

بررسی کارایی نانوکامپوزیت مگنتیت / بیوسیلیکا / آلزینات سدیم (MBSA) در حذف فلز جیوه از محیط‌های آبی: مطالعات سینتیک، ایزوترم و ترمودینامیک

مهناز قنبریان^۱، مجتبی یگانه بادی^۲، علی اسرافیلی^۳، محمد بهبهانی^۴، مهدی حسینی^۲، حمیدرضا صبحی^{۵*}

^۱ استادیار گروه پژوهشی صنایع شیمیایی، پژوهشکده توسعه صنایع شیمیایی جهاد دانشگاهی، البرز، ایران
^۲ دانشجوی دکترای مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
^۳ دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
^۴ استادیار، دانشکده مهندسی، دانشگاه صنعتی شهدای هویزه، دشت آزادگان، سوسنگرد، ایران
^۵ استادیار، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۹۸/۰۸/۱۹؛ تاریخ پذیرش: ۹۸/۱۲/۱۳

چکیده

زمینه و اهداف: یکی از مهم‌ترین مشکلاتی که جهان امروز با آن مواجه شده است، مشکلات زیست محیطی آلودگی توسط فلزات سنگین می‌باشد. جیوه به‌عنوان یکی از فلزات سمی، به دلیل پایداری و انباشت زیستی آن در زنجیره غذایی و همچنین اثرات نامطلوب بهداشتی مانند نارسایی کلیه و آسیب دستگاه گوارش توجه زیادی را به خود جلب کرده است. هدف از این تحقیق حذف جیوه از محیط‌های آبی با نانوکامپوزیت مگنتیت / بیوسیلیکا / آلزینات سدیم می‌باشد.

مواد و روش‌ها: در مطالعه حاضر نانوکامپوزیت مگنتیت / بیوسیلیکا / آلزینات سدیم به روش هم رسوبی سنتز گردید و سپس ساختار و مورفولوژی آن با استفاده از آنالیزهای SEM، XRD و VSM بررسی شد. پارامترهای جذبی نظیر pH، زمان تماس، مقدار جاذب، دما و غلظت اولیه یون جیوه مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: pH برابر با ۵، میزان جاذب ۰/۲ گرم در لیتر در زمان تماس ۸۰ دقیقه و دمای ۴۵ درجه سلسیوس به عنوان شرایط بهینه به دست آمد، با افزایش غلظت جیوه راندمان حذف کاهش می‌یابد. بررسی جذب جیوه توسط جاذب سنتز شده از ایزوترم لانگمویر ($R^2 = 0.9998$) و سینتیک شبه درجه ۲ ($R^2 = 0.9997$) پیروی می‌کند. مطالعه ترمودینامیک نیز بیانگر انجام یک واکنش گرماگیر و خود بخودی می‌باشد.

نتیجه‌گیری: در مجموع می‌توان اذعان داشت جاذب سنتز شده به دلیل راندمان مناسب در حذف جیوه و جداسازی آسان و سریع به وسیله آهنربا، می‌تواند به عنوان جاذبی کارآمد در حذف جیوه از محیط آبی باشد.

کلمات کلیدی: جذب سطحی، نانوذره MBSA، جیوه، ایزوترم، سینتیک، ترمودینامیک

مقدمه

یکی از مشکلاتی که جهان امروز با آن مواجه شده است، آلودگی آب می‌باشد و یکی از مهم‌ترین مشکلات زیست محیطی آلودگی توسط فلزات سنگین است.^۱ از فلزات سمی که در آب حل می‌شوند می‌توان به آرسنیک، کادمیوم، کرم، سرب و جیوه اشاره کرد که به عنوان آلاینده‌های مقدم توسط سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده معرفی شده‌اند.^۲ جیوه (Hg) به عنوان یکی از فلزات سمی، به دلیل پایداری و انباشت زیستی آن در زنجیره غذایی توجه زیادی را به خود جلب کرده است.^۳ جیوه اثرات نامطلوب بهداشتی مانند نارسایی کلیه و آسیب دستگاه گوارش ایجاد می‌کند. با توجه به خطر جدی آلودگی جیوه، آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA) تخلیه مجاز فاضلاب برای کل جیوه را $10 \mu\text{g/L}$ پیشنهاد و حد مجاز برای آب مصرفی را $2 \mu\text{g/L}$ اعلام کرده است.^{۴،۵} جهت حذف جیوه و فلزات سنگین از محلول‌های آبی روش‌های مختلفی از قبیل کربن فعال^۶، رزین‌ها^۷، سیلیکا^۸، ژئولیت‌ها^۹، سولفیدهای فلزی^{۱۰} در مطالعات مختلف استفاده شده است. در بین روش‌های حذف، فرایند جذب به دلیل مزایای خاصی از قبیل هزینه پایین، سهولت در کاربرد، بهره‌برداری آسان و انعطاف بالا به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد.^{۱۱}

