

مروری بر روش‌های حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی

محمدحسین فاتحی^{۱*}، جلال شایگان^۲، محمد ذبیحی^۳

۱. دانشجوی دکتری دانشکده مهندسی شیمی و نفت دانشگاه صنعتی شریف

۲. استاد دانشکده مهندسی شیمی و نفت دانشگاه صنعتی شریف

۳. استادیار دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی سهند تبریز

(تاریخ دریافت ۱۳۹۶/۰۵/۳۱؛ تاریخ تصویب ۱۳۹۶/۱۲/۱۹)

چکیده

مقاله حاضر به طور خلاصه به تعریف فلزات سنگین از جنبه‌های مختلف، منابع تولید و آثار منفی آنها بر سلامتی انسان، استانداردها و قوانین تنظیمی مراجع مختلف برای رعایت حدود مجاز و در نهایت نیز به بررسی روش‌های تصفیه، جداسازی و حذف این عناصر پرداخته است. در خصوص روش‌های جداسازی، محدوده وسیعی از فرایندها و معایب و مزایای هریک از انواع قدیمی تا فناوری‌های نوین، بررسی شده که شامل رسوب‌دهی شیمیایی، انعقاد لخته‌سازی، شناورسازی، تبادل یونی، تصفیه الکتروشیمیایی، فیلتراسیون غشایی و جذب سطحی می‌شوند. در این میان، به جذب سطحی به عنوان یک رویکرد ساده ولی کارآمد، به‌طور ویژه پرداخته شده است و انواع جاذب‌ها شامل کربن فعال، نانولوله‌های کربنی، گرافن اکساید، جاذب‌های زیستی مطالعه شده‌اند. امروزه، مواد نانو با توجه به ویژگی‌های منحصر به فردی همچون مساحت سطح زیاد، سایت‌های فعال فراوان و ظرفیت جذب بسیار خوب، کاربردهای چشم‌گیری در تصفیه محیط‌های آب و فاضلاب از خود نشان داده‌اند. در این میان، نانوذرات مغناطیسی اکسیدهای آهن به عنوان جاذب‌های مقرون به صرفه، با راندمان بالا و دوستدار محیط زیست بررسی شده‌اند.

کلیدواژه‌گان: جذب سطحی، روش‌های حذف، فلزات سنگین، محیط‌های آبی، نانوذرات مغناطیسی.

مقدمه

فلزاتی مانند کروم، مس، کلسیم، کبالت، آهن، پتاسیم، منگنز، منیزیم، سدیم، نیکل و روی در حد غلظت‌های محدود کارکرد خردمغذی^۳ دارند و به عنوان کاتالیست در واکنش‌های زیست‌شیمیایی و تثبیت‌کننده ساختارهای پروتئینی و دیواره سلولی عمل می‌کنند. بعضی از این فلزات (مانند آهن، مس و نیکل) در واکنش‌های اکسایش-کاهش شرکت می‌کنند، برخی دیگر (مانند منیزیم و روی) برای پایدار کردن آنزیم‌های مختلف و DNA سلول با استفاده از نیروهای الکترواستاتیکی کاربرد دارند و تعدادی نیز (مانند پتاسیم و سدیم) به‌منظور تنظیم فشار اسمزی درون سلولی مورد نیازند [۵].

از سوی دیگر، بسیاری از فلزات مانند کادمیوم، سرب و جیوه علاوه بر اینکه ضروری نیستند و تأثیری در واکنش‌های زیستی ندارند، تهدیدی برای حیات موجودات زنده به‌خصوص ریزندام‌ها تلقی می‌شوند. قدرت این فلزات در پیوند با سایت‌های اکسیژن و گروه‌های شامل تیول موجود در سلول بیشتر از فلزات ضروری است و در نتیجه همین موضوع سبب جایگزینی آنها و مسمومیت می‌شود. علاوه بر این، در غلظت‌های زیاد، هر دو دسته فلزات ضروری و غیرضروری می‌توانند به غشاهای سلولی آسیب برسانند، اختصاصی بودن آنزیم‌ها را تغییر دهند، عملکردهای درون سلولی را مختل کرده و ساختار دنا را معیوب کنند [۶].

بیشتر فلزات سنگین عناصر در حالت گذار^۴ هستند که ظرفیت اوربیتال d آنها کاملاً پر نشده است. این اوربیتال‌های خالی کاتیون‌های فلزی را به‌شدت مستعد تشکیل کمپلکس می‌کنند که همین موضوع در غلظت‌های بسیار کم این یون‌ها، تأثیر زیادی در واکنش‌های سلولی موجودات زنده دارد. در غلظت‌های بیشتر، یون‌های فلزات سنگین کمپلکس‌های نامشخصی را درون سلول تشکیل می‌دهند که به مسموم شدن آن منجر می‌شوند. این وضعیت برای برخی از کاتیون‌ها مانند کادمیوم، جیوه و نقره، بحرانی‌تر است و فعالیت حیاتی سلول‌ها را به‌شدت به مخاطره می‌اندازد [۷]. فلزات سنگین توانایی ترکیب با نوکلئیک اسیدها، پروتئین‌ها و دگرگشته‌های^۵ سلول را دارند. این موضوع سبب می‌شود که

در سی سال گذشته، عبارت «فلزات سنگین» به‌طور گسترده‌ای در مقالات و قوانین ایمنی و زیست‌محیطی به کار برده شده است، ولی طی این مدت در بسیاری موارد تعاریف متنوع و در برخی موارد ناهمسانی از این ترکیب ارائه شده است. این موضوع سبب شد که آیوپاک در سال ۲۰۰۲، تعاریف مختلف این واژه و کاربردهای گوناگون آن را طی یک گزارش فنی بررسی کند. در این گزارش به تعاریف مختلفی از فلز و انواع مختلف آن مانند نیمه‌فلزات^۱، فلزات سبک، سنگین، ضروری، مفید، سمی، فراوان، در دسترس و کمیاب^۲ اشاره شده است.

تعاریف زیادی در خصوص فلزات سنگین براساس چگالی، وزن اتمی، عدد اتمی، سمیت و یا برپایه دیگر خواص شیمیایی از سال ۱۹۵۵ در منابع مختلف توسط محققان ارائه شده است. اگرچه در بیشتر موارد این فلزات براساس چگالی زیاد (۳/۵ تا ۷ گرم بر سانتی‌متر مکعب) معرفی می‌شوند، توجه به سایر مفاهیم فیزیکی-شیمیایی و میزان سمیت نیز الزامی است. به‌طور مثال، فلز سدیم به‌تنهایی مخاطرات جدی برای سلامتی انسان دارد، ولی بیشتر افراد به کلراید سدیم در رژیم روزانه غذایی خود نیاز دارند. در مثالی دیگر می‌توان به کاربرد کروم و آلیاژهای آن در پزشکی و دندانپزشکی اشاره کرد، در صورتی که کرومات به عنوان یک ترکیب سرطان‌زا شناخته شده است. خلاصه اینکه برای تعریف دقیق‌تر فلزات سنگین، باید به‌طور مشخص با اشاره درست به ترکیب مربوط به آن فلز و براساس خواص شیمیایی، زیستی و میزان سمیت آن اظهار نظر کرد [۱]. برخی منابع دیگر از فلزات و شبه‌فلزات با خواص سمی که تمایل به انباشتگی در زنجیره غذایی دارند، به عنوان فلزات سنگین یاد کرده‌اند [۲]. سازمان بهداشت جهانی در گزارش خود تعداد عناصر بیشتری را به عنوان فلزات سنگین خطرناک برای سلامت عمومی، منتشر کرده است. در این لیست مواردی همچون بریلیوم با عدد اتمی چهار و دومین عنصر فلزی سبک بعد از لیتیوم، آلومینیوم با چگالی ۲/۷ گرم بر سانتی‌متر مکعب و حتی آرسنیک و سلنیوم، که شبه‌فلز و حتی غیرفلز هستند، مشاهده می‌شوند [۳].

آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا برخی فلزات سنگین (در حد مقادیر کم) را برای سلامتی انسان مفید می‌داند [۴].

1. Metalloid or Semimetal
2. Trace metal

3. Micronutrient (معادل استفاده‌شده این واژه، توسط فرهنگستان زبان و ادب فارسی پیشنهاد شده است)

4. Transition

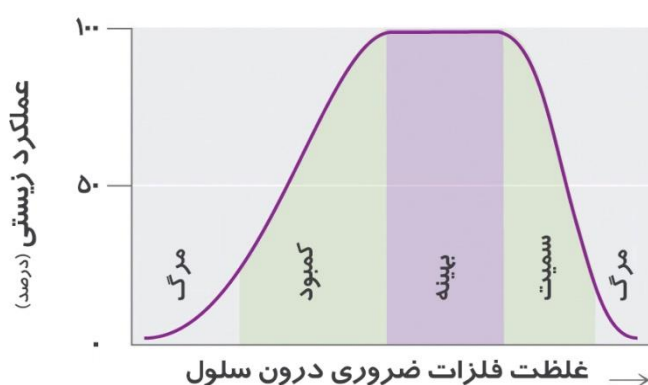
5. Metabolite (معادل استفاده‌شده این واژه، توسط فرهنگستان زبان و ادب فارسی پیشنهاد شده است)

بیش از حد بهینه، سبب ایجاد مسمومیت خواهند شد. به بیان دیگر، همه فلزات، پتانسیل سمی بودن و ایجاد تأثیرات منفی در غلظت‌های زیاد را دارند. در شکل ۱ عملکرد زیستی براساس غلظت فلزات ضروری موجود در سلول را می‌توان مشاهده کرد.

عملکردهای زیستی سلول‌های آلوده دچار تغییر شود و یا به کلی از بین برود و در نتیجه سلامت سلول با معایب جدی مواجه شود [۸]. در جدول ۱ فلزات براساس شاخص تأثیر بر سلامت سلول‌ها، تقسیم‌بندی شده‌اند. باید دقت داشت که حتی فلزات ضروری در غلظت‌های

جدول ۱. دسته‌بندی فلزات براساس شاخص تأثیر بر سلامت سلولی

فلزات بدون تأثیر مثبت	فلزات با تأثیر مثبت احتمالی	فلزات ضروری
آلومینیوم، آنتیموان، آرسنیک، باریوم، برلیوم، کادمیوم، سرب، جیوه، نقره، استرونتیوم و تالیوم	بور، نیکل، سیلیسیوم، وانادیوم و ید	کبالت، کروم (سه‌ظرفیتی)، مس، آهن، منگنز، مولیبدن، سلنیوم و روی



شکل ۱. منحنی میزان عملکرد زیستی براساس غلظت فلزات ضروری

کارخانه‌های تولید رنگ، خطوط تولید باتری و آلیاژهای فلزی و واحدهای تولید چرم نیز از جمله منابع صنعتی تولیدکننده فلزات سنگین هستند [۱۳ و ۱۴].

جدول ۲ به طور خلاصه منابع تولید فلزات سنگین ناشی از فعالیت‌های انسانی و صنعتی و تأثیرات نامطلوب این فلزات را بر سلامت انسان نشان می‌دهد. همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، یادآوری این نکته ضروری است که برخی از این فلزات در غلظت‌های کم نه‌تنها مضر نیستند بلکه سلول‌های بدن به آنها نیاز دارند و مفیدند به طوری که در برخی موارد مانند سلنیوم، بیماری‌های زیادی ناشی از کمبود این عنصر در بدن مشاهده شده است. همچنین، باید دقت داشت که تأثیرات نامطلوب این فلزات علاوه بر غلظت زیاد، بسته به ترکیب شیمیایی، فاز حامل، شرایط محیطی، چگونگی و مدت تماس با بدن، تجمع در بافت‌های زنجیره غذایی و نیز هم‌افزایی بر اثر وجود سایر فلزات و ترکیبات موجود در محیط متغیر خواهد بود.

همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، می‌توان عملکرد را در سه ناحیه کمبود، بهینه و مسمومیت تقسیم‌بندی کرد که هم در غلظت‌های بسیار کم و هم در غلظت‌های زیاد، شاهد عملکرد نامطلوب هستیم. شایان یادآوری است که غلظت مربوط به هر یک از نواحی عملکردی، برای هر عنصر متفاوت است [۹].

