان و مجزای فلز سرب و سم 2, 4-D توسط نانوذرات دو عاملی مغناطیسی اکسید آهن در سال ۱۳۹۶ انجام شد. مواد اولیه مورد استفاده عبارت بودند از: نمک کلرید آهن ۶ آبه  $(FeCl_3 \cdot 6H_2O)$ ، نمک کلرید ۴ آبه  $(FeCl_2 \cdot 4H_2O)$ ، تترااتیل اورتوسیلیکات (TEOS)، امینوپروپیل تری متوکسی سیلان (MPTMS)، مرکاپتوپروپیل تری متوکسی سیلان (APTMS)، آمونیاک (۲۵٪)، نیترات سرب  $(Pb(NO_3)_2)$ ، سم 2, 4-D و اتانول که تماماً از شرکت مرک تهیه گردید.

## ۲.۱. آماده‌سازی جاذب دو عاملی مغناطیسی اکسید آهن و تعیین ویژگی‌های آن

سنتز نانوذره به روش هم‌ترسیبی شیمیایی<sup>۲</sup> در رآکتور شیشه‌ای سه‌دهانه به حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر صورت گرفت. روش ذکر شده در مقایسه با روش‌های دیگر سنتز نانوذرات، نظیر میکروآمولسیون، هیدروترمال و تجزیه حرارتی، روشی آسان و دارای زمان تماس کوتاه است [۲۰]. آماده‌سازی نانوذرات اکسید آهن و سیلیس‌دار کردن  $(Fe_3O_4@SiO_2)$  آن مطابق روش ارائه شده در کار قبلی سنتز شد [۲۱]. سپس جهت اصلاح کردن نانوذرات حاصل، از دو ماده APTMS و MPTMS استفاده شد که به ترتیب حاوی گروه‌های عاملی آمین و تیول هستند. بدین منظور ۳ گرم از نانوذرة مرحله قبل  $(Fe_3O_4@SiO_2)$  با نسبت ۱ به ۱ از محلول تولوئن و متانول (۳۰۰ میلی‌لیتر از هر کدام) مخلوط شد و ۱۰ میلی‌لیتر از APTM (آمین پروپیل تری متوکسی سیلان) جهت آمین‌دار کردن به آن اضافه گردید. سپس محلول بر روی هم‌زن در دمای ۳۰-۸۰ درجه سلسیوس و در حضور گاز قرار داده شد. این کار به مدت ۲۴ ساعت و با سرعت کم (۱۰۰ دور در دقیقه) انجام شد. در مرحله نهایی ۱۰ میلی‌لیتر از ماده MPTMS (مرکاپتوپروپیل تری متوکسی سیلان) به همراه

3. one factorial

1. bi-functional  
2. co-precipitation

تعامل بین یون‌های جذب‌شونده و جاذب نیست. به‌علاوه در این مدل فرض می‌شود که حداکثر جذب مربوط به یک لایه اشباع جذب‌شونده‌ها در سطح جاذب بوده و انرژی جذب به پوشش سطح بستگی ندارد. مدل سینتیک شبه‌درجه دوم به مدل نفوذ لایه‌ای نیز معروف است و بر مبنای آن ماده حل‌شده از میان لایه سطحی به سطح خارجی ذره جاذب منتقل می‌شود. عامل کنترل‌کننده سرعت جذب در این مدل، انتشار مولکولی و یا انتشار گرادیانی است [۲۸-۲۹]. معادلات ۲ و ۳ به ترتیب فرمول غیرخطی سینتیک شبه‌درجه اول و دوم را نشان می‌دهد.

$$Q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{معادله ۲})$$

طبق معادله، پارامترهای  $q_e$  و  $k_1$  به ترتیب ظرفیت جذب در زمان تعادل و زمان  $t$  هستند. پارامترهای  $k_1$  ثابت سرعت مدل شبه‌درجه اول است.

$$Q_t = k_2 q_e^2 t / (1 + K_2 q_e t) \quad (\text{معادله ۳})$$

در اینجا مقدار  $k_2$  نیز ثابت سرعت مدل شبه‌درجه دوم است.  $Q_e$  و  $k_2$  از شیب و عرض از مبدأ نمودار تعیین می‌شود.

### ۳. یافته‌ها

#### ۳.۱. مشخصه‌های جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-SH}$

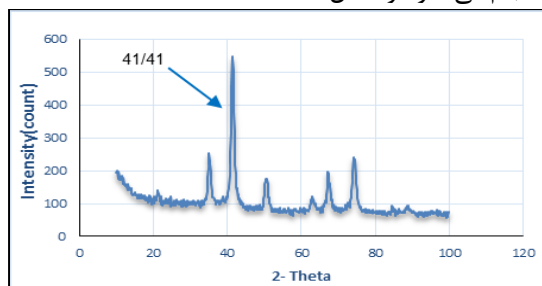
مواد مختلف به‌دلیل چیدمان اتمی خاص خود دارای الگوی پراش متفاوتی هستند. به عبارت دیگر، الگوی پراش هر اتم منحصر به فرد است. بنابراین با مطالعه زوایای تشکیل پیک‌های XRD و شدت نسبی هر پیک می‌توان مواد و فاز آن‌ها را به‌صورت کیفی شناسایی کرد. با توجه به شکل ۱، شدیدترین پیک در  $41/41 = 2\theta$  مربوط به پراش اشعه  $x$  از صفحه کریستالی ۱۰۰ است که ساختار کریستالی هگزاگونالی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  را نشان می‌دهد. همچنین پیک‌های ظاهر شده دیگر نمودار آن است که  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ترکیب خود را حفظ کرده و به  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  تغییر نیافته است.