Bo Li و همکارانش در مطالعه‌ای که با عنوان جذب جیوه با استفاده از *diethylenetriaminepentaacetic acid-modified cellulose* انجام دادند به این نتیجه رسیدند که بیشترین ظرفیت جذب تعادلی $476/2$ میلی گرم بر گرم می‌باشد.^{۱۲} در مطالعه‌ای که حسینی و همکارانش با عنوان "جذب جیوه از محلول آبی با استفاده از نانوذرات کیتوزان عامل دار شده با کربن دی سولفید" انجام دادند نشان دادند که جیوه تقریباً در ۱۲۰ دقیقه، pH برابر ۷، میزان ۰/۱۵ گرم بر لیتر جاذب و غلظت آلاینده ۳۰ به عنوان مقادیر بهینه بدست آمد که بیشترین ظرفیت جذب $303/03$ میلی گرم بر گرم

به دست آمد^{۱۳}

آلزینات که یک نوع هیدروژل است به دلیل خواصی چون غیر سمی بودن، سازگاری زیستی و هزینه پایین یکی از پرکاربردترین جاذب‌ها در حذف آلاینده‌های مختلف می‌باشد.^{۱۶-۱۷} این جاذب دارای گروه‌های هیدروکسیل (O-H)، کربوکسیل (COOH-)، (NH_2^-) و (OSO_3^-) است که آن را به یک جاذب مناسب برای فلزات سنگین تبدیل کرده است.^{۱۷} با این حال این بیو پلیمر به دلیل تجزیه، تورم و پایداری مکانیکی ضعیف در آب نیاز به اصلاح فیزیکی شیمیایی دارد.^{۱۸،۱۱} به منظور کاهش تورم ماده و بهبود ثبات مکانیکی آن، در بسیاری از نشریات از خاک‌های سیلیسی و رسی استفاده شده است.^{۱۹،۱۴} در میان خاک‌های موجود، دیاتومیت که یک نوع سنگ سیلیسی رسوبی است به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی خود از قبیل تخلخل بالا، مساحت سطح زیاد، وزن سبک و خاصیت جذب کنندگی بالا توجه زیادی را جهت رفع نواقص هیدروژل‌ها به خود جلب کرده است.^{۲۰} از دیگر جاذب‌های پرکاربرد جهت حذف فلزات سنگین، نانوذرات مغناطیسی می‌باشند.^{۲۴} این مواد دارای مساحت سطح بالا، اندازه نانو و کارایی بالا بوده و جهت ساخت آن‌ها هزینه‌های کمی مورد نیاز است.^{۲۵} از معایب این نانومواد کلوخه شدن آن‌ها در محیط‌های آبی (که باعث کاهش مساحت سطح آن‌ها می‌شود)^{۲۶،۱۶} و ورود به منابع آب و خطرات مرتبط با آن‌ها جهت سلامت انسان و محیط زیست می‌توان اشاره کرد. جهت غلبه بر این مشکلات می‌توان آن‌ها را در سیستم‌های ناهمگن همراه شده با هیدروژل ترکیب نمود.^{۲۵} ترکیب نمودن نانو مگنت‌ها با سیستم‌های هیدروژل علاوه بر رفع نقص نانوساختارها، باعث افزایش کارایی هیدروژل شده و خاصیت مغناطیسی به هیدروژل موجود در ترکیب داده و توان جداسازی جاذب ترکیبی را از محیط‌های آبی با استفاده از یک مگنت خارجی فراهم می‌سازد.^{۲۷} مطالعه‌ای که توسط حسینی و همکاران جهت حذف سرب با استفاده از

نانوکامپوزیت مگنتیت/ بیوسیلیکا / آلزینات سدیم انجام دادند به این نتیجه رسیدند که در ۸۰ دقیقه، pH برابر ۱۱، میزان ۴ گرم بر لیتر جاذب و غلظت آلاینده ۱۰ میلی گرم بر لیتر به عنوان مقادیر بهینه بدست آمد^{۲۸}. هدف از این مطالعه بررسی کارایی نانوکامپوزیت مگنتیت/ بیوسیلیکا / آلزینات سدیم (MBSA) در حذف فلز جیوه از محیط‌های آبی می‌باشد تا در صورت دسترسی به نتایج قابل قبول بتوان از این روش در تصفیه استفاده نمود.

مواد و روش‌ها

مطالعه حاضر از نوع تجربی- کاربردی می‌باشد که در آن عملکرد جاذب مگنتیت/بیوسیلیکا/آلزینات سدیم (MBSA) در حذف جیوه در مقایسه آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و تجهیزات

مواد شیمیایی مورد نیاز در این مطالعه، شامل نیترات جیوه، هیدروکسید سدیم، هیدروکلریک اسید، استیک اسید، کلرید فریک ۶ آب- $(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ، سولفات آهن ۷ آب- $(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ ، سدیم تری فسفات، محلول آمونیاک و آلزینات سدیم می‌باشند. مواد مورد استفاده از شرکت مرک آلمان با رتبه آنالیزی (analytical grade) تهیه شدند. برای تعیین pH محلول‌ها از pH متر مدل HACH-HQ-USA و به منظور تعیین غلظت‌های باقی‌مانده جیوه از طیف سنجی جذب

اتمی کوره گرافیتی مدل GF 5000 ساخت کشور استرالیا استفاده گردید. در جدول ۱ شرایط بهینه‌ی دستگاهی آورده شده است. برای جداسازی مغناطیسی جاذب از محلول نیز از یک آهن‌ربا با شدت مغناطیسی ۱/۳ تسلا استفاده گردید. برای ثبات دما از شیکر انکوباتور (Shaker Incubator) مدل (n-BioTEK NB-205) استفاده گردید که علاوه بر قدرت اختلاط توانایی تنظیم دما را نیز دارد.

