

جذب فلز سنگین جیوه از محلول های آبی به وسیله نانوذرات مغناطیسی عامل دار

شده با آمین

علی کاظمی^۱

نادر بهرامی فر^{۲*}

nbahramifar@yahoo.com

اکبر حیدری^۳

تاریخ دریافت: ۹۷/۳/۵

تاریخ پذیرش: ۹۷/۴/۲۰

چکیده

زمینه و هدف: امروزه آلودگی بوم‌سازگان آبی به فلزات سمی به‌خصوص جیوه از نگرانی‌های مهم جهانی به شمار می‌رود. استفاده از نانو جاذب‌ها روشی نوین با کارایی بالا جهت حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی است. در این مطالعه به منظور حذف یون جیوه از محلول-های آبی و پساب کلروآلکالی، نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ عامل دار شده با گروه آمینی APTMS سنتز شد.

روش بررسی: آنالیزهای گرما وزن‌سنجی، میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه، و آنالیز تعیین قدرت مغناطیسی به منظور تشخیص و بررسی ویژگی‌های نانوکامپوزیت سنتز شده صورت پذیرفت. سپس این نانوکامپوزیت برای حذف فلز جیوه از محلول‌های آبی و پساب کلروآلکالی در سیستم ناپیوسته مورد مطالعه قرار گرفت. جذب جیوه در شرایط بهینه (pH: 6، زمان: ۹۰ دقیقه، مقدار جاذب: ۲۰ میلی گرم) مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج بیشترین ظرفیت جذب تعادلی برای حذف جیوه از محلول‌های آبی $130/45$ اندازه‌گیری شد. درصد حذف جیوه از پساب واقعی حدود ۵۵٪ برآورد گردید. به‌علاوه از میان مدل‌های هم‌دمای جذبی مدل لانگمویر به عنوان مدل مناسب برای این جاذب برازش یافت که نشان دهنده جذب تک‌لایه است. بازیابی جاذب سنتز شده طی پنج چرخه متوالی جذب-واجذب توسط اسید کلریدریک ۰/۸ مولار انجام گرفت که از چرخه اول تا چرخه پنجم حدود ۱۵٪ کاهش نشان داد.

بحث و نتیجه گیری: نتایج نشان دادند نانوکامپوزیت سنتز شده در این تحقیق از ظرفیت جذب نسبتاً بالایی برای جذب یون جیوه برخوردار بوده و قابلیت بازیابی و استفاده مجدد این جاذب، به‌کارگیری آن را در سیستم تصفیه پساب از نظر اقتصادی توجیه‌پذیر می‌نماید.

واژه‌ها کلیدی: نانوذرات مغناطیسی، جیوه، جذب، عامل دار کردن، آمین.

۱- استادیار گروه علوم و مهندسی محیط زیست، دانشکده کشاورزی و محیط زیست، دانشگاه اراک.

۲- استادیار گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس. * (مسئول مکاتبات)

۳- استاد گروه شیمی آلی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس.

Adsorption of Mercury (II) Metal from Aqueous Solutions by Amine-Functionalized Magnetic Nano-particles

Ali kazemi¹

Nader Bahramifar^{2*}

nbahramifar@yahoo.com

Akbar Haydari³

Admission Date: July 11, 2018

Date Received: May 26, 2018

Abstract

Background and Objective: Nowadays, pollution of aquatic ecosystems with toxic metals, especially mercury, is one of the major concerns of the world. The use of nano-adsorbents is a novel high-performance method for removing heavy metals from aqueous media. In this study, in order to remove of Hg (II) from aqueous solutions and chloro-alkali wastewater, amine functionalized-Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ nanocomposite was synthesized.

Method: As-synthesized nano-composite was characterized by thermo-gravimetric analysis, scanning electron microscopy, Fourier Transform Infrared spectroscopy, and vibrating sample magnetometry. The nano-composite was used for removal of Hg (II) ions from aqueous solution and chloro-alkali wastewater in batch system.

Findings: The maximum equilibrium adsorption capacities for Hg (II) ions from aqueous solution 137.45 mg/g were calculated. Percentage of mercury removal from real wastewater was estimated about 55%. Sorption of Hg (II) ions with Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ agreed well to the Langmuir isotherm model, confirming a monolayer adsorption. Desorption study showed that adsorbed metals could easily be desorbed from the adsorbent by 0.8 M HCl for Hg(II) ions, that the desorption percentage efficiencies was reduced from first to fifth cycle times about 15 %.

Discussion and Conclusion: The results showed that the synthesized nanocomposite in this research has a relatively high adsorption capacity for Hg (II) ions adsorption, also according to its recyclability and reusability, the application of this adsorbent in wastewater treatment system could be reasonable in terms of the economic aspect.

Keywords: Magnetic Nano-particle, Mercury, Adsorption, Functionalized, Amine.