منابع تولیدکننده فلزات سنگین

یون‌های فلزات سنگین در محیط زیست هم به صورت طبیعی و هم از فعالیت‌های صنعتی به وجود می‌آیند [۱۰]. به طور مثال، پوسته زمین حاوی آرسنیک حدود ۰/۰۰۰۰۵ درصد است [۱۱]. این عنصر از لحاظ فراوانی در پوسته زمین، آب دریا و بدن انسان به ترتیب در رتبه ۲۰، ۱۴ و ۱۲ قرار گرفته است. واکنش‌های جوی، فعالیت‌های میکروبی و فوران‌های آتش‌فشانی از عوامل طبیعی تولیدکننده این ماده هستند [۱۲]. صنایع تولید کاغذ، فعالیت‌های معدنی، واحدهای آبکاری و ذوب فلزات، کارخانه‌های تولید برق، صنایع ساخت وسایل الکترونیکی،

قابلیت تجمع در بافت‌های حیاتی بدن انسان (کبد، قلب و مغز) و ایجاد تأثیرات مخرب بازگشت‌ناپذیر در سلول‌ها، خطرناک‌ترند [۱۵].

اگرچه همه فلزات سنگین در غلظت‌های بیشتر از حد مجاز، تأثیرات مخربی بر سلامتی انسان دارند، در این میان کاتیون‌هایی همچون سرب، کادمیوم و جیوه به دلیل

جدول ۲. مهم‌ترین منابع صنعتی تولیدکننده فلزات سنگین و تأثیرات این فلزات بر سلامتی انسان

فلز	مهم‌ترین منابع تولید	تأثیرات نوعی	مراجع
آرسنیک	قارچ‌کش‌ها، حشره‌کش‌ها و علف‌کش‌ها، ذوب فلزات، محصول جانبی فعالیت‌های معدنی	ایجاد برونشیت و در غلظت‌های زیاد سرطان، اختلال در عملکرد گروه تیول آنزیم‌های درون سلولی و از بین بردن پروتئین‌ها	۱۶
کادمیوم	آبکاری و جوشکاری فلزات، محصول جانبی استخراج فلزاتی همچون سرب، روی و مس، صنایع تولیدکننده کودهای شیمیایی، کارخانه‌های تولیدی حشره‌کش‌ها، باتری‌های نیکل-کادمیوم، واحدهای شکافت هسته‌ای و تولید تتراآیل سرب	ایجاد سرطان بر اثر آسیب به کلیه، بیماری ای‌تای-ای‌تای، ایجاد برونشیت و بیماری‌های روده‌ای طی استنشاق بخارهای این ماده، اختلال در عملکرد کبد و مغز، کم‌خونی و فشار خون و ایجاد نقص در سیستم قلبی و عروقی، ایمنی و تولید مثل	۱۷ و ۱۸
کروم	استخراج فلزات، صنایع شیمیایی، فرایندهای استفاده‌کننده از کرومات، واحدهای سیمان و مواد نسوز، واحدهای تولید چرم	تحریک و سوزش پوست و مجاری بینی، سرطان‌زا (کاتیون شش‌ظرفیتی)، تأثیرات مخرب بر دنا و اختلالات کروموزومی، سردرد، حالت تهوع و استفراغ، اسهال	۱۹ و ۲۰
سرب	احتراق موتورهای وسایل نقلیه، واحدهای ذوب سرب، سوزاندن زغال سنگ و سوخت‌های فسیلی، برخی از حشره‌کش‌ها، لوله‌کشی آب واحدهای مسکونی	در کودکان: مسمومیت خونی، کاهش بهره هوشی، عقب‌ماندگی‌های ذهنی و عصبی، کاهش شنوایی، معلولیت‌های گفتاری، تعویق رشد و رفتارهای پرخاشگرانه در بزرگسالان: اختلالات تولید مثل مانند کاهش تعداد اسپرم و افزایش سقط جنین، آسیب‌های مغزی، کلیوی و گوارشی. تأثیرات نامطلوب بر سیستم مرکزی عصبی، فشار خون و متابولیسم ویتامین D (در موارد شدید)	۲۱
روی	واحدهای استخراج فلز، فرایندهای گالوانیزه کردن، کارخانه‌های تولید آلیاژ برنج، آبکاری فلزات، لوله‌کشی آب	افسردگی و سستی، افزایش عطش، ایجاد سوزش و تحریک پوست و مجاری مخاطی (در صورت استنشاق بخار فلز)	۲۲
منگنز	تولید فرومنگنز، مواد افزودنی به سوخت حاوی منگنز، الکترودهای جوشکاری، سوزاندن مواد حاوی منگنز	مسمومیت سیستم مرکزی عصبی، التهابات ریوی (از طریق تماس، جذب و استنشاق)	۲۳
نیکل	صنایع استخراج فلزات، صنایع فرآوری غذایی (به عنوان کاتالیست و رنگدانه)، صنایع تولید فولاد ضد زنگ و دیگر آلیاژهای مقاوم در برابر خوردگی و حرارت، احتراق سوخت‌های حاوی نیکل، سوزاندن سوخت‌های فسیلی و زغال سنگ	حساسیت‌های پوستی، التهاب و سرطان ریه، مسمومیت سیستم قلبی-عروقی و کلیه‌ها، اختلالات سیستم تولید مثل، حالت تهوع و ایجاد سرطان	۲۴ و ۲۵
سلنیوم	استخراج فلز و ساخت آلیاژ، تولید شیشه، صنایع کشاورزی (کود، خوراک دام و ...) تجهیزات الکتریکی (نیمه‌هادی‌ها، کابل و اتصالات)، فتوکپی، کاتالیست در صنایع دارویی، شامپوهای ضد شوره، رنگدانه‌ها، افزودنی سوخت، روغن و صنایع لاستیک، سوزاندن سوخت‌های فسیلی، گازهای خروجی از پالایشگاه‌ها، سوزاندن پسماندها	ایجاد سوزش در غشاهای مخاطی، ورم و التهاب ریوی، برونشیت شدید، سوء هاضمه و تهوع، تأثیرات بر سیستم قلبی-عروقی، سردرد، سرگیجه، سوزش چشم، بینی و گلو، اختلال در عملکرد کبد و کلیه‌ها، تأثیرات نامطلوب بر سلامت مردان، ایجاد سرطان	۲۶ و ۲۷
جیوه	معدن کاری و استخراج جیوه، صنایع الکتریکی (کلیدها، ترموستات‌ها و باتری‌ها)، دندانپزشکی (آمالگام)، تولید جوش شیرین، راکتورهای هسته‌ای، ماده قارچ‌کش در صنایع چوب، حلال فلزات گران‌بها، محافظت از فساد محصولات دارویی، آفت‌کش‌ها، برخی از آزمایشگاه‌ها، مصرف ماهی (از طریق زنجیره غذایی)	مسمومیت سیستم‌های گوارش، عصبی، تأثیرات مخرب بر کبد، کلیه، ریه، ایجاد سرطان، اختلال در عملکرد زیستی سلول‌ها، آسیب به سیستم مرکزی اعصاب و مغز (به‌ویژه ترکیبات سمی متیل جیوه)	۲۸، ۲۹ و ۳۰
مس	صنایع آهن و فولاد، واحدهای تولید کودهای شیمیایی، سوزاندن چوب، تخلیه پسماندهای معدنی، سوزاندن پسماندهای شهری و صنعتی، ساخت سلاح و تجهیزات نظامی، تولید زینت‌آلات، مصارف دندانپزشکی، محصولات آرایشی	تأثیرات مخرب بر کبد، کلیه، التهاب سیستم گوارشی، خستگی و ضعف، بی‌اشتهایی، بیماری‌های موروثی و اختلالات ژنتیکی مانند منکس ^۱ و ویلسون ^۲ ، آلزایمر و تخریب شدید بافت‌های عصبی، تصلب شریان، دیابت، نقص در تشکیل استخوان‌ها و رنگدانه بافت‌ها و اختلال در تولید مثل	۳۱، ۳۲ و ۳۳
کبالت	سوخت‌های فسیلی، کودهای شیمیایی حاوی کبالت، استخراج کبالت، الکترودهای باتری، لاستیک، صنایع رنگ و جوهر، آلیاژهای مقاوم، آبکاری الکتریکی	اختلالات سیستم تنفسی، کاهش عملکرد بافت‌های ریه، ایجاد آسم و سرطان	۳۴ و ۳۵

جدول ۳. بیشترین غلظت مجاز فلزات سنگین در آب آشامیدنی براساس استاندارد آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا [۳۶]

فلز	بیشترین غلظت مجاز (میلی گرم بر لیتر)
آرسنیک	۰/۰۱
سرب	۰/۰۱۵
جیوه	۰/۰۰۲
کروم	۰/۰۱
کادمیوم	۰/۰۰۵
روی	۵
مس	۱/۳
منگنز	۰/۰۵
نقره	۰/۰۵
سلنیوم	۰/۰۵

جدول ۴. غلظت مجاز فلزات سنگین در آب آشامیدنی براساس استاندارد سازمان بهداشت جهانی و سازمان ملی غذا و داروی نیجریه

فلز	بیشترین غلظت مجاز	
	(میلی گرم بر لیتر) (سازمان بهداشت جهانی)	(میلی گرم بر لیتر) (سازمان غذا و داروی نیجریه)
آرسنیک	۰/۰۱	۰/۰
سرب	۰/۰۱	۰/۰
جیوه	۰/۰۰۱	۰/۰
نقره	۰/۰	۰/۰
کادمیوم	۰/۰۰۳	۰/۰
روی	۵	۵
منیزیم	۵۰	۳۰
کلسیم	۵۰	۵۰

جدول ۵. غلظت مجاز فلزات سنگین در آب آشامیدنی براساس استاندارد ملی ایران

فلز	بیشترین غلظت مجاز (میلی گرم بر لیتر)
آرسنیک	۰/۰۱
سرب	۰/۰۱
جیوه (معدنی)	۰/۰۰۶
سیانور	۰/۰۷
کادمیوم	۰/۰۰۳
نیکل	۰/۰۷
کروم	۰/۰۵
سلنیوم	۰/۰۱

استانداردها و قوانین تنظیمی فلزات سنگین

مراجع مختلفی در دنیا همچون سازمان بهداشت جهانی، سازمان خواربار جهانی، آژانس‌های حفاظت محیط زیست آمریکا و چین و مجامع زیست‌محیطی در اروپا نسبت به وضع قوانین و استانداردهای مربوط به فلزات سنگین اقدام کرده‌اند که در مراجع مختلف در دسترس‌اند. در ایران نیز مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی به عنوان تنها مرجع رسمی کشور که وظیفه تعیین، تدوین و نشر استانداردهای ملی (رسمی) را به عهده دارد، غلظت‌های مجاز فلزات سنگین را تعیین کرده است. در این قسمت به طور خلاصه به برخی از این استانداردها اشاره می‌شود.

سازمان بهداشت جهانی در تعیین غلظت‌های مجاز برخی از فلزات سنگین در آب آشامیدنی، مطابقت خوبی با استانداردهای آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا داشته است، ولی این موضوع الزاماً در همه کشورهای یکسان نیست. به طور مثال، نیجریه با حساسیت بیشتری این استانداردها را تعیین کرده است. جدول ۴ مقایسه استانداردهای یادشده را نشان می‌دهد [۳۷].

مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران نیز در استاندارد ملی شماره ۱۰۵۳ (تجدید نظر پنجم، سال ۱۳۷۶)، کیفیت آب آشامیدنی (ویژگی‌های فیزیکی - شیمیایی) را بررسی کرده است (جدول ۵).

استاندارد غلظت‌های مجاز فلزات سنگین در خصوص آب استفاده‌شده برای آبیاری گیاهان، توسط سازمان خواربار جهانی در جدول ۶ شرح داده شده است [۳۸]. سازمان حفاظت محیط زیست جمهوری اسلامی ایران به استناد مواد یک و پنج آیین‌نامه جلوگیری از آلودگی آب، استاندارد کیفیت آب‌های ایران را با همکاری وزارتخانه‌های بهداشت، درمان و آموزش پزشکی، نیرو، جهاد کشاورزی، صنعت، معدن و تجارت و سازمان ملی استاندارد در سال ۱۳۹۵ تهیه و ابلاغ کرده است. در این استاندارد نیز غلظت مجاز فلزات سنگین برای آبیاری دقیقاً مشابه استاندارد سازمان خواربار جهانی است.

استانداردهای مختلفی در دنیا در خصوص میزان غلظت مجاز فلزات سنگین در خاک، هوا، میوه و سبزیجات و ... محدوده‌هایی را تعیین کرده‌اند. این استانداردها در مراجع مختلف به آسانی در دسترس هستند و به‌منظور جلوگیری از طولانی‌شدن مطلب، از بیان آنها در این قسمت صرف‌نظر می‌کنیم.