سننر جاذب نانوکامپوزیت آلزینات

سدیم/بیوسیلیکا/مگنتیت و ویژگی های آن

به منظور ساخت نانوذرات مگنتیت از روش هم ترسیبی استفاده گردید. در این روش ابتدا $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ و $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (به نسبت ۱:۱) در آب دیونیزه حل شدند. مخلوط حاصل تحت گاز نیتروژن در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۱ ساعت هم زده شد. سپس به مخلوط حاصل آمونیاک تا رسیدن به pH برابر با ۱۰ اضافه گردید و مجدداً تحت گاز نیتروژن به مدت یک ساعت هم زده شد محصول حاصل با استفاده از مگنت از محلول واکنش جدا شده و با استفاده از اتانول و آب چندین بار شستشو داده شد. نانوذرات شسته شده در دمای ۷۰ درجه به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید (۳۲). سپس ۱ گرم از آلزینات سدیم را به ۱۰۰ میلی لیتر از محلول ۱ مولار استیک اسید افزوده و به مدت ۲ ساعت اختلاط داده شد. بعد ۱ گرم بیوسیلیکا و ۱ گرم مگنتیت به محلول فوق اضافه نموده و تا رسیدن به یک مخلوط ویسکوز یکنواخت هم زده شد.

جدول ۱: مشخصات دستگاه جذب اتمی استفاده شده

Lamp Current Replicate	3 mA N=3	Wavelength Injection Volume	253.7 nm 2 μL	Slit Width	0.5 nm
برنامه دمایی					
Max. Ashing	100 °C	5S	Hold Time	گاز مورد استفاده: Ar	
Atomization Temperature	1600 °C	0.5S			
Cleaning	1700 °C	2C			

در ادامه مخلوطی به حجم ۱۰۰ میلی لیتر و به نسبت ۴ به ۱ از NaOH ۱۵٪ و اتانول ۹۵٪ تهیه شده و مخلوط ویسکوز آلژینات سدیم/بیوسیلیکا/مگنتیت قطره قطره به مخلوط NaOH و اتانول اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت در محلول فوق الذکر تا تشکیل دانه‌های گلوله‌ای شکل نگهداری شد. سپس دانه‌های بدست آمده با آب مقطر شده (تا رسیدن به pH خنثی محلول) و دمای محیط تا رسیدن به وزن ثابت خشک شد. در نهایت مخلوط خشک شده خرد شده و با استفاده از الک مش بندی شد (۳۳). مورفولوژی سطح و ترکیب عناصر جاذب سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, Jeol ModelJsm-T330) مشخص شد. جهت بررسی اندازه ذرات و خواص ساختاری آنها آنالیز XRD (پراش پرتو X) انجام شد. ویژگی‌های مغناطیسی جاذب سنتز شده با استفاده از دستگاه مغناطیس سنج لرزشی (vibrating sample magnetometer) مدل (Lakeshore ۷۴۰۰) (Company, USA) آنالیز شد.

روش اجرای مطالعه

در ابتدا محلول ذخیره ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر جیوه (استوک) با استفاده از آب دوبار تقطیر تهیه و سپس با رقیق‌سازی آن، محلول‌های با غلظت‌های مشخص ساخته شد. کلیه آزمایشات در محیط بسته و در ارلن با غلظت‌های مختلفی از جیوه به همراه مقادیر معینی از جاذب در pH، دما و زمان‌های مختلف انجام شد. pH محلول‌ها توسط اسید

نیتریک و سود رقیق تنظیم گردید. سپس محلول‌ها روی هم‌زن با دور ۲۰۰ دور در دقیقه قرار گرفته و پس از زمان مشخص، جاذب به وسیله آهنربای خارجی از محلول جدا و غلظت‌های باقیمانده آلایند با استفاده از دستگاه جذب اتمی سنجش شد.

ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک جذب

در این پژوهش از مدل‌های ایزوترم جذب لانگمیر، فروندلیچ و تمکین برای مدل سازی ریاضی فرآیند جذب جیوه استفاده شد. معادله خطی لانگمیر، فروندلیچ و تمکین به ترتیب در جدول ۲ ملاحظه می‌گردد.

در معادله لانگمیر C_e غلظت تعادلی جیوه برحسب میلی گرم در لیتر، q_e مقدار جیوه جذب شده در زمان تعادل بر حسب میلی گرم بر گرم، K_L ثابت لانگمیر، q_0 حداکثر ظرفیت جذب بر حسب میلی گرم بر گرم است. پارامترهای q_e و K_L به ترتیب عرض از مبدأ و شیب نمودار خطی $\frac{C_e}{q_e}$ در مقابل C_e می‌باشند. در معادله فروندلیچ C_e غلظت تعادلی جیوه بر حسب میلی گرم در لیتر، q_e مقدار جیوه جذب شده در زمان تعادل بر حسب میلی گرم بر گرم، K_f و n نیز ثابت‌های فروندلیچ هستند^{۲۹}. مقادیر پارامترهای n و K_f به ترتیب از طریق شیب و عرض از مبدأ نمودار خطی $\ln q_e$ در مقابل $\ln C_e$ تعیین می‌شوند. R . ثابت جهانی گازها و T (° K) دمای مطلق است $\ln A((RT/bt) B(RT/bt) A$ که به عنوان ثابت ایزوترم تمکین در نظر گرفته می‌شوند^{۳۰}.