1- Assistant Professor of Environmental Science, Faculty of Agricultural and Environmental Sciences, Arak University, Arak, Iran

2- Assistant Professor, Faculty of Natural Resources, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran. * (Corresponding Author)

3 - Full Professor, Chemical Department, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

مقدمه

امروزه، افزایش فعالیت های صنعتی منجر به افزایش فوق العاده ای در کاربرد و استفاده از فلزات، به خصوص فلزات سنگین شده است. آلودگی آب به دلیل دفع بی رویه یون های فلزی سمی، نگرانی هایی را در محیط زیست سراسر جهان ایجاد کرده است. فاضلاب حاوی حتی مقدار کمی از فلزات سنگین و سمی می تواند انسان و محیط زیست را به خطر اندازد (1). در میان این فلزات آلاینده، نگرانی در مورد فلز جیوه توجه زیادی را به خود جلب کرده است. جیوه یکی از عناصر زنبیوتیک خطرناک است که هم خاصیت تجمع زیستی^۱ در موجودات و هم بزرگنمایی زیستی^۲ در طول زنجیره غذایی دارد که در هر دو فرآیند در بوم سازگان آبی، جیوه معدنی به فرم آلی (بیشتر متیل جیوه) تبدیل می شود. متیل جیوه دسترسی زیستی و سمیت بالاتری نسبت به جیوه معدنی دارد (2). منابع عمده آلودگی جیوه در محیط های آبی شامل صنایع کلر آلکالی، خمیر کاغذ، تصفیه روغن، صنایع الکتریکی، تولید لاستیک و صنایع تولید کود شیمیایی است (3). روش های متفاوتی برای حذف فلزات سنگین از محیط های آبی وجود دارد که از جمله آن می توان به ترسیب شیمیایی، اسمز معکوس، تبادل یونی، لخته سازی و جذب سطحی اشاره کرد (4). محققان امروزه نیز در زمینه حذف فلزات از محیط های آبی بیشتر به دنبال آماده سازی جاذب هایی کم هزینه با ظرفیت جذب بالا، توانایی حذف فلزات حتی با غلظت های بسیار کم و جذب انتخابی یون های فلزات هستند. اخیراً نانومواد مانند نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن Fe_3O_4 با توجه به نسبت سطح به حجم بالا و گروه های عاملی فراوان بر روی سطوح شان، مهمترین نقش را در حل این مشکل ایفا می کنند و همچنین خاصیت مغناطیسی این نانوجاذب ها جداسازی این مواد را از محیط های آبی فقط با ایجاد یک میدان مغناطیسی آسان تر می کند (5-7).

از این رو در این تحقیق حذف جیوه از محلول های آبی و پساب پتروشیمی مورد بررسی قرار گرفت. در ابتدا نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن سنتز، سپس با سیلیس پوشش دار و با

گروه آمینی (تری آمینوپروپیل) تری متواکسی سیلان (APTMS)، آمین دار شد. ساختار شیمیایی و مورفولوژیک جاذب سنتز شده با دستگاه طیف سنجی مادون قرمز (FTIR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)، آنالیز مغناطیس سنجی (VSM) و آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) مورد آنالیز قرار گرفت. در ادامه، با استفاده از دو مدل لانگمویر و فروندلیچ میزان همخوانی فرآیند جذب با هر کدام از این مدل ها برای هر دو جاذب صورت گرفت. در نهایت میزان جذب جیوه از نمونه پساب واقعی از صنایع کلر آلکالی به وسیله جاذب سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش ها

مواد و دستگاه های مورد استفاده

جهت سنتز نانوذرات مغناطیسی عامل دار شده با گروه آمینی (تری آمینوپروپیل) تری متواکسی سیلان (APTMS) از کلرید آهن (III) شش آبه با خلوص ۹۹٪، کلرید آهن (II) چهار آبه با خلوص ۹۹٪، آمونیاک ۲۵٪، تولوئن ۹۹/۹۹٪، تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) و (تری آمینوپروپیل) تری متواکسی سیلان استفاده گردید. تمام مواد مورد استفاده در این تحقیق از شرکت مرک آلمان تهیه شد. ویژگی های نانوکامپوزیت سنتز شده با استفاده از دستگاه های FTIR شرکت Nicolet مدل SEM IR100، TGA شرکت METTLER TOLEDO مدل TGA/SDTA 851 ساخت کشور کانادا و دستگاه مغناطیس سنج VSM مدل Meghnatis Daghigh Kavir ساخت کشور ایران در دانشگاه تربیت مدرس شناسایی شد.

3- Fourier transform infrared spectroscopy

4- Scanning electron microscope

5- X-Ray Diffraction

6- Vibrating sample magnetometer

7- Thermogravimetric analysis

1- bioaccumulation

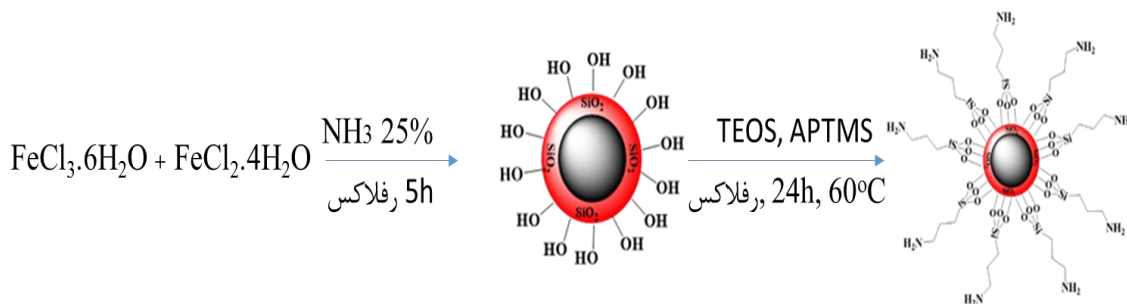
2- biomagnification

را با آب و اتانول شسته شد، تا به pH خنثی (7=pH) برسد و در آن در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت خشک شد.