سیستم هم‌زمان و مجزا به‌صورت ۲ بار تکرار انجام شد. گفتنی است برای سیستم هم‌زمان ۴۶ آزمایش و برای سیستم مجزا در مجموع ۹۲ آزمایش صورت گرفت. آزمایش بدین صورت بود که با تغییر یک پارامتر و ثابت نگه داشتن سایر پارامترها، راندمان جذب بررسی شد. در حالت مجزا، برای تعیین pH بهینه از ۵ ارلن حاوی ۵۰ میلی‌لیتر محلول ۲۵ میلی‌گرم در لیتر سرب و یا 2, 4-D استفاده و داخل هر یک از ارلن‌ها مقدار ۰/۴ گرم از جاذب اضافه شد و سپس در فواصل زمانی ۰، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ دقیقه نمونه‌برداری صورت گرفت و جاذب با کمک مگنت از محلول جدا شد و غلظت‌های باقی‌مانده آلاینده‌ها با دستگاه AAS و HPLC مورد سنجش قرار گرفت. تنظیم pH نمونه‌ها با استفاده از محلول‌های اسیدنیتریک ( $\text{HNO}_3$ ) و سدیم هیدروکسید (NaOH) ۰/۱ نرمال انجام شد. تعیین pH بهینه در حالت جذب هم‌زمان طبق روش بالا اما با مقدار جاذب ۱/۲ گرم صورت گرفت. پس از تعیین pH بهینه، تأثیر غلظت اولیه هر دو آلاینده بر میزان جذب آن‌ها توسط جاذب آزمایش شد. انتخاب غلظت‌های ۵-۵۰ میلی‌گرم بر لیتر بر مبنای مقادیر استفاده‌شده در مطالعه سایر محققان بوده است [۲۵-۲۷]. در نهایت برای مطالعه تأثیر مقدار جاذب بر فرایند جذب آلاینده‌ها به‌صورت مجزا و هم‌زمان از مقادیر ۱/۲-۰/۲ گرم بر لیتر جاذب سنتز شده  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-SH}$  استفاده شد. هر مرحله آزمایش ۲ بار تکرار و نتیجه نهایی به‌صورت میانگین گزارش شد. میزان درصد جذب یون فلزی سرب و سم 2, 4-D توسط جاذب سنتز شده طبق معادله ۱ انجام گرفت.

$$(\text{معادله ۱}) \quad \text{درصد جذب} (\%) = \frac{C_i - C_0}{C_i} \times 100$$

#### ۲.۲. سینتیک جذب

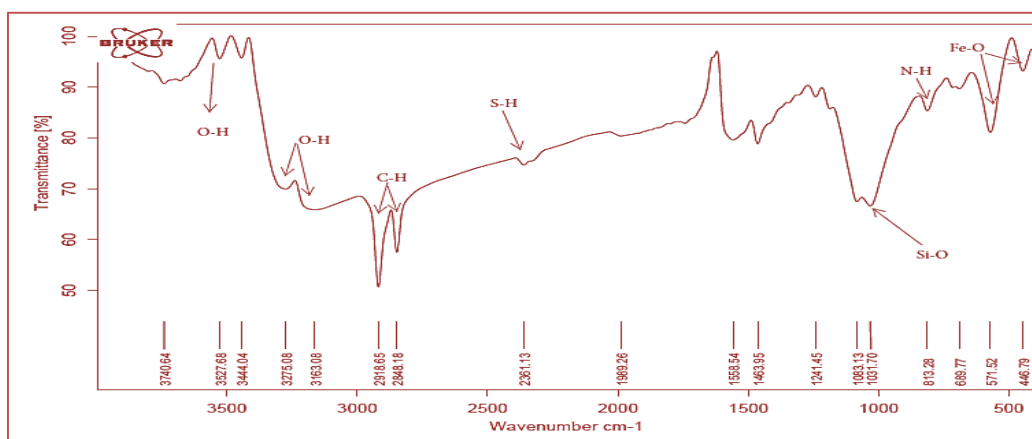
در این تحقیق، به‌منظور تشریح رفتار انتقال مولکول‌های ماده جذب‌شونده در واحد زمان از دو معادله سینتیک شبه‌درجه اول و دوم استفاده شد. مدل سینتیک شبه‌درجه اول بیان‌کننده آن است که جذب فقط در سایت‌های مرزی انجام می‌شود و شامل



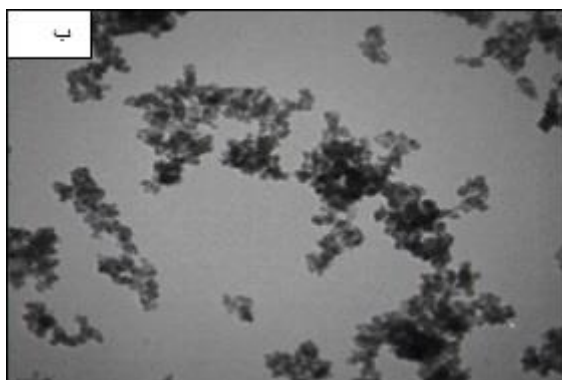
شکل ۱. طیف XRD نانوذره  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-SH}$

در شکل ۱، طیف FT-IR از جاذب  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-SH}$  در طول موج  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  نشان داده شده است. در طیف FT-IR، باندهای ظاهر شده در طول موج  $\text{cm}^{-1}$  ۳۲۰۰-۳۵۰۰ مربوط به مولکول‌های آب (O-H) است. دو پیک قوی در ناحیه ۴۴۶/۷۹ و  $571/52\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاش گروه‌های  $\text{Fe}^{2+}$  و  $\text{Fe}^{3+}$  با اکسیژن است. کشش نامتقارن  $1031/70\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه Si-O است که بیانگر وجود پوشش سیلیسی بر روی سطح نانوذره  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  است. علاوه بر این، پیک‌هایی در طول موج  $700/5$  و  $2940/74\text{ cm}^{-1}$  مشاهده شده که مربوط به گروه‌های عاملی آمین ( $\text{NH}_2$ ) حاصل از ماده APTMS است. آنالیز مربوط به نانوذره نشان می‌دهد که پیک تشکیل شده در طول موج  $2361/13\text{ cm}^{-1}$  به