جدول ۲: معادلات ایزوترم جذب

مدل	معادله	شماره معادله
لانگمیر	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{K_L q_{\max}}$	(۱)
فروندلیچ	$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} + \ln C_e$	(۲)
تمکین	$q_e = A + B \ln C_e$	(۳)

نشان دهنده دمای مطلق بر حسب کلون است. برای محاسبه پارامترهای آنتالپی استاندارد (ΔH°)، آنتروپی استاندارد (ΔS°) در فرآیند جذب از روابط زیر استفاده شد:

$$\ln k_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (8)$$

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (9)$$

kc (L/g) نسبت مقدار ماده جذب شده روی جاذب (mg/g) به مقدار باقی مانده آن در محلول (mg/L) می باشد. جهت تعیین پارامترهای ترمودینامیکی فرایند از منحنی lnkc در مقابل 1/T استفاده شد. شیب خط حاصل، نشان دهنده مقدار ΔH° بر حسب کیلوژول بر مول و عرض از مبدا نشان دهنده پارامتر ΔS° بر حسب کیلوژول بر مول است.

نتایج

ویژگی‌های جاذب آلزینات، بیوسیلیکا و مگنتیت (MBSA)

در شکل ۱ تصاویر سطحی آلزینات، بیوسیلیکا، مگنتیت و MBSA که با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان داده شده است. همانگونه که در شکل مشخص است قطر حفرات موجود در MBSA بیش از سه جاذب دیگر است. نتایج آنالیز EDAX در شکل ۲ (الف) آورده شده است که نشان دهنده ترکیب مناسب اجزاء سازنده جاذب با همدیگر است. الگوی XRD مربوط به MBSA، نانو مگنتیت، بیوسیلیکا و آلزینات در شکل ۲ (ب) آورده شده است. همانگونه که در شکل مشخص است و تیزی قله ها در کامپوزیت نسبت به Fe_3O_4 و بیوسیلیکا کاهش یافته که می تواند مربوط به ترکیب این دو ماده با آلزینات باشد زیرا آلزینات طبیعی آمورف داشته و بر الگوی کلی MBSA تأثیر می گذارد. آنالیز VSM برای جاذب سنتز شده تحت دمای اتاق ($25^\circ C$) در محدوده میدان مغناطیسی ± 8 کیلو اورستد (kOe)

برای بررسی عوامل موثر بر سرعت واکنش، مطالعه سینتیک فرآیند ضروری است. در این مطالعه از معادلات سینتیک شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ درون ذره ای برای آنالیز داده های آزمایش استفاده شدند که به ترتیب معادلات آنها به صورت زیر است ^{۳۱،۳۲}.

معادله خطی شبه درجه اول به صورت رابطه ۴ بیان می شود:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (4)$$

در این معادله q_t (mg/g) ظرفیت جذب در هر زمان، k_1 ثابت سرعت واکنش درجه اول ($g \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) و q_e ظرفیت جذب در حالت تعادل هستند که از رسم تغییرات $\ln(q_e - q_t)$ در مقابل t حاصل می شوند.

معادله خطی شبه درجه دوم به صورت رابطه ۵ بیان می شود:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

در این معادله q_t (mg/g) ظرفیت جذب در هر زمان، k_2 ثابت سرعت شبه درجه دوم ($g \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) و q_e ظرفیت جذب در حالت تعادل هستند که عرض از مبدا نمودار خطی $\frac{t}{q_e}$ در مقابل t است.

معادله خطی نفوذ بین ذره ای به صورت رابطه ۶ بیان می شود:

$$q_t = K_{id} t^{1/2} + K_0 \quad (6)$$

که در آن K_0 عرض از مبدا (که ایده ای در مورد ضخامت لایه مرزی می دهد) و K_{id} ثابت سرعت نفوذ درون ذره های می باشد.