(ب) آمین‌دار کردن نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 پوشش داده شده با سیلیکا: به ازای یک گرم از نمونه مرحله الف، ۱ میلی‌لیتر از ۳-آمینوپروپیل-تری‌متوکسی سیلان (APTMS) را همراه با ۵۰ میلی‌لیتر تولوئن خشک مخلوط کرده و سپس مخلوط به مدت ۱۸ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد تحت شرایط رفلکس گذاشته شد. در نهایت نمونه را با تولوئن شسته و در آن در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت خشک شد (شکل ۸) (شکل ۱).

سنتز نانوکامپوزیت $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$

الف) تهیه نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 پوشش داده شده با سیلیکا: نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 با روش هم رسوبی سنتز شد. در این روش میزان ۲ میلی مول کلرید آهن(II) (چهار آبه و ۴ میلی مول کلرید آهن(III) شش آبه را در آب حل کرده و به صورت قطره‌ای ۳۰ میلی‌لیتر آمونیاک ۲۵٪ به آن افزوده شد. سپس به مدت ۱ ساعت تحت امواج فراصوت و ۵ ساعت تحت رفلکس قرار گرفت. در ادامه ۴۰ میلی‌لیتر اتانول خالص در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد به نمونه فوق افزوده شده و به مدت ۱ ساعت مخلوط همزده شد. سپس ۱۰ میلی‌لیتر تترااتیل‌اورتوسیلیکات (TEOS) به مخلوط اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت با دور ۵۰۰ rpm همزده شد. در پایان محصول



شکل ۱- شماتیک عامل دار کردن نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 با گروه آمینی APTMS

Figure 1. Schematic of the functionalization of the Fe_3O_4 nanoparticle with APTMS

آزمایش جذب در سیستم ناپیوسته

که در آن‌ها C_e و C_0 به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی فلز جاذب (mg.l⁻¹)، V حجم محلول فلزی (L) و W مقدار جاذب (g) مورد استفاده است [18].

مدل‌های همدمای جذب

الف: مدل هم دمای لانگمویر: در سال ۱۹۱۶ لانگمویر فرآیند جذب گاز را در دمای ثابت مدل‌سازی و مدل لانگمویر را به صورت زیر معرفی نمود.

$$q_e = \frac{q_m + bC_e}{1 + bC_e} \quad (3)$$

که در آن q_e مقدار یون‌های جذب شده بر حسب mg/g، C_e غلظت تعادلی یون‌های ماده در محلول بر حسب mg/l، q_m مقدار حداکثر q_e در جذب تک لایه بر حسب mg/g و b ثابت

جذب جیوه در شرایط بهینه (pH: 6، زمان: ۹۰ دقیقه، مقدار جاذب: ۲۰ میلی گرم) مورد بررسی قرار گرفت. در آزمایش جذب جیوه به وسیله جاذب سنتز شده، دو پارامتر اصلی ظرفیت جذب تعادلی (q_e) بر حسب میلی‌گرم بر گرم جاذب (معادله ۱) و درصد جذب (R%) (معادله ۲) اندازه‌گیری شدند، که منظور از ظرفیت جذب تعادلی، مقدار فلز جذب شده به ازای هر گرم جاذب در زمان تعادل (تعادل بین فاز جامد و مایع) است.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{W} \quad (1)$$

$$R = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad (2)$$

پاد متقارن Si-O-Si باشد. حضور این باندها در طیف های $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ و $Fe_3O_4@SiO_2$ منعکس کننده پوشش سیلیس بر روی سطح مگنت است. همچنین ظهور پیک در ناحیه $2800\text{cm}^{-1} - 3025\text{cm}^{-1}$ می تواند به دلیل ارتعاشات کششی گروه متیلن در طیف $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ باشد، که این نتایج عامل دار شدن $Fe_3O_4@SiO_2$ با گروه آمینی APTMS را تایید می کند. (11-13)

شکل ۲a منحنی آنالیز حرارتی TGA، Fe_3O_4 و $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ را نشان می دهد. کاهش وزن Fe_3O_4 در کل محدوده دمایی حدود ۷٪ می باشد که می تواند به علت از دست دادن آب جذب شده شیمیایی یا فیزیکی باشد. منحنی آنالیز حرارتی $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ در سه نقطه زیر ۱۵۰، ۱۵۰ تا ۵۰۰ و بیش از ۵۰۰ درجه سانتی گراد کاهش وزن نشان می دهد که می تواند به ترتیب، به تبخیر رطوبت از سطح لایه سیلیس، تجزیه ماده آلی از سطح سیلیکا و از دست دادن یون های هیدروکسیل از سطح نانو ذرات نسبت داده شود. (12, 14)