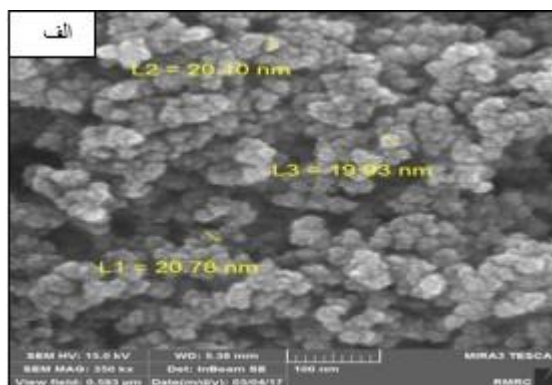
حضور گروه‌های عاملی تیول (SH) نسبت داده شده است. در این مرحله، پیک‌های حاصل در  $2848/18$  و  $2918/65\text{ cm}^{-1}$  به ترکیب آروماتیک C-H و O-CH<sub>3</sub> اختصاص داده شد. طبق نتایج برآورد شده از آنالیز FTIR می‌توان نتیجه گرفت که گروه عاملی آمین و تیول به خوبی بر روی جاذب نشانده شده‌اند. نتایج دیده شده از FTIR در مطالعه حاضر مشابه با دیگر مطالعات محققان است [۳۰-۳۲]. در تحول دیگر، تصویر TEM و SEM برای شناخت مورفولوژی نانوجاذب سنتز شده به کار گرفته شد. به کمک این دستگاه نشان داده شد که نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-SH}$  به طور منظم و یک‌نواخت توزیع شدند. به علاوه مشخص شد ذرات نانویی دارای ساختار کروی با اندازه میانگین ۲۰ نانومتر است.



شکل ۲. طیف FTIR نانوذره  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-SH}$



شکل ۳.ب. تصویر TEM نانوذره  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-SH}$



شکل ۳. الف. تصویر SEM نانوذره  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-SH}$

غلظت اولیه  $25\text{ mg/L}$  و دوز جاذب  $0/4\text{ g/L}$  در سیستم مجزا و  $0/8\text{ g/L}$  در سیستم هم‌زمان، در مقادیر pH بالاتر از ۶ راندمان حذف یون سرب و 2, 4-D کاهش می‌یابد. بالاترین بازده حذف در سیستم جذب مجزا برای سرب و 2, 4-D مربوط

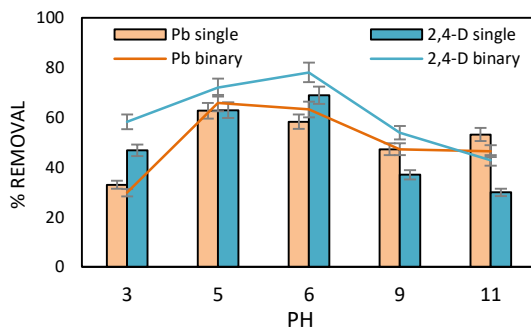
### ۳.۲. تأثیر pH محلول بر راندمان جذب

شکل ۳. الف تأثیر pH محلول بر راندمان جذب سرب و 2, 4-D با استفاده از نانوذره سنتز شده  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-SH}$  را نشان می‌دهد. شکل بیانگر آن است که تحت شرایط



همزمان در pH های ۶ و ۵ بسیار به یکدیگر نزدیک بوده و اختلاف درصد جذب آن‌ها بسیار ناچیز و در حدود ۳٪ است. از این رو مقدار pH بهینه در آزمایش‌های بعدی سیستم جذب همزمان سرب و 2,4-D، ۶ انتخاب گردید.

به pH ۵ و ۶ است که مقادیر آن به ترتیب برابر با ۶۹/۶۲٪ و ۸۴/۶۸٪ بود. در سیستم جذب همزمان بالاترین میزان حذف 2,4-D در pH برابر ۶، ۹۰/۷۸٪ به دست آمد و برای سرب در pH برابر ۵ نشان داده که مقدار آن ۵/۶۵٪ است. با توجه به شکل مشاهده می‌شود که میزان درصد جذب سرب در سیستم

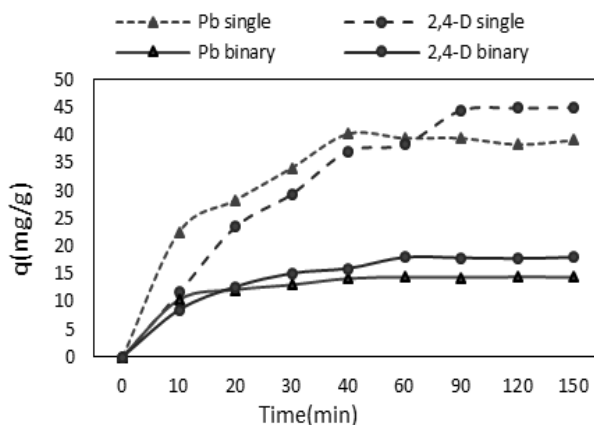


شکل ۴. الف. تأثیر pH بر جذب سرب و 2,4-D در سیستم جذب مجزا و همزمان توسط نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2-SH$  (غلظت اولیه ۲۵ mg/L و دوز جاذب ۰/۴ g/L در سیستم مجزا و ۰/۸ g/L در سیستم همزمان، دمای ۲۵ °C)

سپس در زمان‌های پس از آن به دلیل کامل شدن ظرفیت جذب، تقریباً ثابت شده است. برای مثال با افزایش زمان تماس از شروع فرایند تا زمان ۴۰ دقیقه، ظرفیت جذب سرب ۱۴/۱۲ میلی گرم بر گرم افزایش یافته است. از سوی دیگر میزان حداکثر ظرفیت جذب برای 2,4-D در زمان ۶۰ دقیقه به دست آمده که مقدار آن ۱۷/۹۳ میلی گرم بر گرم است. بنابراین طبق موارد فوق، زمان تعادل برای سرب و 2,4-D در سیستم جذب مجزا به ترتیب ۴۰ و ۹۰ دقیقه و در سیستم جذب همزمان دو آلاینده به ترتیب ۴۰ و ۶۰ دقیقه انتخاب شد.