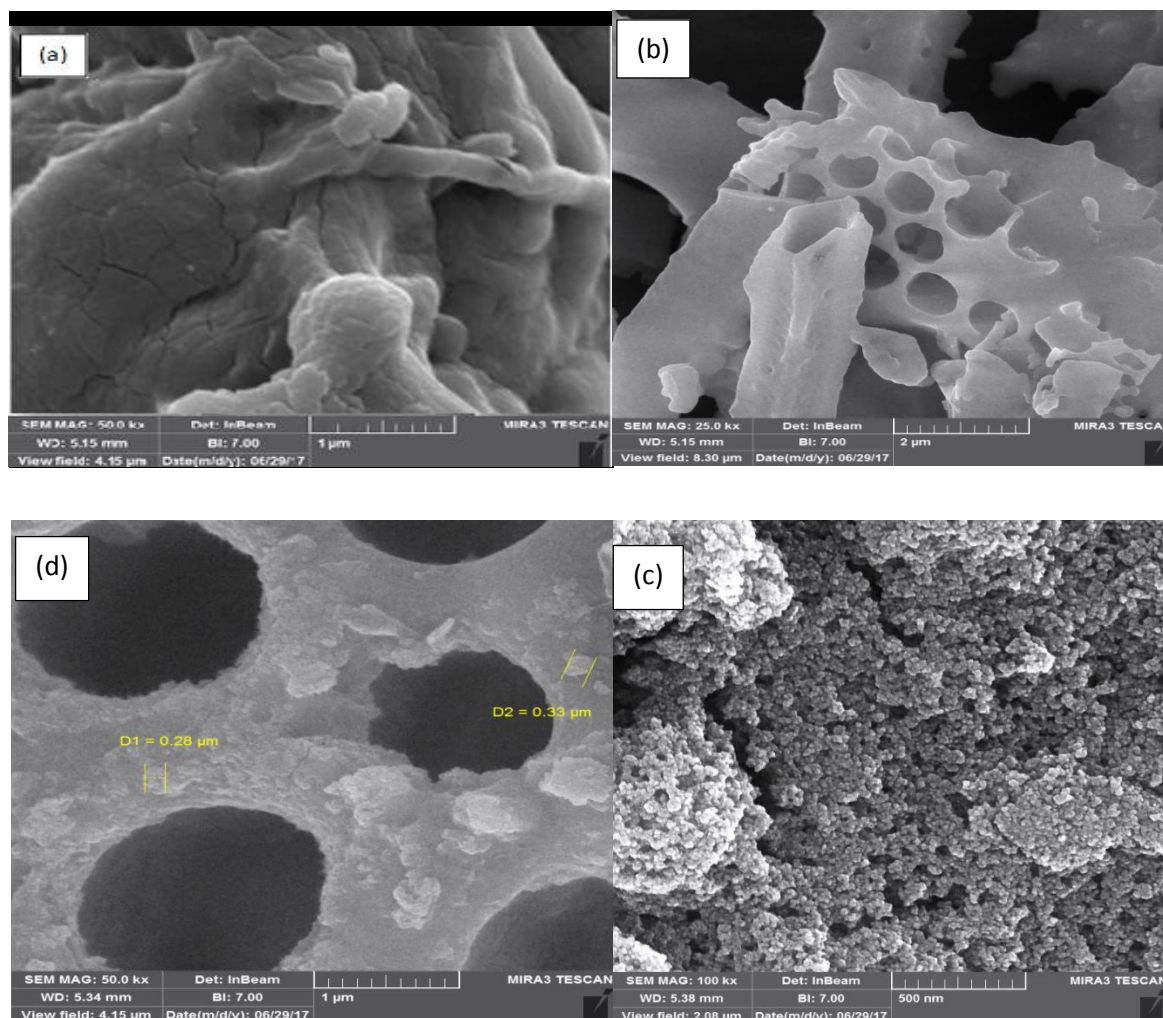
جهت بررسی ترمودینامیک فرآیند جذب از رابطه ی زیر استفاده گردید:

$$\Delta G = -RT(\ln K_c) \quad (7)$$

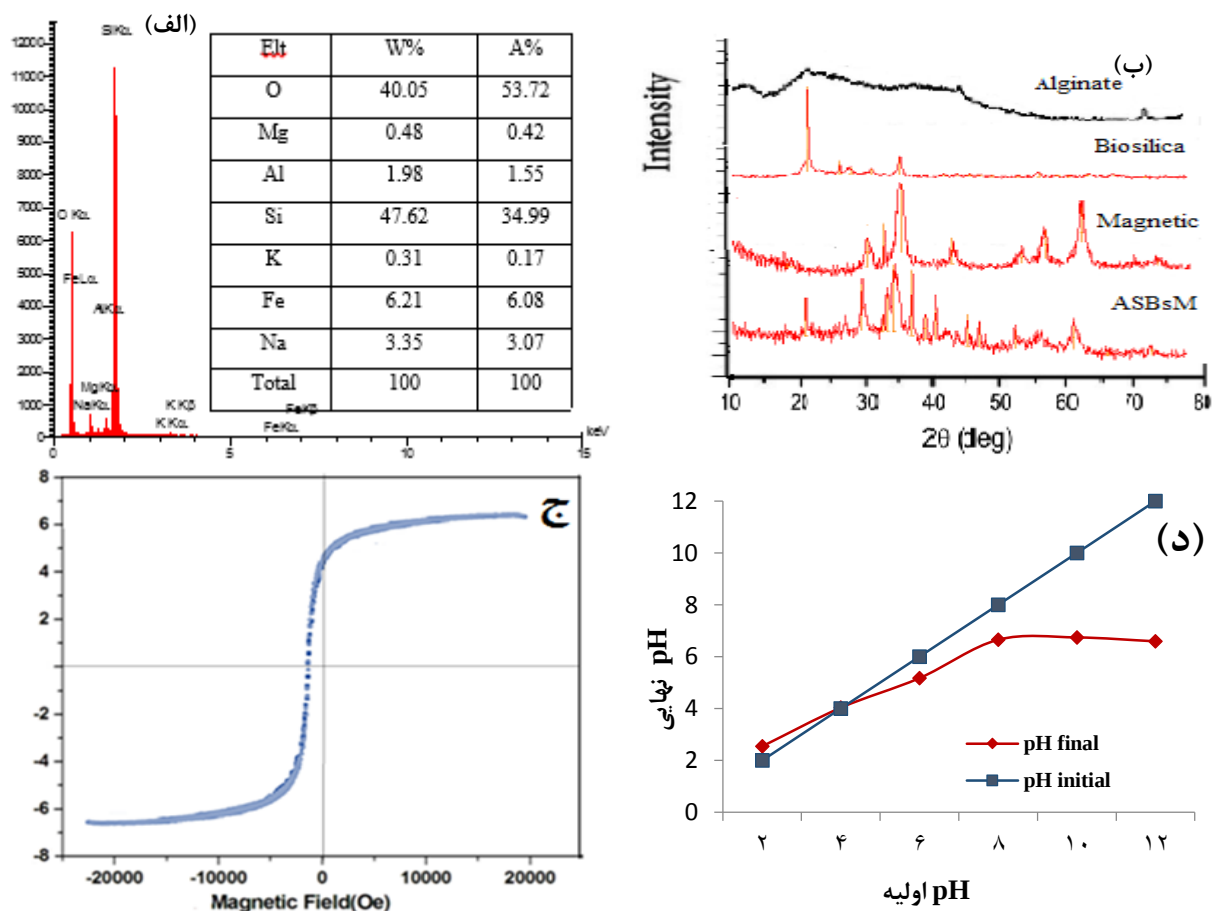
در رابطه فوق ΔG° بیان کننده انرژی آزاد گیبس بر حسب کیلوژول بر مول، R ثابت جهانی گازها ($8/314 \text{ J/mol.K}$) و T