تحمیل هزینه و تأثیرات نامطلوب بلندمدت برای مدیریت و دفع لجن اشاره کرد. آهسته‌بودن فرایند و ته‌نشینی ضعیف نیز از دیگر مشکلات این روش محسوب می‌شوند [۴۵]. باید دقت داشت در شرایطی که حجم جریان آلوده بسیار زیاد و غلظت یون‌های فلزات سنگین در آن کم باشد، انتخاب روش رسوب‌دهی گزینه مناسبی نیست.

از نظر ماده رسوب‌دهنده، رسوب‌دهی شیمیایی به دو گونه رسوب‌دهی هیدروکسید و سولفید تقسیم‌بندی می‌شود. در رسوب‌دهی هیدروکسید، مواد قلیایی سبب افزایش پی‌اچ آب و کاهش انحلال‌پذیری یون‌های فلزی می‌شوند. باید دقت داشت که اگر افزایش پی‌اچ به مقادیری کمتر از مقدار لازم (شرایط بهینه) صورت پذیرد، یون‌های فلزی با هیدروکسید تشکیل کمپلکس‌های محلول می‌دهند. در این شرایط رادیکال آلی موجود در آب نیز بر ته‌نشینی فلزات تأثیر نامطلوب می‌گذارد.

در این روش می‌توان از مواد منعقدکننده مانند نمک‌های آهن، سولفات آلومینیوم و برخی پلیمرها برای بهبود رسوب‌دهی فلزات استفاده کرد. مفهوم و اساس رسوب‌دهی با کمک سولفید نیز مشابه هیدروکسید است. سولفید (محلول و نامحلول) به عنوان یک باز قوی، سبب رسوب یون‌های فلزی می‌شوند. لجن حاوی سولفید فلزات براساس نیروی جاذبه و یا فیلتراسیون از محیط جدا می‌شود. تفاوت مهم این روش با رسوب‌دهی هیدروکسید در نظر داشتن مسائل ایمنی است. این روش به تصفیه تکمیلی در قبل و بعد از فرایند و کنترل دقیق مواد افزودنی به دلیل سمیت یون سولفید و گاز سولفید هیدروژن نیاز دارد. در اغلب موارد فلزات سنگین به صورت هیدروکسید رسوب داده می‌شوند [۴۶].

انعقاد - لخته‌سازی^۲

اساس این فرایند ایجاد ناپایداری در ذرات کلوئیدی به وسیله اضافه کردن ماده منعقدکننده و در نتیجه ته‌نشینی این ذرات است [۴۷]. برای افزایش اندازه ذرات، فرایند لخته‌سازی در ادامه انعقاد، استفاده شده و با تجمیع ذرات ناپایدار به یکدیگر، لخته‌های بزرگ ایجاد می‌شود [۴۸]. رویکرد کلی در این روش شامل تنظیم پی‌اچ و اضافه کردن نمک‌های آهن/آلومینیوم به عنوان منعقدکننده برای غلبه بر نیروی دافعه بین ذرات است [۴۹]. به طور کلی، فرایند

جدول ۶. غلظت مجاز فلزات سنگین در آب استفاده‌شده برای

آبیاری

براساس استاندارد سازمان خواربار جهانی

فلز	بیشترین غلظت مجاز (میلی‌گرم بر لیتر) (سازمان بهداشت جهانی)
آلومینیوم	۵
آرسنیک	۰/۱
نیکل	۰/۲
کادمیوم	۰/۰۱
روی	۲
منگنز	۰/۲
مس	۰/۲
کروم	۰/۱

روش‌های مختلف تصفیه فلزات سنگین

امروزه، تهیه آب تمیز برای جمعیت در حال افزایش جهان، از مهم‌ترین چالش‌های پیش روی بشر است. فلزات سنگین نیز به عنوان یکی از آلاینده‌های رایج محیط‌های آبی و تهدیدکننده سلامت انسان‌ها، حیوانات و گیاهان شناخته شده‌اند [۳۹]. به خلاف آلاینده‌های آلی که می‌توانند به مشتقات غیرسمی تبدیل شوند، فلزات در طبیعت پایدار هستند و به همین منظور تصفیه محیط‌های آلوده به فلزات، متکی به حذف و خارج کردن آنان از محیط است [۴۰]. در دهه‌های گذشته، روش‌های مختلف فیزیکی و شیمیایی برای حذف فلزات سنگین توسعه یافته است که به طور نمونه می‌توان به تبادل یونی، فیلتراسیون، رسوب‌دهی شیمیایی، تصفیه الکتروشیمیایی، جذب و فناوری‌های غشایی اشاره کرد [۴۱]. در این قسمت به طور مختصر اشاره‌ای به این روش‌ها و مزایا و معایب هریک خواهیم داشت.

رسوب‌دهی شیمیایی^۱

این روش به‌طور گسترده‌ای برای حذف فلزات سنگین از جریان‌های غیرآلی کاربرد دارد [۴۲]. با افزایش پی‌اچ به شرایط قلیایی، یون‌های محلول فلزات طی واکنش شیمیایی با ماده رسوب‌دهنده مانند آهک، به صورت هیدروکسید رسوب می‌کنند [۴۳]. به خلاف کاربرد وسیع، باید دقت داشت که این روش به مقادیر زیادی از مواد شیمیایی برای کاهش فلزات تا سطح قابل قبول نیاز دارد [۴۴]. از دیگر معایب این روش می‌توان به تولید زیاد لجن و در نتیجه

می‌توان به حذف ذرات کوچک و سبک، زمان ماند کوتاه و هزینه کم اشاره کرد [۱۱].

شناورسازی یونی^۶ نیز یکی دیگر از انواع مختلف این روش است که در سال‌های اخیر به رویکرد نویدبخشی برای حذف یون‌های فلزات سنگین از محلول‌های آبی تبدیل شده است. از جمله مزایای روش یادشده می‌توان به راندمان بالا در حذف غلظت‌های کم فلزات سنگین، نیاز به انرژی کم، زمان واکنش و بهره‌برداری سریع و تولید حجم لجن ناچیز اشاره کرد که همه این مزایا در نهایت به کاهش هزینه‌ها منجر خواهد شد. در این روش غلظت ماده فعال سطحی و ماده کف‌ساز^۷ از پارامترهای تأثیرگذار در حذف یون‌ها هستند. مواد فعال سطحی معمولاً ترکیبات آلی هستند که هم شامل گروه‌های آب‌گریز (در انتها) و هم گروه‌های آب‌دوست (در ابتدا) و به بیانی دیگر هم شامل ترکیب نامحلول در آب (محلول در روغن) و هم ترکیب محلول در آب هستند. مواد کف‌ساز نیز با کاهش کشش سطحی داخلی آب و هوا، اندازه حباب‌های هوا را کاهش می‌دهند تا سطح بیشتری را برای حذف یون‌ها فراهم کنند. البته، در بسیاری موارد، ماده فعال سطحی خواص ماده کف‌ساز را نیز دارد و در عمل نیازی به ماده کف‌ساز نیست. اساس جداسازی در این روش به اتصال میان یون‌ها و مواد فعال سطحی از یک طرف و مواد فعال سطحی به حباب‌های هوا از طرف دیگر و حرکت مجموعه به سمت بالا و تجمع روی سطح مایع به شکل کف است. در نهایت، نیز با برداشتن کف شکل می‌گیرند و یون‌های مد نظر از محلول حذف می‌شوند [۵۶].

تبادل یونی^۸

در این فرایند یون‌های نامطلوب جایگزین برخی از یون‌های خنثی می‌شوند. این روش از لحاظ فناوری، پیچیدگی خاصی نداشته و برای حذف یون‌ها حتی در مقادیر کم نیز راندمان و سرعت خوبی دارد [۵۷]. در این فرایند، با عبور تحت فشار جریان آلوده به فلزات سنگین از یک ستون حاوی بستر رزینی، یون‌های فلزی به تله می‌افتند و در نتیجه از محیط حذف می‌شوند. زمانی که ظرفیت رزین به حد اشباع خود رسید، با انجام عملیات شست‌وشوی معکوس، جامدات به تله افتاده حذف شده و ستون دوباره احیا می‌شود.

انعقاد- لخته‌سازی توانایی تصفیه جریان‌های غیرآلی با غلظت فلزات کمتر از ۱۰۰ و بیشتر از ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر را دارد که این موضوع نوعی محدودیت برای کاربرد روش یادشده محسوب می‌شود. همانند روش رسوب‌دهی شیمیایی، این فرایند نیز وابستگی شدیدی به پی‌اچ داشته و حدود پی‌اچ ۱۱ بهترین راندمان حذف فلزات حاصل می‌شود [۵۰]. اگرچه فرایند انعقاد و اختلاط، ته‌نشینی و پایداری لجن را بهبود می‌بخشد و قابلیت غیرفعال کردن باکتری‌های لجن را نیز دارد، همچنان افزایش حجم لجن تولیدی به عنوان یکی از معایب اصلی این روش مانع از پذیرش و تعمیم آن به عنوان یک استراتژی تصفیه می‌شود. از دیگر معایب این روش، افزایش شدید هزینه‌های عملیاتی به دلیل مصرف مواد شیمیایی است [۵۱].

شناورسازی

اساس این روش در تولید حباب‌های ریز (به روش‌های مختلف) استوار است. این حباب‌ها به ذرات معلق (جامد یا مایع) موجود در فاضلاب می‌چسبند و آنها را به سطح مایع هدایت می‌کنند تا از آنجا جمع‌آوری شوند [۵۲].

از انواع مختلف روش یادشده می‌توان به شناورسازی با هوای پخش‌شده^۱، شناورسازی با هوای محلول^۲، شناورسازی با ایجاد خلأ^۳، شناورسازی توسط جریان الکتریکی^۴ و شناورسازی زیستی^۵ اشاره کرد که در این میان شناورسازی با هوای محلول کاربرد گسترده‌تری در تصفیه فاضلاب آلوده به فلزات سنگین دارد [۵۳].

مطالعات زیادی به حذف فلزات سنگین با استفاده از روش یادشده پرداخته‌اند و به‌خصوص در دهه‌های اخیر از ترکیب این روش با سایر روش‌های تصفیه نتایج بسیار خوبی به دست آمده است. اگرچه شناورسازی یکی از روش‌های جداسازی فیزیکی است، حذف فلزات سنگین به وسیله روش یادشده قابلیت کاربردهای صنعتی را دارد [۵۴]. شناورسازی توانایی به‌کارگیری برای تصفیه جریان‌های غیرآلی با غلظت فلزات کمتر از ۵۰ و بیشتر از ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر را دارد. از دیگر مزایای این روش

6. Ion flotation
7. Frother
8. Ion exchange

1. Dispersed-air flotation
2. Dissolved-air flotation (DAF)
3. Vacuum air flotation
4. Electroflotation
5. Biological flotation

احتیاج به افزودن نمک یا سایر مواد منعقدکننده به آب یا فاضلاب است که همین موضوع سبب کاهش تولید لجن می‌شود. هم‌زمان با تولید یون‌های فلزی در آند، گاز هیدروژن و یون‌های هیدروکسیل به وسیلهٔ برق‌کافت آب در کاتد تشکیل می‌شود و به شناورسازی ذرات کمک می‌کند [۶۳]. در انعقاد الکتروشیمیایی و استفاده از الکتروآلومینیوم به عنوان آند، حذف یون‌های فلزی به وسیلهٔ سه مکانیسم احیای مستقیم در کاتد، رسوب هیدروکسید به وسیلهٔ یون‌های هیدروکسیل تشکیل شده در کاتد و رسوب‌دهی با آلومینیوم هیدروکسید صورت می‌پذیرد [۶۴].

از دیگر روش‌های الکتروشیمیایی می‌توان به الکترودیالیز^۱ اشاره کرد که علاوه بر جریان الکتریکی از کمک غشا نیز بهره می‌برد. اساس این روش بر انتقال یون‌ها از غشاهای تبادل یونی تحت تأثیر اختلاف پتانسیل الکتریکی در الکترودها (به عنوان نیروی محرکه) استوار است. جریان حاوی مواد آلاینده برای تصفیه به مجموعه‌ای از سلول‌های الکترودیالیز شامل یک سری از غشاهای تبادل آنیون^۲ و تبادل کاتیون^۳ (ثابت‌شده بین دو الکتروده) وارد می‌شود. به دلیل اختلاف پتانسیل میان الکترودها، کاتیون‌ها به سمت کاتد و آنیون‌ها به سمت آند حرکت می‌کنند.

یون‌ها طی این حرکت از غشاهای با بار مخالف خود عبور می‌کنند و در غشاهای با بار مشابه خود، به تله می‌افتند و به این ترتیب، غلظت یون‌ها در یک قسمت کاهش (قسمت رقیق‌شده^۴) و در قسمت کناری افزایش (قسمت غلیظ‌شده^۵) می‌یابد. علاوه بر مزایای کلی یادشده برای روش‌های الکتروشیمیایی، در الکترودیالیز حذف انتخابی و میزان زیاد بازیابی آب را باید در نظر داشت. تحقیقات فراوانی در خصوص کاربرد موفق این روش برای حذف فلزات سنگین صورت گرفته است [۶۵].