### ۳.۳. تأثیر زمان تماس بر راندمان جذب

شکل ۴. ب. تأثیر زمان تماس را در جذب سرب و 2,4-D در غلظت اولیه ۲۵ میلی گرم در لیتر و pH بهینه طی یک دوره ۱۵۰ دقیقه نشان می‌دهد. طبق شکل، با افزایش زمان از صفر تا ۱۵۰ دقیقه، میزان ظرفیت جذب سرب و 2,4-D بیشتر می‌شود. در سیستم جذب مجزا، میزان حداکثر ظرفیت جذب سرب و 2,4-D به ترتیب در زمان‌های ۴۰ و ۹۰ دقیقه برابر با ۴۰/۲۱ و ۴۴/۴۳ میلی گرم بر گرم به دست آمد. اما در سیستم همزمان، این میزان تا زمان ۶۰ دقیقه شیب تندی داشته و



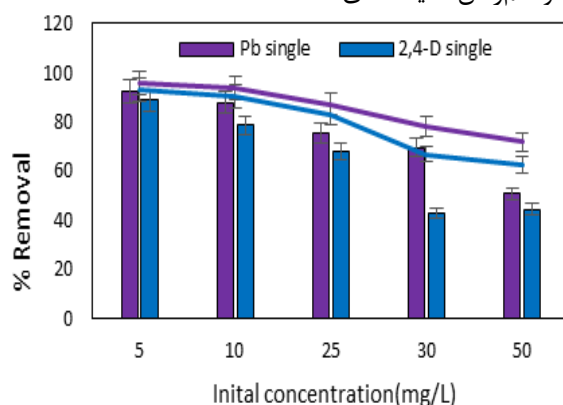
شکل ۴. ب. تأثیر زمان تماس بر جذب سرب و 2,4-D در سیستم جذب مجزا و همزمان توسط نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2-SH$  (تحت شرایط pH برابر ۵ و ۶، غلظت اولیه ۲۵ mg/L، دوز جاذب ۰/۴ g/L در سیستم مجزا و ۰/۸ g/L در سیستم همزمان، دمای ۲۵ °C)

در این مرحله، در شکل ۴. ج. تأثیر غلظت‌های اولیه سرب و 2,4-D تحت شرایط pH و زمان تماس بهینه دو سیستم، دوز

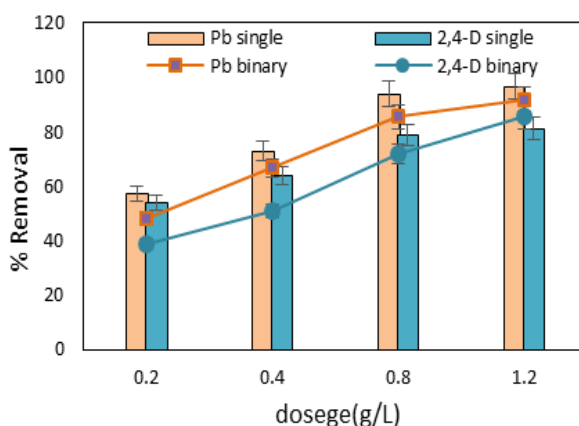
### ۳.۴. تأثیر غلظت اولیه آلاینده‌ها و دوز جاذب بر راندمان جذب

سرب و 2, 4-D تحت شرایط بهینه نشان داده شده است. براساس نتایج، در سیستم جذب مجزا با افزایش دوز جاذب از ۰/۲ به ۱/۲ گرم بر لیتر میزان درصد جذب برای سرب از ۵۸/۲۸٪ به ۹۶/۷۱٪ و برای 2, 4-D از ۵۳/۹۳٪ به ۷۸/۶۱٪ بوده است. این میزان در سیستم جذب همزمان برای سرب و 2, 4-D به ترتیب از ۴۸/۱۲٪ به ۹۲/۰۲٪ و ۳۸/۵٪ به ۸۵/۴٪ به دست آمد. همچنین براساس نمودار می توان شاهد این موضوع بود که میزان درصد حذف برای آلاینده های سرب بیشتر از 2, 4-D است. در این قسمت، مقدار دوز بهینه جاذب برای سیستم مجزا ۰/۸ گرم بر لیتر و برای سیستم همزمان دو آلاینده ۱/۲ گرم بر لیتر انتخاب شد.

جاذب ۰/۴ g/L در سیستم مجزا و ۰/۸ g/L در سیستم همزمان در دمای ۲۵ °C بر میزان درصد حذف ارائه شده است. طبق شکل، با افزایش غلظت های اولیه آلاینده ها، درصد جذب آلاینده ها توسط جاذب کاهش می یابد. در سیستم جذب مجزا، با افزایش غلظت آلاینده ها از ۵ میلی گرم بر لیتر، میزان درصد جذب سرب از ۹۲/۵۶٪ به ۵۰/۷۵٪ و برای 2, 4-D از ۸۸/۷۲٪ به ۴۳/۹۶٪ کاهش یافته است. از سوی دیگر در سیستم جذب همزمان میزان درصد جذب سرب از ۹۶/۰۶٪ به ۷۱/۸۵٪ و برای 2, 4-D از ۹۳/۲۴٪ به ۶۲/۵۶٪ کاهش یافته است. این مسئله بیانگر آن است که افزایش در غلظت های اولیه، تأثیر منفی بر درصد جذب آلاینده ها داشته است. در شکل ۴، د. تأثیر دوز جاذب بر درصد جذب مجزا و همزمان آلاینده های