انجام گردید و در شکل شماره ۲ (ج) نشان داده شده است. نتایج آنالیز فوق نشان داد که ماکزیمم مقدار مغناطیس اشباع برای MBSA ، 6.76 emu/g است، بنابراین می‌توان گفت که جاذب سنتز شده در این مطالعه از خاصیت مغناطیسی بسیار خوبی به منظور جداسازی مغناطیسی برخوردار بوده است. محققان در بررسی‌های خود بر این موضوع اذعان داشته‌اند که pHpzc از عوامل مهم و تاثیر گذار روی بار جاذب می‌باشد که ارتباط معنی داری با pH محلول دارد. بر این اساس هنگامی که $\text{pH} < \text{pHpzc}$ باشد بار سطحی جاذب مثبت

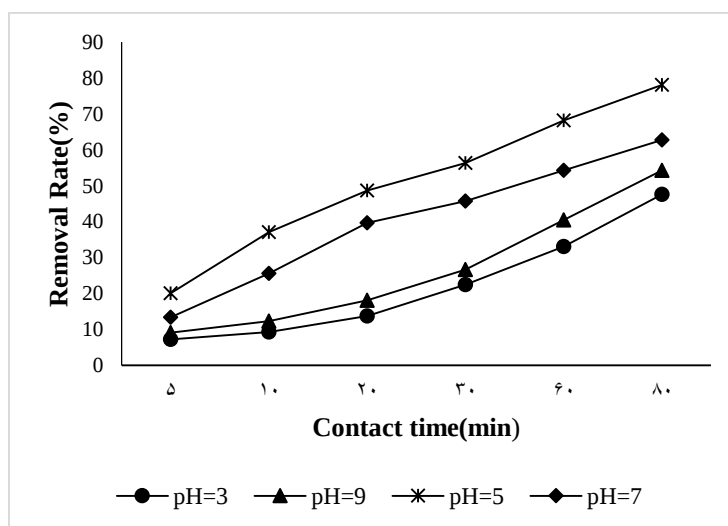
شده و زمانی که $\text{pH} > \text{pHpzc}$ باشد ما شاهد این موضوع هستیم که باز جاذب منفی می‌گردد. همان‌گونه که در تصویر شماره ۲(د) مشاهده می‌شود pHpzc معادل 4.04 به دست آمده است. با توجه به این موضوع که pH بهینه برای حذف جیوه معادل ۵ بدست آمد و این مقدار بیشتر از pHpzc است می‌توان گزارش کرد که سطح جاذب دارای بار منفی است. منفی بودن بار سطحی جاذب و مثبت بودن بار یون جیوه سبب افزایش راندمان به دلیل جذب الکترواستاتیکی خواهد شد.



شکل ۱: تصاویر SEM مربوط به (a) آلزینات سدیم (b) بیوسیلیکا (c) مگنتیت (d) MBSA



شكل ٢: نتايج آناليز EDAX (الف)، الگوی XRD مربوط به MBSA (ب)، آناليز VSM (ج) و pH_{zpc} (د)