جهت بررسی ریخت شناسی نانوذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده گردید. شکل های ۳ تصاویر SEM مربوط به Fe_3O_4 (a و b) و $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ (c) را نشان می دهد که نانو ذرات Fe_3O_4 دارای یک ساختار کروی با اندازه کمتر از ۵۰ هستند. تصویر SEM از $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ (شکل ۳b) نشان می دهد که اندازه نانوکامپوزیت سنتز شده با اصلاح و عامل دار کردن Fe_3O_4 با TEOS و APTMS افزایش می یابد که این نتایج نشان می دهد اصلاح و عامل دار کردن Fe_3O_4 با موفقیت انجام یافته است. برای اندازه گیری خاصیت مغناطیسی نانوکامپوزیت سنتز شده از دستگاه مغناطیس سنج استفاده شد. همان گونه که در شکل ۳d مشاهده می شود. میزان خاصیت مغناطیسی Fe_3O_4 در نمونه سنتز شده حدود 60 emu/g اندازه گیری شد که بعد پوشش دار کردن با سیلیس و عامل دار کردن با APTMS میزان خاصیت مغناطیسی آن به حدود 20 emu/g کاهش یافت. این نتایج نشان می دهد که پوشش دار کردن و عامل دار کردن نانوذرات مغناطیسی به خوبی انجام یافته است. (15, 16)

تبادل است که به انرژی تشکیل پیوند در فرآیند جذب برمی گردد و بر اساس 1mg/g است. (9, 10)

ب: مدل همدمای فرندلیچ: مدل همدمای فرندلیچ معادله تجربی دیگری است که در سال ۱۹۰۹ ابداع شد. این مدل توصیف کننده جذب چند لایه^۱ روی سطح ناهمگن^۲ جاذب است و با افزایش غلظت فلز ظرفیت جذب نیز افزایش می یابد. در واقع با جذب یون فلزی روی یک مکان جذب، اثرات متقابل بین جاذب و یون فلزی نیروی محرکه ای برای جذب یون فلزی دیگر روی این سایت خواهد بود. مدل فرندلیچ به صورت معادله ۴ بیان می گردد. (9, 10)

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (4)$$

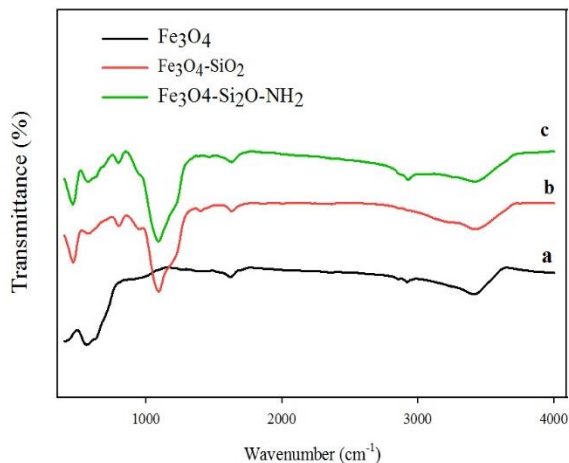
که در آن q_e مقدار یون های ماده جذب شده بر حسب mg/g ، C_e غلظت تعادلی یون های ماده در محلول بر اساس mg/l و ثابت K_f بر حسب $(\text{l/mg})^{1/n}$ که مرتبط با ظرفیت جذب جاذب است و n (فاکتور ناهمگنی سطح) ثابت تجربی است که مرتبط با شدت جذب است و با میزان ناهمگنی جاذب تغییر می کند که هرچه مقدار بیشتری داشته باشد نشان دهنده ظرفیت بیشتر جاذب است.

نتایج و بحث

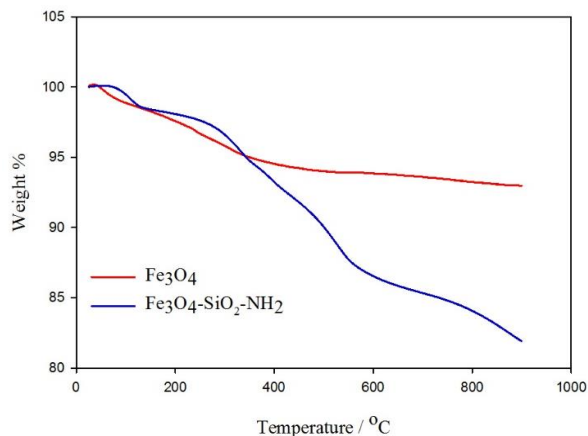
خصوصیات فیزیکی و شیمیایی جاذب

جهت آنالیز و شناسایی ساختار شیمیایی و موفولوژیک نانوکامپوزیت سنتز شده، آنالیزهای FTIR، VSM، SEM مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که نتایج آنالیز FTIR در شکل ۲a نشان می دهد باندهای جذبی در حدود 575cm^{-1} و 3420cm^{-1} در $Fe_3O_4@SiO_2$ ، $Fe_3O_4@SiO_2$ و $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ به ترتیب به باند جذب کششی Fe-O و ارتعاشات کششی پیوند O-H در Fe_3O_4 مربوط می شود. با افزودن TEOS، در طیف های $Fe_3O_4@SiO_2$ ، $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ و $Fe_3O_4@SiO_2$ باندهای در حدود 1094cm^{-1} ، 955cm^{-1} و 798cm^{-1} است که می تواند به علت ارتعاشات و جذب کششی