شکل ۴. ج. تأثیر غلظت اولیه سرب و 2, 4-D بر جذب آن ها توسط نانوذرات مغناطیسی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>-SH (تحت شرایط pH برابر ۵ و ۶، زمان تماس ۹۰ min و ۴۰ min در سیستم مجزا و زمان تماس ۴۰ min و ۶۰ min در سیستم همزمان، دوز جاذب ۰/۴ g/L در سیستم مجزا و ۰/۸ g/L در سیستم همزمان، دمای ۲۵ °C)



شکل ۴. د. تأثیر دوز جاذب بر جذب سرب و 2, 4-D در سیستم جذب مجزا و همزمان توسط نانوذرات مغناطیسی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>-SH (تحت شرایط pH برابر ۵ و ۶، غلظت اولیه ۱۰ mg/L، زمان تماس ۴۰ min و ۹۰ min در سیستم مجزا و زمان تماس ۴۰ min و ۶۰ min در سیستم همزمان، دمای ۲۵ °C)

و همزمان در جدول ۱ نشان داده شده است. طبق نتایج می توان گفت فرایند جذب دو آلاینده در هر دو سیستم مجزا و همزمان

### ۳.۵. سینتیک جذب

پارامترهای سینتیک شبه درجه اول و دوم در دو سیستم مجزا

از مدل سینتیک شبه درجه دوم تبعیت می کند.

جدول ۱. مقادیر پارامترهای سینتیک جذب سرب و 2, 4-D بر روی  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-SH}$  در سیستم مجزا و همزمان

مدل سینتیک			آلاینده			Q exp			
شبه درجه دوم			شبه درجه اول						
qe, cal (mg/g)	$K_{II}$	$R^2$	qe, cal (mg/g)	$K_I$	$R^2$				
۱۱/۸۹	۰/۰۱۱۴	۰/۹۹۷	۵/۸۹۹	۰/۰۰۶۶۵	۰/۹۶۳۹	۱۰/۱۷۳	سرب		
۱۲/۱۰۶	۰/۰۰۶۱	۰/۹۹۰۴	۸/۱۸۹	۰/۰۲۷۵	۰/۹۶۳۵	۹/۵۲۲	2, 4-D	مجزا	سیستم
۳/۰۳۸۵	۰/۰۳۰۹	۰/۹۹۷۲	۱/۲۴۸۷	۰/۲۲۲۱	۰/۹۷۸	۷/۲	سرب		
۱۲/۷۳۸۹	۰/۰۳	۰/۹۹۲۹	۱/۰۳۷۴	۰/۰۳۶۸	۰/۹۴۸۷	۹/۳۴۹	2, 4-D	همزمان	

#### ۴. بحث و نتیجه گیری

بر روی سطح جاذب متصل شود و میزان درصد حذف آن در محیط خنثی و اسیدی افزایش یابد [۳۴، ۱۳]. در مطالعه مشابهی که برای جذب علف کش 2, 4-D با استفاده از نانوکامپوزیت گرافن مغناطیسی هیدروکسید لایه‌ای دوگانه صورت گرفته بود، نشان داده شده که افزایش pH منجر به کاهش درصد حذف علف کش شده است. به علاوه نشان داده شد مقدار pH بهینه ۵ انتخاب شده است [۳۵]. بنابراین طبق موارد بالا، pH در آزمایش‌های بعدی جذب همزمان در ۶ ثابت نگه داشته شد. با توجه به تئوری اسید و باز آرنیوس (HSAB) می توان بیان کرد که گروه‌های عاملی تیول (باز نرم) نسبت به آمین تمایل بیشتری برای اتصال به یون‌های فلزی سنگین (اسید نرم) دارند. از این رو گروه‌های تیول موجود بر روی سطح جاذب می‌توانند با یون‌های سرب اتصال برقرار کنند و کمپلکس بین فلز و گوگرد تشکیل شود [۳۶-۳۸]. علت کاهش درصد جذب یون‌های سرب در pH پایین را می‌توان این گونه بیان کرد که در  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$  یون‌های  $\text{H}^+$  در محلول بر گروه‌های عاملی تیول و آمین تأثیر می‌گذارد و باعث مثبت شدن این گروه‌ها می‌شود. این عملکرد موجب می‌شود تا یک نیروی دافعه الکترواستاتیک بین یون‌های فلزی و سایت‌های موجود در سطح بیرونی  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-SH}$  به وجود آید و پس از آن منجر به کاهش درصد جذب شود. از این رو درصد جذب در pH ۵ به بعد افزایش می‌یابد و در pH برابر ۶ به حداکثر مقدار خود می‌رسد. با توجه به شیب نمودارها ملاحظه می‌شود که در سیستم جذب همزمان اختلاف چندانی بین درصد جذب سرب در pH برابر ۵ و ۶ وجود ندارد؛ بنابراین pH برابر ۶ به عنوان pH بهینه برای آزمایش‌های بعدی سرب انتخاب شد. برخی از ویژگی‌های فلزات همانند شعاع یونی، وزن اتمی، الکترونگاتیویته بر راندمان جذب آن‌ها مؤثر است؛ به طوری که با افزایش این