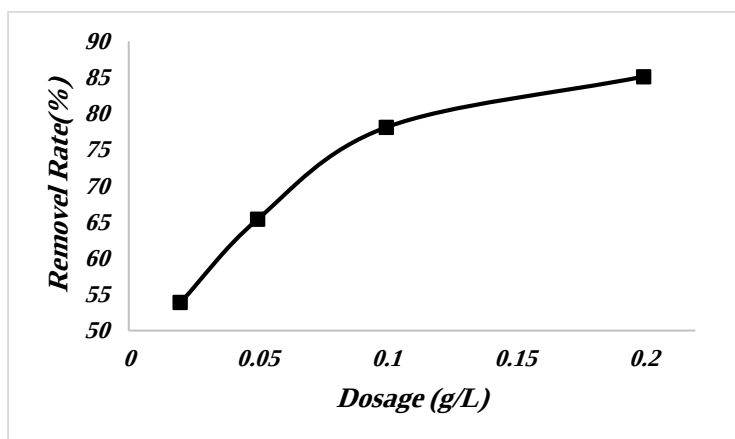
شكل ٣: نتايج مربوط به تاثير pH اوليه بر كارايي حذف جيوه با استفاده از MBSA (غلظت اوليه جيوه ٥٠٠ ميكروگرم بر ليتر، دوز جاذب ٠/١ گرم بر ليتر، دماي ٢٥ درجه سلسيوس)

تأثیر pH بر میزان حذف جیوه

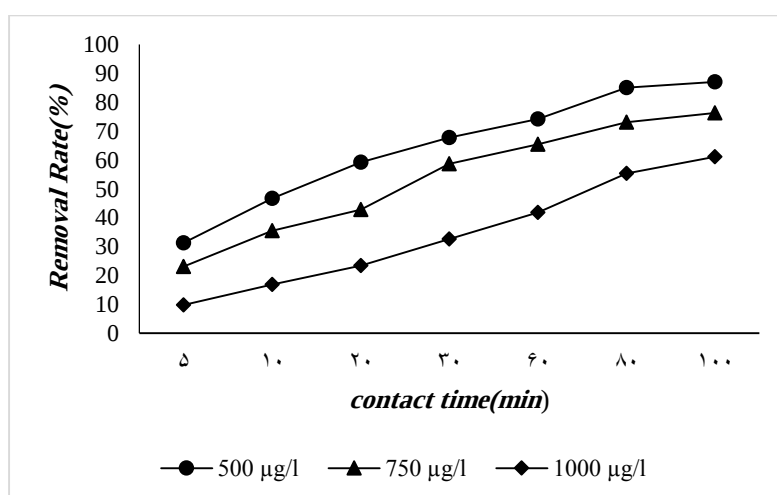
از جمله فاکتورهای مهم در فرآیند جذب pH می باشد. تأثیر pH های مختلف (۳-۹) بر ظرفیت و کارایی جذب جیوه توسط MBSA، تحت شرایط غلظت اولیه جیوه ۵۰۰ میکروگرم بر لیتر، دوز جاذب ۰/۱ گرم بر لیتر، دمای ۲۵ درجه سلسیوس و زمان تماس ۸۰ دقیقه انجام گرفت. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌گردد بالاترین میزان جذب جیوه در pH برابر ۵ و کمترین میزان آن در pH برابر ۳ بدست آمد.

تأثیر دوز جاذب بر میزان جذب

اثر مصرف ماده جاذب (۰/۲-۰/۲g/lit) بر روی حذف جیوه مورد بررسی قرار گرفت. همان‌گونه که در شکل ۴ مشاهده می شود، افزایش در دوز ماده جاذب درصد حذف جیوه را افزایش داد و به مقدار بیشینه ۰/۲ گرم در لیتر ماده جاذب رسید. درصد حذف جیوه با مقدار جاذب ۰/۲ گرم در لیتر در زمان ۸۰ دقیقه ۵۳/۹ درصد بوده این در حالی است که این مقدار برای دوز جاذب ۰/۲ گرم بر لیتر برابر با ۸۵/۱ درصد در همان زمان بوده است.



شکل ۴: تأثیر دوز جاذب در حذف جیوه (pH= ۵، زمان تماس برابر ۸۰ دقیقه و دمای برابر ۲۵ درجه سلسیوس) تأثیر غلظت‌های اولیه جیوه بر میزان حذف



شکل ۵: تأثیر غلظت اولیه جیوه بر کارایی حذف (pH = ۵، دوز جاذب برابر ۰/۲ گرم بر لیتر و دمای برابر ۲۵ درجه سلسیوس)

۵۰۰ میکروگرم بر لیتر، دوز جاذب ۰/۲ گرم در لیتر و pH برابر با ۵ در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود با افزایش زمان تماس برای درصد حذف افزایش یافته است این افزایش در زمان ۸۰ تا ۱۰۰ دقیقه راندمان افزایش زیادی نداشته است، در نتیجه زمان ۸۰ دقیقه بعنوان زمان تعادل در نظر گرفته شد.

ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک جذب

جدول ۲ پارامترهای ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برای جذب جیوه بر روی جاذب استفاده شده را بیان می‌کند. همان‌گونه که از جدول مشخص است ضریب همبستگی برای مدل لانگمویر بیشتر از مدل فروندلیچ و تمکین می‌باشد بنابراین مدل لانگمویر مناسب‌ترین مدل برای جذب جیوه به وسیله جاذب به کار برده شده است. در جدول شماره ۳ مقادیر به دست آمده از پارامترهای سینتیکی جذب جیوه نمایش داده شده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌گردد سینتیک شبه درجه دوم هماهنگی بسیار مناسبی با داده‌های مربوط به این مطالعه دارد.