یکی دیگر از روش‌های الکتروشیمیایی، الکترودیونیزاسیون^۶ است که به‌نوعی اصلاح‌شدهٔ فرایند الکترودیالیز و تبادل یونی از منظر اقتصادی محسوب می‌شود. این روش می‌تواند هم در شرایط پیوسته و هم ناپیوسته استفاده شود.

هر دو نوع رزین‌های طبیعی و مصنوعی، قابلیت تبادل کاتیون‌های خود را با یون‌های فلزی محیط دارند، ولی معمولاً رزین‌های مصنوعی به دلیل راندمان بهتر و هزینهٔ کمتر، ارجحیت بیشتری برای حذف فلزات سنگین دارند [۵۸]. از مزایای این روش نسبت به رسوب‌دهی شیمیایی می‌توان به بازیابی فلزات بارزش، انتخاب‌پذیری، میزان کمتر لجن تولیدی و رعایت بهتر استانداردهای جریان خروجی اشاره کرد [۵۹]. از مهم‌ترین معایب این روش نیز می‌توان به مواردی همچون اختصاصی بودن (در دسترس نبودن رزین‌های مناسب برای حذف همهٔ یون‌های فلزی)، نیاز به یک واحد پیش‌تصفیه برای حذف جامدات معلق و حذف ناقص فلزات (به دلیل اشباع بستر) اشاره کرد. اگرچه این روش به خلاف رسوب‌دهی، هزینه‌های زیاد مدیریت لجن را به همراه ندارد، نباید از هزینه‌های راه‌اندازی و عملیاتی زیاد آن غافل بود [۶۰].

تصفیهٔ الکتروشیمیایی

اساس انواع روش‌های تصفیهٔ الکتروشیمیایی، اعمال جریان مستقیم برق به الکترودهای یک سل الکتروشیمیایی و انجام واکنش‌های اکسیداسیون و احیا در الکترودهاست. از مهم‌ترین مزایای این روش می‌توان به عملکرد در دما و فشار محیط، استفادهٔ کم از مواد شیمیایی و در نتیجه تولید لجن کمتر، توانایی سازگاری با تغییرات در ترکیب و دبی جریان ورودی و قابلیت تصفیهٔ محدودهٔ وسیعی از آلاینده‌ها اشاره کرد. کیفیت جریان تصفیه‌شده در روش یادشده به میزان یون تولیدی در الکترودها (برایند میزان جریان و زمان) بستگی دارد [۶۱]. پیشینهٔ استفاده از جریان برق در تصفیهٔ آب به سال ۱۸۸۹ میلادی در انگلستان برمی‌گردد. با توجه به هزینهٔ زیاد تأمین انرژی و تجهیزات اولیهٔ مرتبط با راه‌اندازی، استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی محدود است، ولی با توجه به راندمان بسیار بالای این روش در مواقعی که استانداردهای پساب خروجی سخت‌گیرانه بوده و یا بازیابی فلزات بارزش مطرح است، یکی از گزینه‌های انتخابی خواهد بود.

از انواع این فناوری می‌توان به شناورسازی، انعقاد و رسوب‌دهی الکتروشیمیایی اشاره کرد [۶۲]. مزیت اصلی انعقاد الکتروشیمیایی، فراهم کردن کاتیون‌های فعال در محیط از الکترودهای آهن یا آلومینیوم و با کمک جریان برق و بدون

1. Electrodialysis
2. Anion exchange membranes
3. Cation exchange membranes
4. Diluate compartment
5. Concentrate compartment
6. Electrodeionization

روش بهبودیافته به کمک مایسل، ابتدا در سال ۱۹۸۰ برای حذف ترکیبات آلی محلول و یون‌های فلزی چندظرفیتی از فاضلاب معرفی شد [۶۸].

اساس این روش افزودن مواد فعال سطحی^۴ به فاضلاب است که با عبور از غلظت بحرانی، مولکول‌های ماده فعال سطحی در مایسل تجمع می‌کنند و می‌توانند با یون‌های فلزی پیوند تشکیل دهند و ساختارهای بزرگ‌تری ایجاد کنند. این مایسل‌های حاوی یون‌های فلزی به راحتی در حفره‌های غشای اولترافیلتراسیون به دام می‌افتند. برای بهبود راندمان حذف، می‌توان از مواد فعال سطحی با بار الکتریکی مغایر با یون‌های فلزی استفاده کرد. از مهم‌ترین مزایای این فرایند می‌توان به راندمان بالای حذف، مصرف کم انرژی، سادگی تجهیزات و عملکرد آسان در بازیابی یون‌های فلزات سنگین اشاره کرد [۶۹].

اولترافیلتراسیون بهبودیافته به کمک پلیمر، نیز به عنوان یک فرایند عملیاتی برای حذف انواع مختلفی از یون‌های فلزی استفاده شده است. در این روش از یک پلیمر محلول در آب استفاده می‌شود تا با یون‌های فلزی تشکیل کمپلکس با وزن مولکولی زیاد بدهد و در نتیجه در پشت غشا باقی بماند. این جریان در مرحله بعدی برای بازیابی فلزات و استفاده مجدد از مواد پلیمری تصفیه می‌شود. مهم‌ترین نگرانی در خصوص استفاده از این روش، یافتن پلیمرهای مناسب برای تشکیل کمپلکس با یون‌های فلزی است [۷۰]. با توجه به راندمان و انتخاب‌پذیری زیاد این روش و با وجود مقالات متعدد در این زمینه، فرایند یادشده هنوز در صنعت کاربرد گسترده‌ای پیدا نکرده است.

اسمز معکوس

در دهه‌های اخیر استفاده از این فرایند به عنوان یک روش تصفیه فاضلاب در مهندسی محیط زیست جزء گزینه‌های مطرح بوده است. در این روش با استفاده از یک غشای نیمه تراوا و اعمال فشار هیدرواستاتیکی بیشتر از فشار اسمزی، ناخالصی‌ها از آب (حلال) جدا می‌شوند. یکی از مزیت‌های مهم این روش، داشتن قابلیت حذف محدوده وسیعی از مواد محلول در آب است. بیش از یک پنجم نمک‌زدایی جهان توسط این روش انجام می‌شود [۷۱].

فرایند اسمز معکوس در محدوده وسیعی از پی‌اچ و

کلید این روش مانند الکترودیالیز، استفاده از جریان الکتریکی و انتقال یون‌ها با استفاده از رزین تبادل یونی مستقر در «قسمت رقیق‌شده» است. ولی مزیت اصلی این روش، احیای رزین‌های تبادل یونی به وسیله انرژی الکتریکی است که این امر نیاز به استفاده از مواد شیمیایی برای احیای رزین‌ها را از بین می‌برد. محققان این روش را نیز برای جداسازی فلزات سنگین مطالعه کرده‌اند [۶۶].

هزینه‌های زیاد روش‌های الکتروشیمیایی، نیاز به نیروهای متخصص راهبری سیستم، کاهش راندمان با مرور زمان به دلیل ایجاد مشکل ناشی از انجام واکنش‌های شیمیایی در سطح الکتروود و همچنین گرفتگی غشا (در روش‌های همراه با غشا مانند الکترودیالیز) را باید به عنوان معایب این روش‌ها در نظر گرفت. به طور کلی، از تصفیه‌های الکتروشیمیایی (به خصوص الکترودیالیز و الکترونیوئیزاسیون) در مراحل تکمیلی و رعایت استانداردهای سخت‌گیرانه جریان خروجی و یا تهیه آب‌های فوق خالص با هدایت الکتریکی بسیار کم (کمتر از ۲۰ میکروزیمنس بر سانتی‌متر) استفاده می‌شوند.

فیلتراسیون غشایی

این فناوری با استفاده از انواع مختلف غشاها و به دلایلی همچون راندمان بالا، بهره‌برداری ساده، کاهش تعداد واحدهای عملیاتی (صرفه‌جویی در فضا) و بازیابی محصولات با ارزش (برای استفاده مجدد در خود فرایند یا سایر کاربردها) در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است [۶۷]. فرایندهایی مانند اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس، نانوفیلتراسیون و الکتروتراکافت^۱، برای حذف فلزات استفاده می‌شوند.

اولترافیلتراسیون

این فرایند در فشار کم و برای حذف مواد محلول و کلونیدی طراحی شده است. از آنجا که اندازه یون‌های فلزی محلول به شکل هیدرات یا کمپلکس‌هایی با وزن مولکولی کم، کوچک‌تر از اندازه حفره‌های غشاهای استفاده شده در این تکنیک است، این یون‌ها به راحتی از غشا عبور می‌کنند. برای اصلاح این مشکل و افزایش راندمان حذف یون‌های فلزی، اولترافیلتراسیون بهبودیافته به کمک مایسل^۲ و بهبودیافته پلیمری^۳ پیشنهاد شده‌اند.

1. (معادل استفاده شده این واژه، توسط فرهنگستان Electro dialysis)

زبان و ادب فارسی پیشنهاد شده است)

2. Micellar enhanced ultrafiltration (MEUF)

3. Polymer enhanced ultrafiltration (PEUF)

این دو مکانیسم، بار سطحی غشا نیز به جداسازی کمک می‌کند. به این ترتیب که از عبور اجزای محلول باردار که اندازه آنها از حفره‌های غشا کوچک‌تر است، توسط سایر اجزای خنثی و یا نمک‌ها جلوگیری می‌شود. در حال حاضر، بیشتر غشاهای نانوی استفاده‌شده در کاربردهای آزمایشگاهی و تجاری، به صورت خنثی و یا با بار منفی استفاده می‌شوند [۷۸].

مطالعات بسیار زیادی برای حذف فلزات سنگین با استفاده از نانوفیلتراسیون انجام شده است، هرچند که نسبت به روش‌های اسمز معکوس و اولترافیلتراسیون تعداد کمتری دارد. به طور کلی، این روش قابلیت تصفیه جریان‌های غیرآلی با غلظت فلزات تا دو هزار میلی‌گرم بر لیتر را دارد. بسته به خواص غشا، نانوفیلتراسیون توانایی حذف مؤثر فلزات در محدوده وسیعی از پی‌اچ (۳-۸) در فشار ۳-۵ بار را دارد [۷۹].

به طور کلی، فرایندهای غشایی همچون اولترافیلتراسیون، نانوفیلتراسیون و اسمز معکوس راندمان بسیار خوبی (تا ۹۷ درصد) برای حذف فلزات سنگین از محلول‌های غیرآلی دارند. خواص غشا مانند تخلخل، جنس، میزان آبدوستی، ضخامت، زبری و بار سطحی در این زمینه مؤثرند [۸۰].

جذب سطحی^۳

امروزه، به فرایند جذب به عنوان یک روش کارآمد و سودمند برای حذف فلزات سنگین نسبت به سایر فناوری‌های یادشده، توجه شایانی شده است. جذب سطحی یک فرایند انتقال جرم است که در آن ماده مد نظر برای جذب^۴، براساس روش‌های فیزیکی یا شیمیایی توسط جاذب از محیط جدا می‌شود [۸۱].

فرایند جذب سطحی با داشتن مزایای زیادی مانند هزینه‌های عملیاتی کم، رفع مشکلات گرفتگی و رسوب (در فرایندهای غشایی)، اقتصادی و به‌صرفه‌بودن، کاربرد و طراحی آسان، انعطاف‌پذیری، تولیدنشده آلاینده‌های سمی و خطرناک و راحتی در تعمیر به مقیاس‌های بزرگ، یک جایگزین نویدبخش برای روش‌های سنتی محسوب می‌شود. در جذب سطحی، جاذب‌ها می‌توانند طی فرایند

فشار راندمان خوبی دارد. به خلاف رسوبدهی شیمیایی که پی‌اچ مهم‌ترین پارامتر تأثیرگذار است، در این روش، فشار تأثیر زیادی بر حذف فلزات سنگین دارد. فشار بیشتر سبب بهبود راندمان حذف فلزات و در عوض افزایش مصرف انرژی خواهد شد. از دیگر مزایای اسمز معکوس می‌توان به مقدار زیاد دبی آب، مقاومت به تنش‌های زیستی، استحکام مکانیکی، پایداری شیمیایی و توانایی تحمل دمای زیاد اشاره کرد [۷۲].