به طور کلی pH محلول تأثیر بسیاری در جذب سرب و 2, 4-D بر روی سایت‌های فعال موجود در سطح جاذب  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-SH}$  دارد؛ به طوری که این پارامتر می‌تواند شارژ سطحی و درجه یونیزاسیون جاذب را تغییر دهد. قبل از آزمایش‌های جذب ابتدا مقدار نقطه ایزوالکتریک ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) جاذب اندازه‌گیری شد و مقدار آن ۶/۳۵ به دست آمد. در  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$  بار جاذب به علت حضور یون‌های هیدروژن دارای بار مثبت می‌شود و در  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$  بار جاذب به علت حضور یون‌های هیدروکسید منفی می‌شود و هرگاه سطح pH محلول برابر با  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  باشد، تعامل الکترواستاتیک بین جاذب و جذب سطحی ناچیز است [۳۳]. در شکل ۴ الف ملاحظه می‌شود با افزایش pH از ۳ به ۶، درصد جذب 2, 4-D از ۴۶/۷۸٪ به ۶۸/۹۲٪ افزایش می‌یابد. اما درصد جذب در pHهای قلیایی نسبت به pHهای اسیدی و خنثی بسیار کمتر است. این احتمالاً به واسطه حضور گروه‌های هیدروکسیل ( $\text{OH}^-$ ) در محلول است که موجب می‌شود تا سطح جاذب  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-SH}$  توسط  $\text{OH}^-$  اشغال شوند و سپس از طریق ایجاد نیروی دافعه الکترواستاتیک باعث شود تا جذب یون‌های 2, 4-D توسط جاذب مغناطیسی کاهش یابد. علت بالا بودن میزان درصد جذب در pHهای اسیدی و خنثی را می‌توان این گونه بیان کرد که چون 2, 4-D یک اسید ضعیف است و مقدار PKa (ثابت تفکیک اسید) آن برابر با ۲/۸۱ است. در pH بالاتر از pKa، گروه‌های کربوکسیل موجود در ساختار مولکول‌های 2, 4-D به صورت آنیونی در آب غالب می‌شود که این عامل تأثیر مثبتی بر فرایند جذب آن می‌گذارد. در این حالت 2, 4-D می‌تواند به گروه‌های آمینی با بار مثبت موجود



ویژگی‌ها، میزان جذب فلزات افزایش پیدا می‌کند [۳۹]. به‌علاوه طبق شکل ۴ الف مشاهده می‌شود که میزان درصد حذف دو آلاینده در سیستم هم‌زمان نسبت به سیستم مجزا تا حدودی بیشتر است؛ به‌طوری که در pH بهینه میزان درصد حذف سرب در سیستم هم‌زمان در حدود ۲/۸۱٪ از سیستم مجزای آن بیشتر است. اما این میزان درصد اختلاف برای سم 2, 4-D برابر با ۹/۲۵٪ است. این پدیده نشان می‌دهد حضور هم‌زمان دو آلاینده در یک محیط آبی می‌تواند بر یکدیگر تأثیر بگذارد و درصد حذف آن‌ها افزایش یابد. این امر ممکن است به علت تشکیل کمپلکس بین گروه‌های کربوکسیل ( $\text{COO}^-$ ) موجود در سم 2, 4-D و سرب باشد [۳۶]. اثر زمان تماس بر روی ظرفیت جذب سرب و 2, 4-D در شکل ۴ ب بررسی شد. طبق شکل، در سیستم هم‌زمان ظرفیت جذب سرب در زمان ۴۰ دقیقه ابتدایی بیشترین مقدار را داشته و در حدود ۱۴/۱۲ میلی‌گرم بر گرم به دست آمده است. برای علف‌کش 2, 4-D نیز حداکثر ظرفیت جذب در زمان ۶۰ دقیقه صورت گرفت و مقدار آن ۱۷/۹۳ میلی‌گرم بر گرم تعیین شد. پس از این زمان ظرفیت جذب برای هر دو آلاینده تقریباً ثابت شده است. ثابت شدن ظرفیت جذب برای سرب در زمان بعد از ۴۰ دقیقه و برای 2, 4-D در زمان بعد از ۶۰ دقیقه، به این دلیل است که یون‌های جذب‌شونده در دو فاز جامد و مایع تقریباً به حالت تعادل می‌رسند و میزان جذب یون‌ها به سطح جاذب و نیز درصد برگشت یون‌ها از سطح ذرات جاذب به درون محلول برابر می‌شود. این حالت به علت اشباع شدن سایت‌های جذبی و گروه‌های عاملی سطحی رخ می‌دهد. در واقع به‌طور کلی می‌توان بیان کرد که با افزایش زمان تماس، کارایی فرایند جذب افزایش یافته که این روند به علت وجود نیروهای قوی بین مولکولی جذب‌شونده‌ها و سطح جاذب است [۳۸]. در اینجا همچنین مشاهده می‌شود که 2, 4-D در فرایند جذب هم‌زمان در زمان کمتری (۶۰ دقیقه) نسبت به فرایند مجزای خود (۹۰ دقیقه) به حالت تعادل رسیده است. این امر ممکن است به دلیل اثر سینرژیستی یون‌های مثبت فلزی با گروه‌های کربوکسیل منفی ( $\text{COO}^-$ ) موجود در ساختار 2, 4-D باشد [۳۸، ۴۰]. نتایج تأثیر غلظت اولیه آلاینده‌ها و دوز جاذب بر راندمان جذب نشان داد که با افزایش دوز جاذب از ۰/۲ به ۱/۲ گرم بر لیتر، میزان درصد حذف برای سرب و 2, 4-D برای مثال در غلظت اولیه ۲۵ میلی‌گرم از هر آلاینده به ترتیب از ۴۸/۱۲٪ به ۹۲/۰۲٪ و از ۳۸/۵٪ به ۸۵/۴٪ افزایش یافته است. همچنین براساس نمودار می‌توان شاهد آن بود که تغییرات میزان جذب برای آلاینده 2, 4-D شدیدتر از سرب است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، در

این مقاله بخشی از پایان‌نامه و طرح تحقیقاتی با عنوان «تعیین میزان جذب هم‌زمان یون‌های فلزات سنگین (سرب و کادمیوم) و سم 2, 4-D از محلول‌های آبی توسط نانوذرات دو عاملی مغناطیسی اصلاح‌شده با گروه‌های آمین و تیول» مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی ایران در سال ۱۳۹۵ با کد اخلاق IR.IUMS.REC 1395.9411388003 است که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی ایران و ستاد ویژه توسعه فناوری نانو اجرا شده است.

برای هر دو آلاینده، نتیجه بهتری را ارائه داده و موفق‌تر بوده است. بدین ترتیب، از جاذب سنتز شده چندمنظوره که پتانسیل بالایی در حذف هم‌زمان آلاینده‌های آلی و معدنی از محیط‌های آبی دارد و در غلظت‌های پایین نتیجه بهتر داده است، می‌توان از آن در تصفیه ثالثیه که دوز آلاینده‌ها پایین است، استفاده کرد.