- 1- Multilayer
- 2- Heterogeneous



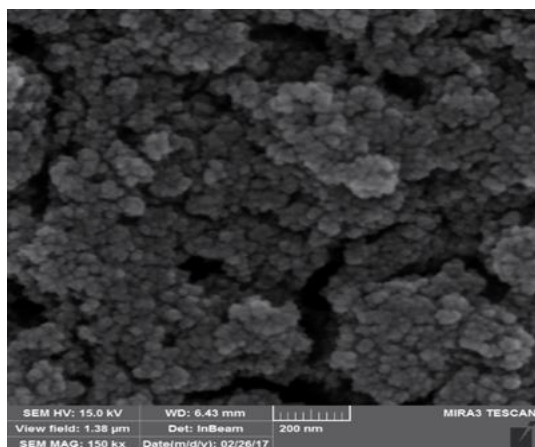
(a)



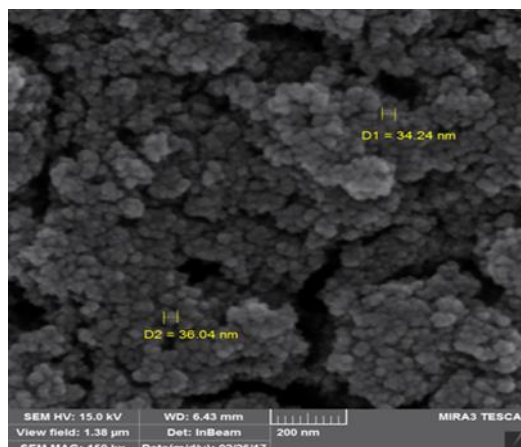
(b)

شکل ۲- آنالیز FTIR (a) و TGA (b) جاذب های Fe₃O₄، Fe₃O₄@SiO₂ و Fe₃O₄@SiO₂-NH₂

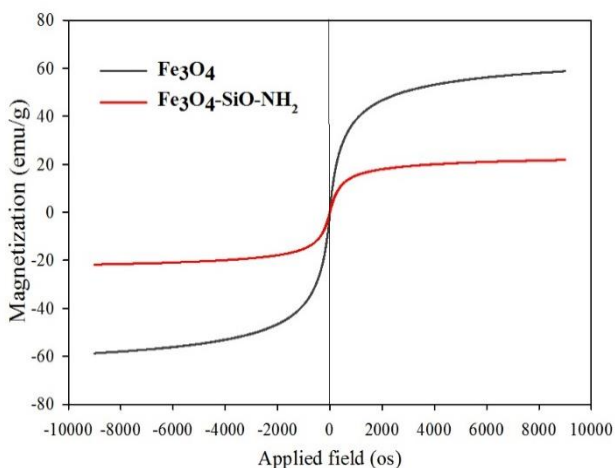
Figure 2. FTIR (a) and TGA (b) of Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂ and Fe₃O₄@SiO₂-NH₂



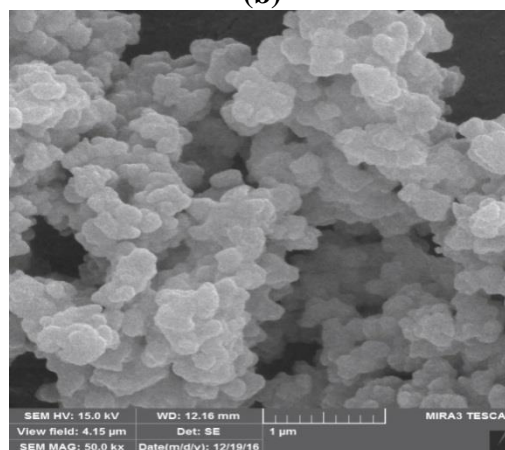
(a)



(b)



(d)



(c)

شکل ۳- آنالیز SEM ذرات مغناطیسی Fe₃O₄ (a و b) و Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ (c) و آنالیز خاصیت مغناطیسی (d)

جاذب سنتز شده.