به خلاف این مزایا، اسمز معکوس محدودیت‌هایی نیز دارد. وجود جامدات معلق و ترکیبات اکسیدشده مانند اکسیدهای کلر، گرفتگی^۱ حفره‌های کوچک غشا را افزایش می‌دهد [۷۳]. حضور یون‌های فلزات سنگین مانند کادمیوم و مس، گرفتگی غشا را تشدید می‌کند به طوری که قابل احیا نیست و باید تعویض شود که در نتیجه افزایش هزینه‌های عملیاتی را به دنبال دارد. موضوع دیگر کاهش عملکرد غشا به مرور زمان است که دبی جریان عبوری را کاهش می‌دهد [۷۴]. مصرف انرژی زیاد، رسوبات کلسیم و نیاز به نیروی فنی باتجربه برای راهبری سیستم از دیگر معایب این روش است [۷۵]. به عنوان یک نکته درخور توجه باید اشاره شود که انتخاب غشای مناسب به عواملی مانند مشخصات فاضلاب، نوع و غلظت آلاینده‌های موجود در فاضلاب، پی‌اچ و دما بستگی دارد. همچنین، غشا باید با خوراک و ماده تمیزکننده سازگاری داشته باشد تا کمترین گرفتگی سطح را داشته باشیم [۷۶]. اگرچه استفاده از اسمز معکوس برای حذف فلزات سنگین توسط محققان زیادی مطالعه شده است، بنا به مشکلات یادشده، هنوز کاربرد عملیاتی این روش، گستردگی زیادی پیدا نکرده است.

نانوفیلتراسیون

این فرایند خواص منحصربه‌فرد بین اولترافیلتراسیون و اسمز معکوس را دارد. مکانیسم جداسازی در این غشاها هم ناشی از غربالگری و هم متأثر از برهم‌کنش‌های الکتریکی^۲ (به دلیل باردار بودن غشا) است [۷۷]. جداسازی در غشاهای متراکم اسمز معکوس و غشاهای متخلخل اولترافیلتراسیون توسط مکانیسم نفوذ و غربالگری صورت می‌پذیرد، ولی در نانوفیلتراسیون هم‌زمان با انجام

3. Adsorption
4. Adsorbate

1. Fouling
2. Donnan potential

فرایند فعال‌سازی شیمیایی با استفاده از دماهای کمتر (۴۰۰-۶۰۰ درجه سلسیوس) در مقایسه با روش فیزیکی (۸۰۰-۱۰۰۰ درجه سلسیوس) می‌توان به راندمان بالاتری دست یافت. ماده اولیه در روش شیمیایی، توسط یک فعال‌کننده مانند اسید فسفریک، هیدروکسید پتاسیم و یا کلراید روی اشباع می‌شود. این مواد فعال‌کننده خاصیت آب‌زدایی دارند که در ادامه فرایند و در دماهای زیاد، از تشکیل قطران و ترکیبات آلی فرار جلوگیری می‌کنند. همچنین، برخی از این مواد مانند اسید فسفریک به عنوان یک کاتالیست عمل می‌کند و عملیات وابسپارش ملکول‌های بزرگ تشکیل‌دهنده زیست‌توده (مانند سلولز و لیگنین) را آسان می‌کنند. در روش شیمیایی عواملی مانند دمای زغال‌سازی^۲، دمای فعال‌سازی، زمان فعال‌سازی و نسبت اشباع با ماده فعال‌کننده تأثیر زیادی بر کیفیت جاذب تهیه‌شده برای حذف فلزات سنگین دارند [۹۰].

در کنار همه مزایای کربن فعال برای حذف فلزات سنگین، معایبی همچون هزینه نسبتاً زیاد و جداسازی دشوار از محیط، کاربرد این جاذب (به‌خصوص در مقیاس صنعتی) را محدود کرده است [۹۱].

نانولوله‌های کربنی

نانولوله‌های کربنی در ۲۶ سال پیش و به صورت اتفاقی توسط دانشمند ژاپنی به نام ایجیما^۳ کشف شد. وی ابتدا این ماده را نوعی فولرن^۴ تصور کرد که بعدها متوجه خواص متفاوت آن شد. نانولوله‌های کربنی در واقع صفحات گرافیت به شکل استوانه هستند که به دلیل خواص متمایز خود به سرعت مورد توجه قرار گرفتند. مطالعات زیادی در خصوص کاربرد این نانولوله‌ها برای حذف یون‌های فلزات سنگین مانند سرب، کادمیوم، کروم، مس و نیکل از فاضلاب صورت پذیرفته که نتایج آن نشان‌دهنده ظرفیت درخور توجه این جاذب‌ها برای حذف یون‌های فلزات سنگین است. نانولوله‌های کربنی به دو نوع عمده تک‌جاره و چندجاره تقسیم می‌شوند. مکانیسم جداسازی یون‌های فلزی توسط این جاذب‌ها بسیار پیچیده است و به نظر می‌رسد جاذبه الکترواستاتیکی، جذب سطحی، تبادل یونی و برهم‌کنش‌های شیمیایی میان

برگشت‌پذیر و جذبش^۱، به راحتی احیا شده و برای استفاده‌های بعدی آماده شوند. چندین روش مختلف (حرارتی، تحت فشار و الکتروشیمیایی) برای احیای جاذب‌ها در دسترس است. براساس همه این موارد می‌توان گفت که جذب سطحی یک روش پیشنهادی و دوست‌دار محیط زیست در تصفیه فلزات سنگین محسوب می‌شود [۸۲-۸۴].

جاذب‌های مختلفی برای حذف فلزات سنگین از فاضلاب توسعه یافته‌اند، ولی در این میان توجه به دو عامل کلیدی به‌صرفه‌بودن از لحاظ اقتصادی و کاربردی بودن از نظر فنی، تأثیر زیادی در انتخاب جاذب مناسب برای تصفیه فلزات سنگین دارد [۸۵]. به طور کلی، یک جاذب ایده‌آل باید خواصی همچون مساحت سطح وسیع (ظرفیت جذب زیاد)، توزیع مناسب اندازه و حجم حفره‌ها، پایداری مکانیکی، انطباق‌پذیری، احیای آسان، در دسترس، مقرون به صرفه، دوست‌دار محیط زیست، راحتی عملکرد، سرعت زیاد جذب و انتخاب‌پذیری زیاد را داشته باشد [۸۶]. در این قسمت به برخی از مهم‌ترین جاذب‌ها به‌طور مختصر اشاره می‌شود.

کربن فعال

کربن فعال به عنوان یکی از جاذب‌های مورد توجه در سال‌های اخیر شناخته شده است. محققان بسیار زیادی برای حذف فلزات سنگین فاضلاب از کربن فعال استفاده کرده‌اند. این جاذب با داشتن مزایایی همچون مساحت سطح زیاد، تخلخل زیاد، انطباق‌پذیری و پایداری فیزیکی-شیمیایی، پتانسیل زیادی برای تصفیه فاضلاب دارد [۸۷-۸۹].

خواص کربن فعال به ماده اولیه و شرایط تولید بستگی دارد. با توجه به فراوانی و هزینه کم زیست‌توده‌های لیگنوسلولزی به‌وجودآمده از ضایعات محصولات کشاورزی، این مواد به عنوان یکی از گزینه‌های مناسب برای تهیه کربن فعال، مورد توجه قرار گرفته‌اند.

در خصوص تهیه کربن فعال از این زیست‌توده‌ها نیز به طور کلی دو روش فیزیکی و شیمیایی مطرح است. در روش فیزیکی از یک گاز به عنوان ماده فعال‌کننده استفاده می‌شود تا با انجام واکنش اکسیداسیون با اتم کربن، سبب افزایش تعداد حفره‌ها شود. از مهم‌ترین مشکلات این روش می‌توان به بازده کم و مصرف انرژی زیاد اشاره کرد. در

2. Carbonization
3. Iijima
4. Fullerene

1. Desorption

تشکیل کمپلکس با گروه‌های عاملی موجود در سطح، سبب جذب گرافن اکساید می‌شوند. پی‌اچ محلول، وجود سایر یون‌ها و زمان تماس، پارامترهای تأثیرگذار بر میزان جذب فلزات توسط گرافن اکساید هستند.

با همه مزایای یادشده باید دقت داشت که برای استفاده عملیاتی و تجاری این جاذب باید بر چالش‌هایی همچون هزینه‌ها و تولید در مقیاس صنعتی غلبه کرد. در کنار این موارد باید مطالعات بیشتری در خصوص توسعه روش‌هایی برای جداسازی راحت این جاذب و ترکیبات آن از آب صورت پذیرد. در خصوص احیای جاذب نیز به تحقیق بیشتری در آینده برای معرفی یک ماده مؤثر و دوستدار محیط زیست نیاز داریم [۹۵].

اگرچه کربن فعال، نانولوله‌های کربنی و گرافن اکساید به عنوان جاذب‌های مهم حذف فلزات سنگین مطرح هستند، با مرور مقالات و مطالعات صورت گرفته، می‌توان لیست بلندی از سایر جاذب‌ها را ارائه کرد. در این میان، می‌توان به جاذب‌های ارزان همچون کیتوسان، زئولیت‌ها، خاک رس، خزّه گیاهی، خاکستر پرا، زغال سنگ و اکسیدهای طبیعی اشاره کرد [۹۶].

جذب زیستی

هزینه کم و انطباق با محیط زیست عوامل مهمی هستند که استفاده از مواد (روش‌های) زیستی برای تصفیه فلزات سنگین را مورد پذیرش و کانون توجه جوامع مختلف قرار داده است [۹۷]. روش‌های زیستی مزایایی همچون هزینه‌های عملیاتی کم، حذف انتخابی برای فلز مشخص، کمترین مصرف مواد شیمیایی (در نتیجه لجن تولیدی) و راندمان بالا برای غلظت‌های کم فلزات دارند.

جذب زیستی و تجمع زیستی به عنوان روش‌هایی مؤثر، پتانسیل جایگزینی فرایندهای رایج در حذف فلزات را دارند [۹۸]. در جذب زیستی از بقایای مرده (غیر فعال) ریزاندام‌ها برای حذف فلزات سنگین استفاده شده و براساس متابولیسم سلولی، این روش یک فرایند غیرفعال^۱ شناخته می‌شود. جذب زیستی یک پدیده ساده فیزیکی-شیمیایی است که شباهت زیادی به روش‌های جذب سطحی و تعویض یونی دارد. تنها تفاوت این پدیده استفاده از جاذب‌هایی با منشأ زیستی^۲ مانند باکتری‌ها، مخمرها،

یون‌ها و گروه‌های عاملی موجود در سطح در این میان تأثیرگذار باشند [۹۲]. نانولوله‌های کربنی به دلیل خواص مکانیکی بسیار عالی، مشخصه‌های مغناطیسی و پایداری زیاد شیمیایی و حرارتی به عنوان بهترین جاذب‌های تصفیه فاضلاب مطرح‌اند [۹۳].

مساحت سطح زیاد و ساختار کوچک، توخالی و لایه‌ای به نانولوله‌های کربنی کمک کرده است که در سال‌های اخیر به عنوان یک جاذب کارآمد برای حذف انواع یون‌های فلزی مطرح باشند. همچنین، برای بهبود بیشتر میزان جذب این جاذب‌ها، از روش‌های مختلفی همچون اکسیدکردن و عامل‌دار کردن استفاده شده که ظرفیت جذب را به شدت افزایش داده است [۹۴].

گرافن اکساید

سال ۲۰۰۴ محققان دانشگاه منچستر با نقض فرضیه مرمین-واگنر موفق به معرفی ورقه‌ای دوبعدی از اتم‌های کربن مستقر در یک پیکربندی شش ضلعی (لانه زنبوری)، به نام گرافن شدند و به همین منظور جایزه نوبل فیزیک را شش سال بعد دریافت کردند. خواص منحصر به فرد این ماده همچون چگالی زیاد جریان، بی‌اثر بودن شیمیایی، هدایت حرارتی زیاد، شفاف بودن و آب‌گریزی بسیار خوب در مقیاس نانو به سرعت توجه محققان را به خود جلب کرد و در زمینه‌های زیادی مطالعه و استفاده شد.