## تشکر و قدردانی

## References

- [1]. Karimi Takanlu L, Farzadkia M, Mahvi AH, Esrafilu A, Golshan M. Optimization of adsorption process of Cadmium ions from synthetic wastewater using synthesized iron magnetic nanoparticles ( $Fe_3O_4$ ). Iranian Journal of Health and Environment 2014; 7(2): 84-171. (Persian)
- [2]. Salman JM, Al-Saad KA. Adsorption of 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid onto date seeds activated carbon: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. Int J Chem Sci, 2012; 10: 677. 2012;690.
- [3]. Koner S, Pal A, Adak A. 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 2012; 6(4): 995-1006.
- [4]. Hameed B, Salman J, Ahmad A. Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2, 4-D pesticide on activated carbon derived from date stones. Journal of Hazardous Materials 2009; 163(1): 121-26.
- [5]. Ova D, Ovez B. 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid removal from aqueous solutions via adsorption in the presence of biological contamination. Journal of Environmental Chemical Engineering 2013; 1(4): 813-21.
- [6]. Raouf GA, Qusti SY, Ali AM, Dakhakhni TH. The mechanism of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid neurotoxicity on rat brain tissue by using FTIR spectroscopy. Life Science Journal 2012; 9(4): 1686-97.
- [7]. Bradl H. Heavy metals in the environment: origin, interaction and remediation: Academic Press; 2005.
- [8]. Alkorta I, Hernández-Allica J, Becerril J, Amezcaga I, Albizu I, Garbisu C. Recent findings on the phytoremediation of soils contaminated with environmentally toxic heavy metals and metalloids such as zinc, cadmium, lead, and arsenic. Reviews in Environmental Science and Biotechnology 2004; 3(1): 71-90.
- [9]. Singh O, Labana S, Pandey G, Budhiraja R, Jain R. Phytoremediation: an overview of metallic ion decontamination from soil. Applied microbiology and biotechnology 2003; 61(5-6): 405-12.
- [10]. Fu F, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. Journal of environmental management 2011; 92(3): 407-18.
- [11]. Kundu S, Pal A, Dikshit AK. UV induced degradation of herbicide 2, 4-D: kinetics, mechanism and effect of various conditions on the degradation. Separation and Purification Technology 2005; 44(2): 121-9.
- [12]. Jung BK, Hasan Z, Jhung SH. Adsorptive removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) from water with a metal organic framework. Chem Eng J. 2013; 234: 99-105.
- [13]. Afkhami A, Saber-Tehrani M, Bagheri H. Simultaneous removal of heavy-metal ions in wastewater samples using nano-alumina modified with 2, 4-dinitrophenylhydrazine. Journal of Hazardous Materials 2010; 181(1): 836-44.
- [14]. Nguyen TC, Loganathan P, Nguyen TV, Vigneswaran S, Kandasamy J, Naidu R. Simultaneous adsorption of Cd, Cr, Cu, Pb, and Zn by an iron-coated Australian zeolite in batch and fixed-bed column studies. Chemical Engineering Journal 2015; 270: 393-404.
- [15]. Koner S, Pal A, Adak A. 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 2012; 6(4): 995-1006.
- [16]. Singh S, Barick K, Bahadur D. Functional oxide nanomaterials and nanocomposites for the removal of heavy metals and dyes. Nanomaterials and Nanotechnology 2013; 3: 20.
- [17]. Mdoe J. direct synthesis of SH/ $NH_2$  bifunctionalized mesoporous silica using cardanol as a template. Clean water for today and tomorrow 2017.
- [18]. Wang W, Fang C, Wang X, Chen Y, Wang Y, Feng W, et al. Modifying mesoporous silica nanoparticles to avoid the metabolic deactivation of 6-mercaptopurine and methotrexate in combinatorial chemotherapy. Nanoscale 2013; 5(14): 53-6249.
- [19]. Chiu S-J, Wang S-Y, Chou H-C, Liu Y-L, Hu T-M. Versatile synthesis of thiol-and amine-bifunctionalized silica nanoparticles based on the ouzo effect. Langmuir 2014; 30(26):7 676-86.
- [20]. Zhang J, Ding T, Zhang Z, Xu L, Zhang C. Enhanced adsorption of trivalent arsenic from water by functionalized diatom silica shells. PloS one 2015; 10(4): e0123395.
- [21]. Esrafilu A, Farzadkia M, Jonidi Jafari A, Izanloo M. Removal of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid Herbicide From Aqueous Solutions by Functionalization Nanoparticles Magnetic: Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Studies. JNKUMS. 2018; 9 (4) :1-8. (Persian)
- [22]. Ehrampoush MH, Miria M, salmani MH. Cadmium removal from aqueous solution by green synthesis iron oxide nanoparticles with tangerine peel extract. Journal of Environmental Health Science and Engineering 2015; 13: 1-9.
- [23]. Tahergorabi M, Esrafilu A, Kermani M, Shirzad-Siboni M. Application of thiol-functionalized mesoporous silica-coated magnetite nanoparticles for the adsorption of heavy metals. Desalination and Water Treatment 2016; 57(42): 19834-45.
- [24]. Standard Method for Water and Wastewater Treatment. 2003.
- [25]. Tan Y, Chen M, Hao Y. High efficient removal of Pb (II) by amino-functionalized  $Fe_3O_4$  magnetic nano-particles. Chemical Engineering Journal 2012; 191: 104-11.
- [26]. Naiva TK, Bhattacharya AK, Das SK. Adsorption of Cd (II) and Pb (II) from aqueous solutions on activated alumina. Journal of Colloid and Interface Science 2009; 333(1): 14-26.
- [27]. Yuan Q, Chi Y, Yu N, Zhao Y, Yan W, Li X, et al. Amino-functionalized magnetic mesoporous microspheres with good adsorption properties. Materials Research Bulletin 2014; 49: 279-84.
- [28]. Qiu H, Lv L, Pan B-c, Zhang Q-j, Zhang W-m, Zhang Q-x. Critical review in adsorption kinetic models. Journal of Zhejiang University-Science A. 2009; 10(5): 716-24.