Figure 3. SEM anlysis of Fe₃O₄(a and b) and Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ (c) VSM analysis (d)

مطالعات همدماهای جذب

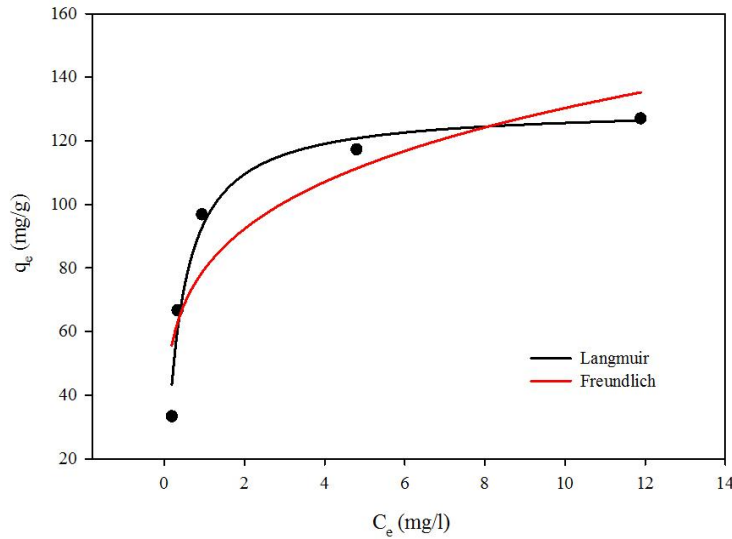
۵۰ میلی گرم در لیتر در زمان ۹۰ دقیقه برای جذب جیوه به وسیله جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ استفاده شد. در شکل ۴ برازش مدل های همدمای غیرخطی لانگمویر و فرندلیچ برای داده های جذب یون جیوه با جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۴ همدمای جذب یون جیوه برای جاذب ذکر شده با توجه به داده های موجود در جدول ۱ و مقادیر ضرایب همبستگی (R) از نوع لانگمویر پیروی می کند. پارامترهای مربوط به همدماهای جذب در جدول ۱ آورده شده است. با مقایسه ضرایب همبستگی بین دو مدل فرندلیچ و لانگمویر، مشخص شد که R مدل همدمای لانگمویر برای هر جذب یون جیوه بیشتر از همدمای فرندلیچ بوده است. در نتیجه مدل لانگمویر برازش بهتری از خود نشان داده و می تواند رفتار جذب جیوه را به خوبی توصیف کند که این بیانگر همگن بودن سطح جاذب است. بر اساس فرضیات مدل لانگمویر سطح جاذب به صورت یکنواخت است و هر مکان اتصال تنها یک یون جیوه را می پذیرد، به طوری که یون های جذب شده به صورت تک لایه قرار می گیرند و همه مکان های جذب بر روی سطح جاذب دارای انرژی یکسانی هستند و هیچ واکنشی بین مولکول های جذب شده رخ نمی دهد. میزان حداکثر ظرفیت جذب تجربی q_m در مدل لانگمویر، برای جیوه ۱۳۵/۴۵ اندازه گیری شد.

همدماهای جذب داده های تعادلی هستند که به منظور تشریح چگونگی واکنش بین ماده جذب شونده و جاذب مورد استفاده قرار می گیرند. همدماهای لانگمویر بیان کننده ظرفیت جذب یک جاذب هستند. در مطالعه حاضر به منظور بررسی تحلیل داده های تجربی و توصیف حالت تعادل در جذب بین فاز جامد و مایع از همدماهای لانگمویر، فرندلیچ استفاده گردید. ایزوترم های جذب دارای پارامترهای ثابتی هستند که بر خصوصیات و تمایل جاذب دلالت دارند. در مدل همدمایی لانگمویر که بیشترین مقدار ظرفیت جذب را تعیین می کند، پارامتر q_m به بیشترین یون های جذب شده با اشباع کامل جاذب نسبت داده می شود و b ضریبی است که بر تمایل بین جاذب و ماده جذب شده اشاره دارد و مقدار بالای آن میل ترکیبی برای اتصال یون جیوه را نشان می دهد. همدمای لانگمویر نشانگر جذب تک لایه ای، یکنواخت و با حذف اثرات متقابل مولکول های جذب شده است. معادله همدمای فرندلیچ با فرض یک سطح ناهمگن با توزیع غیریکنواختی از گرمای جذب در روی سطح به دست می آید. این معادله برپایه داده های تجربی در طبیعت است و برای جذب سطوح ناهمگن یا سطوحی با مکان های جذب با انرژی متفاوت قابل ارائه است. به طوری که k_f به عنوان یک سنجش نسبی از ظرفیت جذب و n دیگر ثابت فرندلیچ است که بیانگر شدت جذب سطحی است. (9, 17, 18) در این مطالعه جهت بررسی مدل های ایزوترمی مقدار غلظت های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰،

جدول ۱- پارامترهای محاسبه شده ی مدل های غیرخطی لانگمویر، فرندلیچ برای جذب جیوه با جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$

Table 1. Adsorption isotherm parameters for Hg(II) adsorption on $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$

Adsorption isotherm	Parameter	Value	R
Langmuir	$q_m(\text{mg/g})$	۱۳۰/۴۵	۰/۹۸
	$b(\text{l.mg})$	۲/۶۱	
Freundlich	K_f	۷۹/۵۵	۰/۹۱
	N	۴/۶۶	



شکل ۴- برازش مدل‌های هم‌دمای غیرخطی لانگمویر و فرندلیچ برای داده‌های جذب یون جیوه با جاذب