شکل اکسیدشده گرافن با عنوان «گرافن اکساید» با استفاده از گرافیت و توسط روش‌های مختلفی تولید می‌شود که رایج‌ترین آن توسط هومر با استفاده از اسید سولفوریک غلیظ، نیترات سدیم و پرمنگنات پتاسیم پیشنهاد شده است. گرافن اکساید به دلیل داشتن مزایایی همچون مساحت سطح بسیار زیاد، سطح آب‌گریز (برهم‌کنش‌های π)، چگالی بار منفی زیاد (گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل)، سادگی ساخت و جذب سریع به عنوان یک جاذب مؤثر برای حذف فلزات سنگین مورد توجه قرار گرفته است. البته، باید خاطر نشان کرد که گرافن اکساید در زمینه جذب انتخابی موفق عمل نمی‌کند. استفاده از گروه‌های عاملی در سطح این ماده علاوه بر افزایش میزان جذب، قابلیت جذب انتخابی و جداسازی جاذب از آب را بهبود می‌بخشد. یون‌های فلزی توسط سه مکانیسم برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی، تبادل یونی و

1. Passive

2. Biosorbent

مرحله دوم که یک متابولیسم وابسته و با سرعتی آهسته است و نفوذ (انتقال) یون‌های فلزی به درون غشای سلولی و اتصال درون سلولی را شامل می‌شود. این روش به عکس جذب زیستی یک فرایند فعال شناخته می‌شود [۱۰۵].

در انتخاب ریزاندام‌ها برای فرایند تجمع زیستی باید به برخی نکات مهم مانند جداسازی از محیط‌های آلوده (به دلیل سازگاری بیشتر و راندمان بهتر) و همچنین مقاومت بودن به میزان زیاد آلاینده درون سلولی توجه داشت [۱۰۶]. در فرایند تجمع زیستی به دلیل وجود سایت‌های اتصال هم در سطح و هم درون سلول، امکان جذب بیشتر و رسیدن به غلظت‌های کمتر فلزات در جریان و محلول خروجی وجود دارد. همچنین، با توجه به برگشت‌ناپذیر بودن اتصال فلزات با پروتئین‌های درون سلولی، در روش تجمع زیستی خطر انتشار مجدد فلزات جذب‌شده در محیط کمتر است. از طرف دیگر، استفاده از سلول‌های زنده در حال رشد در روش تجمع زیستی، نیاز به کشت، تولید، آماده‌سازی و ذخیره جداگانه ریزاندام‌ها را ندارد. در مقابل این مزایا و به دلیل تجمع فلزات درون سلول، احتمال مرگ ریزاندام‌ها و وقفه در عملیات وجود دارد. همچنین، سلول‌های زنده به پی‌اچ‌های زیاد و کم و غلظت زیاد فلز/نمک حساسیت داشته و به منبع انرژی بیرونی برای متابولیسم خود نیاز دارند [۱۰۷]. جدول ۷ تأثیر برخی شرایط و پارامترها را در دو روش جذب زیستی و تجمع زیستی بررسی می‌کند [۱۰۸].

نانوذرات مغناطیسی اکسیدهای آهن

تا کنون جاذب‌های مختلفی برای حذف فلزات سنگین معرفی شده است که در این نوشتار نیز به برخی از آنها اشاره شد. با توجه به ماهیت فرایند جذب و مهم بودن مرحله نفوذ مولکولی، در جاذب‌های درشت مولکول^۴ همواره با مشکل کاهش میزان و ظرفیت جذب (با توجه به مقاومت نفوذ درون‌ذره‌ای^۵) مواجهیم. با در نظر گرفتن همین اشکال و به منظور حداقل رساندن مقاومت نفوذ مولکولی، جاذب‌هایی کارآمد در مقیاس نانو (با اندازه یک تا ۱۰۰ نانومتر) توسعه یافته‌اند تا بتوانند عملیات حذف فلزات سنگین را با ظرفیت و سرعت زیاد محقق سازند [۱۰۹].

جلبک‌ها، قارچ‌ها، پسماندهای گیاهی و پلی‌ساکاریدهاست. جاذب‌های زیستی را شاید بتوان مواد تبادل یونی طبیعی در نظر گرفت که شامل گروه‌های اسید و باز ضعیف هستند. این مواد تجدیدپذیر زیستی به دلیل خواص ذاتی خود در تشکیل کمپلکس با یون‌های فلزی^۱، سبب حذف فلزات سنگین از محیط می‌شوند [۹۹].

انتخاب جاذب‌های زیستی به عواملی همچون منشأ، در دسترس و مقرون به صرفه بودن بستگی دارد. این مواد می‌توانند مستقیم از محیط جمع‌آوری شده و یا از ضایعات فعالیت‌های صنایع غذایی و دارویی استخراج شوند [۱۰۰]. با اصلاح جاذب‌های زیستی به روش‌های فیزیکی، شیمیایی و یا ژنتیکی، می‌توان خواص جذب آنها را بهبود بخشید. روش‌های فیزیکی مانند حرارت دادن، با حذف ناخالصی‌های موجود در سطح و تولید سایت‌های فعال تشکیل پیوند با فلزات (از طریق تغییر در دیواره سلولی پروتئین) سبب افزایش ظرفیت جذب می‌شود [۱۰۱].

جذب زیستی یک واکنش سریع بین فلز و سطح سلول (اتصال خارج از سلولی) است. در این فرایند فلز به سطح مولکول‌ها مانند پروتئین سطحی^۲ می‌چسبد [۱۰۲]. این اتصال بر اساس یک یا ترکیبی از فرایندهای جذب فیزیکی، نیروهای وان دروالس، برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی، تبادل یون، تشکیل کمپلکس یا رسوب در مقیاس میکرو^۳ اتفاق می‌افتد [۱۰۳].

فرایند جذب زیستی ایده‌آل مزایایی همچون هزینه کم، زمان عملیاتی کوتاه، حذف محدودیت‌های سمیت، بی‌نیازی به مواد مغذی، جلوگیری از مرگ ناگهانی زیست‌توده و مدل‌سازی آسان ریاضی را به همراه دارد [۱۰۴]. همچنین، معایبی مانند اشباع زودهنگام و نیز محدودیت‌های کلی فرایندهای زیستی را نیز به همراه دارد.

تجمع زیستی به عنوان روش دیگر استفاده از جاذب‌های زیستی برای حذف فلزات سنگین، یک فرایند پیچیده با استفاده از ریزاندام‌های زنده است. این فرایند در دو مرحله اتفاق می‌افتد. مرحله اول مشابه فرایند جذب زیستی، در سطح (خارج از) سلول توسط یک متابولیسم مستقل و با مکانیسمی سریع، سبب حذف فلزات می‌شود.

4. Macromolecules
5. Intra-particle

1. Metal sequestering
2. S-layer protein (SLP)
3. Microprecipitation

جدول ۷. مقایسه دو روش جذب زیستی (غیر فعال) و تجمع زیستی (فعال)

پارامتر	جذب زیستی	تجمع زیستی
مقرون به صرفه بودن	زیاد، جاذب‌های زیستی استفاده شده بیشتر از ضایعات صنایع غذایی و دارویی و پسماندهای کشاورزی	کم، هزینه‌های زیاد نگهداری سلول‌های زنده
بی‌اچ	تأثیر شدید بی‌اچ بر جذب فلزات، قابلیت عملیات تحت محدوده وسیع بی‌اچ	اثربخشی شدید بر جذب فلزات و همچنین فعالیت ریزاندام‌های زنده در بی‌اچ‌های بسیار زیاد و کم
دما	بدون تأثیر	تأثیر بسیار شدید نیاز به انرژی بیرونی
نگهداری	آسان	برای حفظ شرایط متابولیکی سلول‌های زنده بهتر از جذب زیستی متوسط
انتخاب پذیری	ضعیف، با قابلیت بهبود به وسیله اصلاح زیست توده	خوب، قابلیت تطابق سایت‌های اتصال با انواع یون‌ها
انطباق پذیری	بسیار زیاد، سازگار با غلظت‌های زیاد مواد سمی	کم، حساسیت به غلظت زیاد مواد سمی
ظرفیت جذب	معمولاً سریع	آهسته‌تر از جذب زیستی، زمان بر بودن تجمع درون سلولی
سرعت جذب	زیاد	کم، مرگ سلولی به دلیل تجمع مواد سمی درون سلول
قابلیت احیا و استفاده مجدد	امکان پذیر، البته با انتخاب شوینده مناسب	نامقدور
بازیابی آلاینده (ماده سمی)		

تجمع نانوذرات، وجود برخی مواد در محیط که به راحتی جذب نانوذرات می‌شوند (مانند فسفات)، به دلیل ایجاد رقابت در اشغال فضاهای فعال جاذب، تأثیر نامطلوبی بر میزان جذب فلزات سنگین خواهد داشت [۱۱۶].

برای رفع این دو مشکل عمده می‌توان با بهره‌گیری از واکنش‌پذیری مناسب نانوذرات آهن با گروه‌های عاملی مختلف، علاوه بر اصلاح سطح و بهبود پایداری نانوذرات، نسبت به ایجاد جذب انتخابی در این ذرات اقدام کرد. انواع تثبیت‌کننده‌ها^۵، فعال‌کننده‌های سطحی الکترواستاتیکی و پلیمرها برای بهبود ساختار و پایداری نانوذرات آهن پیشنهاد شده‌اند [۱۱۷].

باید دقت داشت که روش‌های تهیه و پوشش‌دهی (اصلاح سطح) نانوذرات، کارکرد تعیین‌کننده‌ای در توزیع اندازه، شکل^۶، خواص مغناطیسی و شیمیایی سطح این ذرات ایفا می‌کند [۱۱۸]. به بیان دیگر، کاربرد نانوذرات اکسید آهن به شدت به خواص ذاتی آنها در ارتباط است که این موضوع وابستگی شدیدی به روش تولید و محیط استفاده شده برای اصلاح این ذرات دارد [۱۱۹].

تلاش‌های زیادی توسط پژوهشگران مختلف، برای توسعه روش‌های مختلف فیزیکی و شیمیایی سنتز نانوذرات

اکسیدهای آهن به شکل‌های زیادی در طبیعت وجود دارند که رایج‌ترین آنها مگنتیت^۱، هماتیت^۲ و مگمیت^۳ است [۱۱۰]. ساخت و کاربرد نانوذرات اکسید آهن به دلیل ابعاد نانو، خاصیت پارامغناطیسی شدید، نسبت مساحت سطح به حجم زیاد و سنتز، پوشش‌دهی و اصلاح ساختار آسان، به طور گسترده‌ای در سال‌های اخیر، مطالعه و بررسی شده است [۱۱۱ و ۱۱۲]. از دیگر خواص نانوذرات مغناطیسی به مواردی همچون سمیت کم، خنثی بودن شیمیایی، زیست‌سازگاری مناسب، جداسازی راحت و پایداری قابل قبول اشاره شده است [۱۱۳].

تمامی خواص یادشده سبب شده است که نانوذرات مغناطیسی جاذب‌های قدرتمندی برای حذف فلزات سنگین شناخته شوند و بسیاری از مطالعات آزمایشگاهی نیز نشان داده است که این نانوذرات در شکل‌های مختلف، توانایی حذف مؤثر انواع فلزات سنگین از آب و یا فاضلاب را دارند [۱۱۴]. یکی از مشکلات کلی کاربرد ذرات در مقیاس نانو، تمایل به تجمع^۴ و به هم پیوستگی این ذرات در محلول است که این موضوع سبب کاهش راندمان جذب و جداسازی خواهد شد [۱۱۵]. علاوه بر مشکل

1. Magnetite (Fe_3O_4)
2. Hematite ($\alpha-Fe_2O_3$)
3. Maghemite ($\gamma-Fe_2O_3$)
4. Aggregation

راندمان بالا و هزینه کم، از مؤثرترین و در عین حال ساده‌ترین رویکردهای حذف فلزات سنگین محسوب می‌شوند.

در همین چشم‌انداز، امروزه مواد نانو با توجه به ویژگی‌های منحصر به فردی همچون مساحت سطح زیاد، سایت‌های فعال فراوان و ظرفیت جذب بسیار خوب، کاربردهای چشم‌گیری در تصفیه فاضلاب از خود نشان داده‌اند که در این میان نانوذرات مغناطیسی اکسیدهای آهن به دلیل ویژگی‌هایی مانند قابلیت احیای مجدد و جداسازی آسان با اعمال یک میدان مغناطیسی، سنتز آسان و کم‌هزینه، پذیرش گروه‌های عاملی و در نتیجه انتخاب‌پذیری زیاد در جذب یون‌های فلزی به عنوان یک نانوجاذب ایده‌آل برای حذف یون‌های فلزی در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته‌اند.