- [29]. Zhang S, Zhao X, Niu H, Shi Y, Cai Y, Jiang G. Superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as catalysts for the catalytic oxidation of phenolic and aniline compounds. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 167(1): 560-66.
- [30]. Wang I, Zheng S, Shao Y, Liu J, Xu Z, Zhu D. 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* 2010; 349(1): 293-99.
- [31]. Strand M. Amino-Functionalized Magnetic Nanoparticles for Extraction of Naphthenic Acids: NTNU; 2016.
- [32]. Yao QX, Jia MC, Men JF, editors. Synthesis of HS/NH<sub>2</sub>-bi-functional mesoporous silica and its adsorption of Co (II) and Mn (II) in dilute solutions. *Applied Mechanics and Materials*; 2012: Trans Tech Publ.
- [33]. Kakavandi B, Jonidi Jafari A, Rezaei Kalantary R, Nasser S, Esrafil A, Gholizadeh A, et al. Simultaneous adsorption of lead and aniline onto magnetically recoverable carbon: Optimization, modeling and mechanism. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 2016; 91(12): 3000-10.
- [34]. Bakhtiary S, Shirvani M, Shariatmadari H. Characterization and 2, 4-D adsorption of sepiolite nanofibers modified by N-cetylpyridinium cations. *Microporous and Mesoporous Materials* 2013; 168: 30-36.
- [35]. Zhang F, Song Y, Song S, Zhang R, Hou W. Synthesis of magnetite-graphene oxide-layered double hydroxide composites and applications for the removal of Pb (II) and 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solutions. *ACS applied materials & interfaces* 2015; 7(13): 7251-63.
- [36]. Ptaszynski B, Zwolinska Z. Lead (II) and cadmium (II) compounds with 2,4 dichlorophenoxyacetic acid (2,4D) and 2-(2,4-dichlorophenoxy)-propionic acid (2,4DP): Synthesis and properties. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2004; 75: 301.
- [37]. Zhang S, Zhang Y, Liu J, Xu Q, Xiao H, Wang X, et al. Thiol modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> as a robust, high effective, and recycling magnetic sorbent for mercury removal. *Chemical Engineering Journal* 2013; 226: 30-8.
- [38]. Singh S, Barick K, Bahadur D. Surface engineered magnetic nanoparticles for removal of toxic metal ions and bacterial pathogens. *Journal of Hazardous Materials* 2011; 192 (3): 1539-47.
- [39]. Sengil IA, Özacar M. Competitive biosorption of Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions onto valonia tannin resin. *Journal of Hazardous Materials* 2008; 166 (2-3): 1488-94.
- [40]. Mata Y, Blázquez M, Ballester A, González F, Munoz J. Biosorption of cadmium, lead and copper with calcium alginate xerogels and immobilized *Fucus vesiculosus*. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 163(2): 555-62.
- [41]. Roundhill DM. *Extraction of metals from soils and waters*: Springer Science & Business Media; 2001.
- [42]. Jiang L, Li S, Yu H, Zou Z, Hou X, Shen F, et al. Amino and thiol modified magnetic multi-walled carbon nanotubes for the simultaneous removal of lead, zinc, and phenol from aqueous solutions. *Applied Surface Science* 2016; 369: 398-413.

## Efficiency Comparison of Single and Binary Mixture Adsorption Processes of Lead (II) and 2, 4-D by Bi-Functional Magnetic Iron Oxide Nanoparticles from Water Matrix: Kinetic Studies

Ali Esrafil<sup>1</sup>, Maryam Izanloo<sup>2,3\*</sup>, Mahdi Farzadkia<sup>1</sup>, Ahmad Jonidi Jafari<sup>1</sup>, Mina Yousefi<sup>4</sup>

1. Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
2. MSc, Student Research Committee, Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
3. Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, North Khorasan University of Medical Sciences, Bojnord, Iran
4. MSc Student, Environmental Science and Technology Research Center, Department of Environmental Health Engineering, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences

### Abstract

**Background** Nowadays, due to the irreparable effects imposed on aquatic ecosystems, organisms and humans, the removal of heavy metals and herbicides from water sources has extremely become vital. In recent years, the process of adsorbing contaminants with magnetic nanoparticles has gained lots of attention. Therefore, the present study aimed to synthesize Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>-SH nanoparticles as an adsorbent for adsorption of the contaminants of Pb and 2,4-D from water.

**Materials & Methods** To evaluate the effect of independent variables such as pH (3-11), contact time (0-150min), adsorbent dose (0.2-1.2g/L) and adsorbate concentration (5-50mg/L) on the contaminant removal and determine the optimal conditions, the method of one factor at the time was used by design expert software. Nanoparticles were synthesized via a co-precipitation method and their morphology were characterized by TEM, XRD, FT-IR and SEM. Finally, the experiments were performed on aqueous solution.

**Results** Structural analysis revealed that adsorbent has a spherical structure with a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> core and SiO<sub>2</sub> shell, modified by both amine and thiol functional groups. The results of experiments showed that the maximum adsorption efficiency of single system occurred at pH 5 and contact time 40 min for lead and at pH 6 and contact time 90 min for 2,4-D. Also the optimal values of adsorbent dose and initial concentration obtained 0.8 g/L and 10 mg/L. In the binary adsorption system, the maximum adsorption efficiency determined at pH 6 and contact time 40 min for lead and contact time 60 min for 2,4-D and adsorbent dose 1.2 g/L.

**Conclusion** According to the results, the bi-functional nanoadsorbent could be effectively used for the simultaneous removal of inorganic and organic pollutants from various aqueous solutions.

**Received:** 2018/05/14

**Accepted:** 2018/07/22

**Keywords:** Adsorption, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>-SH Np, lead, 2, 4-D.