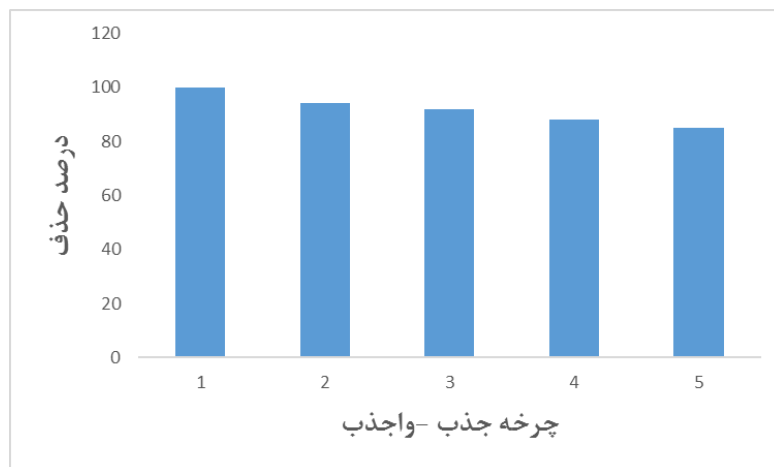


(II) adsorption on $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ Figure 4. The equilibrium isotherm trends for Hg

بازیابی جاذب

انجام یافت که نتایج آن در شکل ۵ قابل مشاهده است. طبق نتایج به دست آمده درصد واجذب جیوه تا چرخه پنجم به میزان ۱۵٪ کاهش داشته است. این نتایج پایداری قابل توجه جاذب و عدم تخریب ساختار نانوکامپوزیت سنتز شده، طی چندین مرحله استفاده را نشان می‌دهد. این موضوع بیانگر اقتصادی بودن سنتز و به کارگیری این جاذب در تصفیه پساب‌های حاوی یون جیوه است.

از نقطه نظر عملی، بازیابی و یا دفع آلاینده‌ها از سطح جاذب در یک فرآیند جذب مفید و سودمند است. بازیابی و استفاده مجدد از مواد جاذب یک عامل مهم برای ارزیابی عملکرد آن‌ها برای کاربردهای عملی است. بدین منظور پس از جذب یون جیوه از محلول‌های آبی با جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ، این جاذب به وسیله شست‌وشو با اسید کلریدریک ۰/۸ مولار بازیابی و مورد استفاده مجدد قرار گرفت. نتایج چرخه‌های متوالی جذب واجذب برای یون جیوه با استفاده از جاذب



شکل ۵- تعداد دفعات جذب و واجذب یون جیوه به وسیله جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$

Figure 5. The adsorption-desorption cycles of Hg(II) on $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$

مأخذ: یافته‌های تحقیق

حذف جیوه از پساب کلرآلکالی

نتایج آنالیز پساب صنایع کلرآلکالی در جدول ۲ آورده شده است. به منظور جذب جیوه از نمونه پساب واقعی، در ابتدا pH نمونه به ۶ رسانده شد. سپس میزان ۱۰۰ میلی میلی لیتر از پساب در حضور ۲۰ میلی گرم جاذب به مدت ۹۰ دقیقه روی استیر در دور ۵۰۰ rpm چرخانده شد. سپس میزان حذف یون جیوه بررسی شد که میزان جیوه از ۱/۲۵ میلی گرم بر لیتر به ۰/۷۳ میلی گرم بر لیتر کاهش یافت.

جدول ۲- نتایج آنالیز پساب صنایع کلرآلکالی

Table 2. Concentration of metal ions in chloro-alkali wastewater

Characteristics	غلظت (mg/l)
Ca	۱۵۴/۴۶
Cd	۵/۲۳
Co	۰/۱۰۰
Cu	۰/۲۱
Hg	۱/۲۵
Mg	۲۰۰/۶۶
Ni	۱/۰۴
Pb	۰/۲۷
Zn	۵/۱۲

نتیجه گیری کلی

در این تحقیق ابتدا نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ سنتز شد. سپس ویژگی های ساختار شیمیایی و مورفولوژی نانوکامپوزیت سنتز شده با استفاده از دستگاه های FTIR، SEM، TGA و VSM شناسایی گردید. به منظور بررسی کارایی جاذب سنتز شده، جذب جیوه در شرایط بهینه (pH: 6، زمان: ۹۰ دقیقه، مقدار جاذب: ۲۰ میلی گرم) مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه مدل های جذب هم‌دما مورد بررسی قرار گرفتند. مدل های هم‌دما در واقع یکی از راه های شناسایی نوع جذب از نظر تک‌لایه و چندلایه بودن به شمار می‌روند. در این مطالعه دو نوع مدل هم‌دمای جذب فرندلیخ و لانگمویر مورد بررسی قرار گرفتند. پس از رسم منحنی های غیرخطی دو مدل

از آن جا که ضریب تبیین مدل لانگمویر نسبت به مدل فرندلیخ بیشتر بود، این مدل به عنوان مدل مناسب برای جذب فلزات جیوه توسط جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ تعیین شد. همچنین کارایی جاذب سنتز شده روی پساب واقعی مورد بررسی قرار گرفت که جاذب سنتز شده توانایی حذف حدود ۵۵٪ جیوه را در حضور سایر مزاحمت نمونه واقعی داشت. در نهایت با توجه به ظرفیت جذب مناسب نانوکامپوزیت سنتز شده- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ و همچنین قابلیت بازیابی جاذب می-توان نتیجه گرفت که این جاذب می‌تواند جاذب مناسبی برای حذف جیوه از محلول های آبی محسوب شود.