منابع

- [1]. IUPAC Technical Report, "Heavy Metals"— A Meaningless Term? Pure and Applied Chemistry. 2002; 74(5): 793–807.
- [2]. U.S. Environmental Protection Agency. EPA's Terms of Environment, 2000.
- [3]. World Health Organization. Adverse Health effects of Heavy Metals in Children, 2011.
- [4]. Chowdhury S, Jafar Mazumder M.A, Al-Attas O, Husain T. Heavy metals in drinking water: Occurrences, implications, and future needs in developing countries. Science of the Total Environment. 2016; 569-570: 476-488.
- [5]. Bruins M.R, Kapil S, Oehme F.W. Microbial Resistance to Metals in the Environment. Ecotoxicology and Environmental Safety. 2000; 45: 198-207.
- [6]. Hussein H, Farag S, Kandil K, Moawad H. Tolerance and uptake of heavy metals by Pseudomonads. Process Biochemistry. 2005; 40: 955–961.
- [7]. Nies D.H. Microbial heavy-metal resistance. Applied Microbiology Biotechnology. 1999; 51: 730-750.
- [8]. Song J, Kong H, Jang J. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by polyrhodanine-encapsulated magnetic nanoparticles. Journal of Colloid and Interface Science. 2011; 359: 505–511.
- [9]. Geiger A, Cooper J. Overview of Airborne Metals Regulations, Exposure Limits, Health Effects, and Contemporary Research. Cooper Environmental Services LLC. 2010.

مغناطیسی انجام شده است. در مقایسه روش‌های متعدد ساخت نانوذرات مغناطیسی آهن، حدود ۹۰ درصد از مقالات منتشر شده در این زمینه، از روش‌های شیمیایی برای تهیه این نانوذرات استفاده کرده‌اند که در این میان هم روش هم‌رسوبی^۱ بیشترین کاربرد را داشته است. روش‌های زیستی تولید نانوذرات آهن با استفاده از باکتری‌های مگنتوتاکتیک^۲ نیز به عنوان یک روش سنتز دوست‌دار محیط زیست و البته مقیاس محدود در سالیان گذشته مطرح بوده است و محققان زیادی از باکتری، قارچ و پروتئین برای استخراج نانوذرات آهن استفاده کرده‌اند. البته باید دقت کرد که نانوذرات به دست آمده از روش‌های زیستی اندازه و شکل مطلوب ندارند [۱۲۰]. با توجه به اینکه جزئیات روش‌های مختلف سنتز، خواص و مشخصات نانوذرات اکسید آهن خارج از اهداف تحقیق حاضر است و به منظور جلوگیری از طولانی شدن مطلب، از بیان این موارد صرف نظر کرده و به یادآوری دو منبع جامع در این زمینه اکتفا می‌کنیم [۱۲۱ و ۱۲۲].

در مقایسه با نانولوله‌های کربنی و کربن فعال، نانوذرات مغناطیسی اکسیدهای آهن قابلیت بهتری برای تصفیه فاضلاب در حجم‌های زیاد را دارند. همچنین، جداسازی آسان، این ذرات را به عنوان یک جاذب نویدبخش برای حذف فلزات سنگین مطرح کرده است [۱۲۳].

جمع‌بندی

امروزه، تردیدی وجود ندارد که یون‌های فلزات سنگین به دلیل سمیت و غیرقابل تجزیه بودن از لحاظ زیستی، یک تهدید جدی برای سلامت عمومی موجودات زنده شناخته می‌شوند. بنابراین، حذف این یون‌ها از محیط امری ضروری است. روش‌های متعددی شامل رسوب‌دهی شیمیایی، انعقاد و لخته‌سازی، شناورسازی، تبادل یونی، تصفیه الکتروشیمیایی، فیلتراسیون غشایی و جذب سطحی برای حذف یون‌های فلزات سنگین از محیط‌های آبی استفاده و مطالعه شده‌اند که در این نوشتار به طور مختصر توضیحاتی در خصوص روش‌های یادشده و مزایا و معایب هر یک ارائه شد. در میان این روش‌ها، فناوری جذب سطحی (به‌ویژه با استفاده از جاذب‌های پیشرفته)، به دلیل سهولت در عملیات،

1. Coprecipitation
2. Magnetotactic

- [10]. Li H, Xiao D, He H, Lin R, Zuo P. Adsorption behavior and adsorption mechanism of Cu(II) ions on amino-functionalized magnetic nanoparticles. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2013; 23: 2657–2665.
- [11]. Mohan D, Pittman Jr C.U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents - A critical review. *Journal of Hazardous Materials*. 2007; 142: 1–53.
- [12]. Mandal B.K, Suzuki K.T. Arsenic round the world: a review. *Talanta*. 2002; 58: 201–235.
- [13]. Huang J, Yuan F, Zeng G, Li X, Gu Y, Shi L, Liu W, Shi Y. Influence of pH on heavy metal speciation and removal from wastewater using micellar-enhanced ultrafiltration. *Chemosphere*. 2017; 173: 199–206.
- [14]. Badruddoza A.Z.M, Shawon Z.B.Z, Daniel T.W.J, Hidajat K, Shahab Uddin M. Fe₃O₄/cyclodextrin polymer nanocomposites for selective heavy metals removal from industrial wastewater. *Carbohydrate Polymers*. 2013; 91: 322–332.
- [15]. Xia Z, Baird L, Zimmerman N, Yeager M. Heavy metal ion removal by thiol functionalized aluminum oxidehydroxide nanowhiskers. *Applied Surface Science*. 2017; 416: 565–573.
- [16]. Whitacre D.M. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, Vol 224. Springer; 2013.
- [17]. Fowler B.A. Monitoring of human populations for early markers of cadmium toxicity: A review. *Toxicology and Applied Pharmacology*. 2009; 238: 294–300.
- [18]. Aoshima K. Itai-itai disease: Renal tubular osteomalacia induced by environmental exposure to cadmium—historical review and perspectives. *Soil Science and Plant Nutrition*. 2016; 62(4): 319–326.
- [19]. Costa M, Klein C.B. Toxicity and Carcinogenicity of Chromium Compounds in Humans. *Critical Reviews in Toxicology*. 2006; 36(2): 155–163.
- [20]. Patlolla A.K, Armstrong N, Tchounwou P.B. Cytogenetic evaluation of potassium dichromate toxicity in bone marrow cells of Sprague-Dawley rats. *Metal Ions in Biology and Medicine*. 2008; 10: 353–358.
- [21]. Luch A. *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology - Volume 3: Environmental Toxicology*. Springer; 2012.
- [22]. Broadley M.R, White P.J, Hammond J.P, Zelko I, Lux A. Zinc in plants. *New Phytologist*. 2007; 173(4): 677–702.
- [23]. Santamaria A.B. Manganese exposure, essentiality & toxicity. *Indian Journal of Medical Research*. 2008; 128: 484–500.
- [24]. Cempel M, Nikel G. Nickel: A Review of Its Sources and Environmental Toxicology. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2006; 15(3): 375–382.
- [25]. Denkhaus E, Salnikow K. Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity. *Critical Reviews in Oncology/Hematology*. 2002; 42: 35–56.
- [26]. Selinus O. *Essentials of Medical Geology*. Springer; 2013.
- [27]. Sun H.J, Rathinasabapathi B, Wu B, Luo J, Pu L.P, Ma L.Q. Arsenic and selenium toxicity and their interactive effects in humans. *Environment International*. 2014; 69: 148–158.
- [28]. Tchounwou P.B, Ayensu W.k, Ninashvilli N, Sutton D. Environmental exposures to mercury and its toxicopathologic implications for public health. *Environmental Toxicology*. 2003; 18:149–175.
- [29]. Rooney J.P.K. The role of thiols, dithiols, nutritional factors and interacting ligands in the toxicology of mercury. *Toxicology*. 2007; 234: 145–156.
- [30]. Dopp E, Hartmann L.M, Florea A.M, Rettenmier A.W, Hirner A.V. Environmental distribution, analysis, and toxicity of organometal (loid) compounds. *Critical Reviews in Toxicology*. 2004; 34: 301–333.
- [31]. Brewer G.J. Risks of Copper and Iron Toxicity during Aging in Humans. *Chemical Research in Toxicology*. 2010; 23: 319–326.
- [32]. Gaetke L.M, Chow C.K. Copper toxicity, oxidative stress, and antioxidant nutrients. *Toxicology*. 2003; 189: 147–163.
- [33]. Genderen E.J.V, Ryan A.C, Tomasso J.R, Klaine S.J. Evaluation of acute copper toxicity to larval fathead minnows (*PIMEPHALES PROMELAS*) in soft surface waters. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 2005; 24: 408–414.
- [34]. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Toxicological Profile for Cobalt*. U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta. 2004.
- [35]. Simonsen L.O, Harbak H, Bennekou P. Cobalt metabolism and toxicology - A brief update. *Science of the Total Environment*. 2012; 432: 210–215.

- [36]. US Environmental Protection Agency (EPA), ed. US EPA, Washington DC, vol. EPA832-F-00-018; 2000.
- [37]. Duruibe J.O, Ogwuegbu M.O.C, Egwurugwu J.N. Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *International Journal of Physical Sciences*. 2007; 2(5): 112-118.
- [38]. Food and Agriculture Organization of the United Nations. *Water Quality for Agriculture, Irrigation and Drainage Paper No. 29, Rev. 1.*, Rome; 1985.
- [39]. Hasanzadeh R, Moghadam P.N, Bahri-Laleh N, Sillanpaa M. Effective removal of toxic metal ions from aqueous solutions: 2-Bifunctional magnetic nanocomposite base on novel reactive PGMA-MAN copolymer@Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2017; 490: 727-746.
- [40]. Valls M, de Lorenzo V, Gonzalez-Duarte R, Atrian S. Engineering outer-membrane proteins in *Pseudomonas putida* for enhanced heavy-metal bioadsorption. *Journal of Inorganic Biochemistry*. 2000; 79: 219-223.
- [41]. Fan H.L, Zhou S.F, Jiao W.Z, Qi G.S, Liu Y.Z. Removal of heavy metal ions by magnetic chitosan nanoparticles prepared continuously via high-gravity reactive precipitation method. *Carbohydrate Polymers*. 2017; 174: 1192-1200.
- [42]. Benefield L.D, Morgan J.M. Chemical precipitation, in: R.D. Letterman (Ed.). *Water Quality and Treatment*. NY: McGraw-Hill Inc; 1999.
- [43]. Wang L.K, Vaccari D.A, Li Y, Shammas N.K. Chemical precipitation, in: L.K. Wang, Y.T. Hung, N.K. Shammas (Eds.), *Physicochemical Treatment Processes*, vol. 3. NJ: Humana Press; 2004.
- [44]. Juttner K, Galla U, Schmieder H. Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. *Electrochimica Acta*. 2000; 45: 2575-2594.
- [45]. Yang X.J, Fane A.G, MacNaughton S. Removal and recovery of heavy metals from wastewaters by supported liquid membranes. *Water Science and Technology*. 2001; 43(2): 341-348.
- [46]. Azimi A, Azari A, Rezakazemi M, Ansarpour M. Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters: A Review. *ChemBioEng Reviews*. 2017; 4(1): 1-24.
- [47]. Shammas N.K. Coagulation and flocculation, in: L.K. Wang, Y.T. Hung, N.K. Shammas (Eds.), *Physicochemical Treatment Processes*, vol. 3. NJ: Humana Press; 2004.
- [48]. Semerjian L, Ayoub G.M. High-pH-magnesium coagulation-flocculation in wastewater treatment. *Advances in Environmental Research*. 2003; 7: 389-403.
- [49]. Licskó I. Realistic coagulation mechanisms in the use of aluminium and iron(III) salts. *Water Science and Technology*. 1997; 36(4): 103-110.
- [50]. Chareerntanyarak L. Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation. *Water Science and Technology*. 1999; 39(10/11): 135-138.
- [51]. Ayoub G.M, Semerjian L, Acra A, El Fadel M, Koopman B. Heavy metal removal by coagulation with seawater liquid bitter. *Journal of Environmental Engineering*. 2001; 127(3): 196-202.
- [52]. Wang L.K, Fahey E.M, Wu Z.C. Dissolved air flotation, in: L.K. Wang, Y.T. Hung, N.K. Shammas (Eds.), *Physicochemical Treatment Processes*, vol. 3. NJ: Humana Press; 2004.
- [53]. Zabel T. Flotation in water treatment, in: K.J. Ives (Ed.), *The Scientific Basis of Flotation*. The Hague: Martinus Nijhoff Publishers; 1984.
- [54]. Jokela P, Keskitalo P. Plywood mill water system closure by dissolved air flotation treatment. *Water Science and Technology*. 1999; 40(11/12): 33-42.
- [55]. Matis K.A, Zouboulis A.I, Gallios G.P, Erwe T, Blöcher C. Application of flotation for the separation of metal-loaded zeolite. *Chemosphere*. 2004; 55: 65-72.
- [56]. Taseidifar M, Makavipour F, Pashley R.M, Mokhlesur Rahman A.F.M. Removal of heavy metal ions from water using ion flotation. *Environmental Technology & Innovation*. 2017; 8: 182-190.
- [57]. Dabrowski A, Hubicki Z, Podkoscielny P, Robens E. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere*. 2004; 56: 91-106.
- [58]. Alyüz B, Veli S. Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*. 2009; 167: 482-488.
- [59]. Rengaraj S, Kyeong-Ho Y, Seung-Hyeon M. Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*. 2001; B87: 273-287.

- [60]. Ahmed S, Chughtai S, Keane M.A. The removal of cadmium and lead from aqueous solution by ion exchange with Na–Y zeolite. *Separation and Purification Technology*. 1998; 13: 57–64.
- [61]. Tran T.K, Chiu K.F, Lin C.Y, Leu H.J. Electrochemical treatment of wastewater: Selectivity of the heavy metals removal process. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017; 42(45): 27741-27748.
- [62]. Wang L.K, Hung Y.T, Shammam N.K. Advanced physicochemical treatment technologies, In: *Handbook of Environmental Engineering*, vol. 5. NJ: Humana; 2007.
- [63]. Chen G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*. 2004; 38: 11-41.
- [64]. Heidmann I, Calmano W. Removal of Zn(II), Cu(II), Ni(II), Ag(I) and Cr(VI) present in aqueous solutions by aluminium electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*. 2008; 152: 934–941.
- [65]. Gherasim C.V, Krivcik J, Mikulasek P. Investigation of batch electrodialysis process for removal of lead ions from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*. 2014; 256: 324–334.
- [66]. Lu H, Wang Y, Wang J. Recovery of Ni²⁺ and pure water from electroplating rinse wastewater by an integrated two-stage electrodeionization process. *Journal of Cleaner Production*. 2015; 92: 257-266.
- [67]. Saffaj N, Loukili H, Younssi S.A, Albizane A, Bouhria M, Persin M, Larbot A. Filtration of solution containing heavy metals and dyes by means of ultrafiltration membranes deposited on support made of Moroccan clay. *Desalination*. 2004; 168: 301–306.
- [68]. Landaburu-Aguirre J, García V, Pongrácz E, Keiski R.L. The removal of zinc from synthetic wastewaters by micellar-enhanced ultrafiltration: statistical design of experiments. *Desalination*. 2009; 240: 262-269.
- [69]. Huang J.H, Zeng G.M, Zhou C.F, Li X, Shi L.J, He S.B. Adsorption of surfactant micelles and Cd²⁺/Zn²⁺ in micellar-enhanced ultrafiltration. *Journal of Hazardous Materials*. 2010; 183: 287-293.
- [70]. Barakat M.A, Schmidt E. Polymer-enhanced ultrafiltration process for heavy metals removal from industrial wastewater. *Desalination*. 2010; 256: 90-93.
- [71]. Shahalam A.M, Al-Harthyb A, Al-Zawhryb A. Feed water pretreatment in RO systems: unit processes in the Middle East. *Desalination*. 2002; 150: 235-245.
- [72]. Ujang Z, Anderson G.K. Application of low-pressure reverse osmosis membrane for Zn²⁺ and Cu²⁺ removal from wastewater. *Water Science Technology*. 1996; 34(9): 247–253.
- [73]. Potts D.E, Ahlert R.C, Wang S.S. A critical review of fouling of reverse osmosis membranes. *Desalination*. 1981; 36: 235–264.
- [74]. Ning R.Y. Arsenic removal by reverse osmosis. *Desalination*. 2002; 143: 237–241.
- [75]. Slater C.S, Ahlert R.C, Uchirin C.G. Applications of reverse osmosis to complex industrial wastewater treatment. *Desalination*. 1983; 48: 171–187.
- [76]. Alvarez-Vazquez H, Jefferson B, Judd S.J. Membrane bioreactors vs. conventional biological treatment of landfill leachate: a brief review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2004; 79: 1043–1049.
- [77]. Al-Rashdi B, Somerfield C, Hilal N. Heavy Metals Removal Using Adsorption and Nanofiltration Techniques. *Separation & Purification Reviews*. 2011; 40(3): 209-259.
- [78]. Kotrappanavar N.S, Hussain A.A, Abashar M.E.E, Al-Mutaz I.S, Aminabhavi T.M, Nadagouda M.N. Prediction of physical properties of nanofiltration membranes for neutral and charged solutes. *Desalination*. 2011; 280: 174–182.
- [79]. Al-Rashdi B.A.M, Johnson D.J, Hilal N. Removal of heavy metal ions by nanofiltration. *Desalination*. 2013; 315: 2–17.
- [80]. Madaeni S.S, Mansourpanah Y. COD removal from concentrated wastewater using membranes. *Filtration & Separation*. 2003; 40: 40–46.
- [81]. Ojedokun A.T, Bello O.S. Sequestering heavy metals from wastewater using cow dung. *Water Resources and Industry*. 2016; 13: 7–13.
- [82]. Demirbas A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. *Journal of Hazardous Materials*. 2008; 157: 220–229.
- [83]. Ahmadpour A, Zabihi M, Tahmasbi M, Rohani Bastami T. Effect of adsorbents and chemical treatments on the removal of strontium from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 2010; 182: 552-556.
- [84]. Ahmadpour A, Rohani Bastami T, Tahmasbi M, Zabihi M. Rapid removal of heavy metals ions from aqueous solutions by low cost adsorbents. *International Journal of Global Environmental Issues*. 2012; 12: 318-331.

- [85]. Vunain E, Mishra A.K, Mamba B.B. Dendrimers, mesoporous silicas and chitosan-based nanosorbents for the removal of heavy-metal ions: a review. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2016; 86: 570–586.
- [86]. Markovic S, Stankovic A, Lopacic Z, Lazarevic S, Stojanovic M, Uskokovic D. Application of raw peach shell particles for removal of methylene blue. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2015; 3: 716-724.
- [87]. Mezohegyi G, van der Zee F.P, Font J, Fortuny A, Fabregat A. Towards advanced aqueous dye removal processes: a short review on the versatile role of activated carbon. *Journal of Environmental Management*. 2012; 102: 148–164.
- [88]. Zabihi M, Ahmadpour A, Asl A.H. Removal of mercury from water by carbonaceous sorbents derived from walnut shell. *Journal of Hazardous Materials*. 2009; 167: 230–236.
- [89]. Zabihi M, Asl A.H, Ahmadpour A. Studies on adsorption of mercury from aqueous solution on activated carbons prepared from walnut shell. *Journal of Hazardous Materials*. 2010; 174: 251–256.
- [90]. Tounsadi H, Khalidi A, Machrouhi A, Farnane M, Elmoubarki R, Elhalil A, Sadiq M, Barka N. Highly efficient activated carbon from *Glebionis coronaria* L. biomass: optimization of preparation conditions and heavy metals removal using experimental design approach. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2016; 4: 4549–4564.
- [91]. Zhang L, Zeng Y, Cheng Z. Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review. *Journal of Molecular Liquids*. 2016; 214: 175-191.
- [92]. Fu F, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of Environmental Management*. 2011; 92: 407–418.
- [93]. Ihsanullah, Al-Khalidi F.A, Abu-Sharkh B, Abulkibash A.M, Qureshi M.I, Laoui T, Atieh M.A. Effect of acid modification on adsorption of hexavalent chromium (Cr(VI)) from aqueous solution by activated carbon and carbon nanotubes. *Desalination and Water Treatment*. 2015; 57: 7232–7244.
- [94]. Sun W.L, Xia J, Shan Y.C. Comparison kinetics studies of Cu(II) adsorption by multi-walled carbon nanotubes in homo and heterogeneous systems: Effect of nano-SiO₂. *Chemical Engineering Journal*. 2014; 250: 119–127.
- [95]. Peng W, Li H, Liu Y, Song S. A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites. *Journal of Molecular Liquids*. 2017; 230: 496–504.
- [96]. Babel S, Kurniawan T.A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials*. 2013; B97: 219–243.
- [97]. Volesky B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*. 2001; 59: 203–216.
- [98]. Chojnacka K. Biosorption and bioaccumulation—the prospects for practical applications. *Environment International*. 2010; 36: 299–307.
- [99]. Wang J, Chen C. Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances*. 2009; 27: 195–226.
- [100]. Vijayaraghavan K, Yun Y.S. Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advances*. 2008; 26: 266–291.
- [101]. Cabuk A, Iulhan S, Filik C, Caliskan F. Pb²⁺ biosorption by pretreated fungal biomass. *Turkish Journal of Biology*. 2005; 29: 23–28.
- [102]. Gerbino E, Carasi P, Araujo-Andrade C, Elizabeth Tymczyszyn E, Gomez-Zavaglia A. Role of S-layer proteins in the biosorption capacity of lead by *Lactobacillus kefir*. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. 2015; 31: 583–592.
- [103]. Srinath T, Verma T, Ramteke P.W, Garg S.K. Chromium (VI) biosorption and bioaccumulation by chromate resistant bacteria. *Chemosphere*. 2002; 48: 427–435.
- [104]. Ahluwalia S.S, Goyal D. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology*. 2007; 98: 2243–2257.
- [105]. Yilmazer P, Saracoglu N. Bioaccumulation and biosorption of copper (II) and chromium (III) from aqueous solutions by *Pichia stipitis* yeast. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2009; 84: 604–610.
- [106]. Kocerberber N, Donmez G. Chromium (VI) bioaccumulation capacities of adapted mixed cultures isolated from industrial saline wastewaters. *Bioresource Technology*. 2007; 98: 2178–2183.
- [107]. Malik A. Metal bioremediation through growing cells. *Environment International*. 2004; 30: 261–278.

- [108]. Dhankhar R, Hooda A. Fungal biosorption— an alternative to meet the challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions. *Environmental Technology*. 2011; 32: 467–491.
- [109]. Attia T.M.S, Hu X.L, Yin D.Q. Synthesised magnetic nanoparticles coated zeolite (MNCZ) for the removal of arsenic (As) from aqueous solution. *Journal of Experimental Nanoscience*. 2014; 9: 551-560.
- [110]. Chan H.B.S, Ellis B.L. Carbon-encapsulated radioactive ^{99m}Tc nanoparticles. *Advanced Materials*. 2004; 16: 144–9.
- [111]. Dias A.M.G.C, Hussain A, Marcos A.S, Roque A.C.A. A biotechnological perspective on the application of iron oxide magnetic colloids modified with polysaccharides. *Biotechnology Advances*. 2011; 29: 142–155.
- [112]. Fatehi M.H, Shayegan J, Zabihi M, Goodarznia I. Functionalized magnetic nanoparticles supported on activated carbon for adsorption of Pb (II) and Cr(VI) ions from saline solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2017; 5: 1754-1762.
- [113]. Fan F.L, Qin Z, Bai J, Rong W.D, Fan F.Y, Tian W, Wu X.L, Wang Y, Zhao L. Rapid removal of uranium from aqueous solutions using magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ composite particles. *Journal of Environmental Radioactivity*. 2012; 106: 40–46.
- [114]. Morcos T.N, Shafik S.S, Ghoniemy H.F. Self-diffusion of cesium ions in hydrous manganese dioxide from mixed solvent solutions. *Solid State Ionics*. 2003; 167: 431–436.
- [115]. Lin C.L, Lee C.F, Chiu W.Y. Preparation and properties of poly (acrylic acid) oligomer stabilized super paramagnetic ferro fluid. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005; 291: 411–420.
- [116]. 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. *Chemical Engineering Journal*. 2010; 162(2): 487–494.
- [117]. Sung Y.K, Ahn B.W, Kang T.J. Magnetic nano fibers with core (Fe_3O_4 nanoparticle suspension)/sheath (poly ethylene terephthalate) structure fabricated by coaxial electro spinning. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2012; 324: 916–922.
- [118]. Jeong U, Teng X, Wang Y, Yang H, Xia Y. Superparamagnetic colloids: controlled synthesis and niche applications. *Advanced Materials*. 2007; 19: 33–60.
- [119]. Girginova P.I, Daniel-da-Silva A.L, Lopes C.B, Figueira P, Otero M, Amara V.S, et al. Silica coated magnetite particles for magnetic removal of Hg^{2+} from water. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2010; 345(2): 234–40.
- [120]. Mahmoudi M, Sant S, Wang B, Laurent S, Sen T. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): development, surface modification and applications in chemotherapy. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2011; 63: 24–46.
- [121]. Laurent S, Forge D, Port M, Roch A, Robic C, Vander Elst L, et al. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chemical Reviews*. 2008; 108(6): 2064–2110.
- [122]. Teja A.S, Koh P.Y. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 2009; 55(1–2): 22–45.
- [123]. Hu H, Wang Z, Pan L. Synthesis of monodisperse $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-silica}$ core-shell microspheres and their application for removal of heavy metal ions from water. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010; 492(1–2): 656–661.