Reference

- Chen C, Wang X. Adsorption of Ni (II) from aqueous solution using oxidized multiwall carbon nanotubes. *Ind Eng Chem Res* 2006;45:9144–9.
- Bustamante P, Carravieri A, Goutte A, Barbraud C, Delord K, Chastel O, et al. High feather mercury concentrations in the wandering albatross are related to sex, breeding status and trophic ecology with no demographic consequences. *Environ Res* 2016;144:1–10.
- Yardim MF, Budinova T, Ekinici E, Petrov N, Razvigorova M, Minkova V. Removal of mercury (II) from aqueous solution by activated carbon obtained from furfural. *Chemosphere* 2003;52:835–41.
- Zabihi M, Ahmadpour A, Asl AH. Removal of mercury from water by carbonaceous sorbents derived from walnut shell. *J Hazard Mater* 2009;167:230–6.
- Xing HT, Chen JH, Sun X, Huang YH, Su ZB, Hu SR, et al. NH₂-rich polymer/graphene oxide use as a novel adsorbent for removal of Cu (II) from aqueous solution. *Chem Eng J*

- nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal. *J Colloid Interface Sci* 2010;349:293–9.
13. Deng Y, Qi D, Deng C, Zhang X, Zhao D. Superparamagnetic high-magnetization microspheres with an Fe₃O₄@ SiO₂ core and perpendicularly aligned mesoporous SiO₂ shell for removal of microcystins. *J Am Chem Soc* 2008;130:28–9.
 14. Men H-F, Liu H-Q, Zhang Z-L, Huang J, Zhang J, Zhai Y-Y, et al. Synthesis, properties and application research of atrazine Fe₃O₄@ SiO₂ magnetic molecularly imprinted polymer. *Environ Sci Pollut Res* 2012;19:2271–80.
 15. Shen X, Wang Q, Chen W, Pang Y. One-step synthesis of water-dispersible cysteine functionalized magnetic Fe₃O₄ nanoparticles for mercury(II) removal from aqueous solutions. *Appl Surf Sci* 2014;317:1028–34. doi:10.1016/j.apsusc.2014.09.033.
 16. Wang L, Cole M, Li J, Zheng Y, Chen YP, Miller KP, et al. Polymer grafted recyclable magnetic nanoparticles. *Polym Chem* 2015;6:248–55.
 17. Hadavifar M, Bahramifar N, Younesi H, Rastakhiz M, Li Q. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers Removal of mercury (II) and cadmium (II) ions from synthetic wastewater by a newly synthesized amino and thiolated multi-walled carbon nanotubes. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2016;67:397–405. doi:10.1016/j.jtice.2016.08.029.
 18. Einollahi Peer F, Bahramifar N, Younesi H. Removal of Cd (II), Pb (II) and Cu (II) ions from aqueous solution by polyamidoamine dendrimer grafted 2015;263:280–9.
 6. Xie L, Jiang R, Zhu F, Liu H, Ouyang G. Application of functionalized magnetic nanoparticles in sample preparation. *Anal Bioanal Chem* 2014;406:377–99.
 7. Huang S-H, Chen D-H. Rapid removal of heavy metal cations and anions from aqueous solutions by an amino-functionalized magnetic nano-adsorbent. *J Hazard Mater* 2009;163:174–9.
 8. Javani Jouni F, Zafari J, Abdolmaleki P, Vazini H, Ghandi L, Satari M. Aflatoxin M1 detoxification from infected milk using Fe₃O₄ nanoparticles attached to specific aptamer. *J Nanostructure Chem* 2017. doi:10.1007/s40097-017-0250-5.
 9. Hadavifar M, Bahramifar N, Younesi H, Rastakhiz M, Li Q, Yu J, et al. Removal of mercury(II) and cadmium(II) ions from synthetic wastewater by a newly synthesized amino and thiolated multi-walled carbon nanotubes. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2016;67:1–9. doi:10.1016/j.jtice.2016.08.029.
 10. Hadavifar M, Bahramifar N, Younesi H, Li Q. Adsorption of mercury ions from synthetic and real wastewater aqueous solution by functionalized multi-walled carbon nanotube with both amino and thiolated groups. *Chem Eng J* 2014;237:217–28.
 11. Ren Y, Abbood HA, He F, Peng H, Huang K. Magnetic EDTA-modified chitosan/SiO₂/Fe₃O₄ adsorbent: preparation, characterization, and application in heavy metal adsorption. *Chem Eng J* 2013;226:300–11.
 12. Wang J, Zheng S, Shao Y, Liu J, Xu Z, Zhu D. Amino-functionalized Fe₃O₄@ SiO₂ core-shell magnetic

doi:10.1016/j.jtice.2018.03.039.

magnetic graphene oxide nanosheets. J
Taiwan Inst Chem Eng 2018;0:1–16.