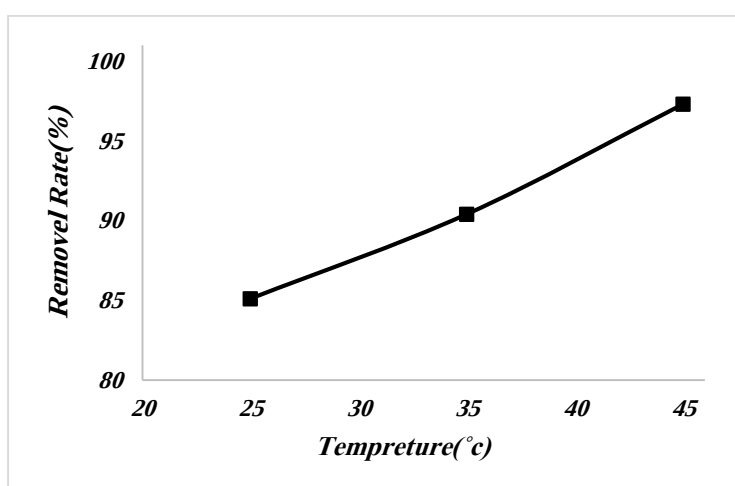
به منظور بررسی تأثیر غلظت‌های مختلف جیوه بر روی درصد جذب این آلاینده، محدود ۵۰۰-۱۰۰۰ میکروگرم در لیتر، مطالعه گردید. تأثیر این عامل روی بازدهی حذف ظرفیت جذب در شکل ۵ نمایش داده شده است. نتایج به دست آمده نشان داد که وقتی غلظت اولیه جیوه از ۵۰۰ به ۱۰۰۰ میکروگرم در لیتر افزایش می‌یابد، بازدهی حذف کاهش می‌یابد.

تأثیر دما در جذب جیوه

در این مرحله از مطالعه تأثیر دما در جذب نمونه‌های مورد مطالعه توسط جاذب سنتز شده بررسی شد. تنظیم دما به وسیله شیکر انکوباتور انجام گرفت. این مرحله در دماهای مختلف (۲۵، ۳۵ و ۴۵ °C) بررسی شد. در شکل ۶ تأثیر دما بر روی حذف جیوه توسط جاذب مورد مطالعه نشان داده شده است. بر اساس این نمودار مشاهده می‌شود که بیشترین میزان حذف جیوه در دمای ۴۵ و کمترین مقدار حذف آن در دمای ۲۵ حاصل شده است.

تأثیر زمان تماس بر میزان جذب جیوه

تأثیر زمان تماس بر میزان جذب جیوه در غلظت جیوه



شکل ۶: تأثیر دما بر کارایی جذب جیوه با استفاده از MBSA (غلظت اولیه جیوه ۵۰۰ $\mu\text{g/L}$ ، pH = ۵، زمان تماس برابر ۸۰ دقیقه و دوز جاذب ۰/۲ g/L)

جدول ۳: مقادیر پارامترهای ایزوترم و سینتیک برای جذب جیوه بر روی MBSA

مقدار	مدل‌های سینتیک		مدل‌های ایزوترم		مدل
	پارامتر	مدل	پارامتر	مقدار	
۶/۴۶	q_e (mg/g)		q_{max} (mg/g)	۱۵/۶۲	
۰/۰۳	K_1 (min ⁻¹)	شبه درجه اول	K_L (L/mg)	۰/۱۶۷	لانگمویر
۰/۹۶۶۶	R^2		R^2	۰/۹۹۹۸	
۲۵/۱۲	q_e (mg/g)		n	۳/۶۷	
۰/۲	K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	شبه درجه دوم	K_f	۶/۹۲	فروندلیچ
۰/۹۹۹۷	R^2		R^2	۰/۹۸۸۴	
۰/۴	K_p		q_m	۴/۶۳	
-۲۳/۴۳	K_i (mg g ⁻¹ min ^{-0.5})	نفوذ بین ذره ای	K_t	۳/۳۷	تمکین
۰/۹۷۹	R^2		R^2	۰/۹۴۶	

جدول ۴: مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی برای جذب جیوه بر روی MBSA

Temperature(°K)	lnk _c	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol.K)
298	1.04	-2.59		
308	1.54	-3.96		
318	2.89	-7.64	1044.93	0.24

مگنتیت پیک‌های شکست نشان داده شده در زاویه ۲θ برابر با ۳۰٫۶°، ۳۶٫۰۴°، ۴۳٫۶°، ۵۴٫۲°، ۵۷٫۶° و ۶۳٫۲۵° به ترتیب مربوط به صفحات کریستالی ۲۲۰، ۳۱۱، ۴۰۰، ۴۲۲، ۵۱۱ و ۴۴۰ بوده که با فاز مکعبی Fe_3O_4 (JCPDS card No. 19-0629) مطابقت دارد.^{۳۳} علاوه بر این پیک‌های مذکور در الگوی مربوط به MBSA نیز مشخص اند که گویای وجود Fe_3O_4 در ترکیب MBSA می باشد. همانگونه که در شکل نشان داده شده است پیک‌های بدست آمده برای بیوسیلیکا مطابق با فاز خالص سیلیکا ((JCPDS ICDD File Card # 00-001-0647)) بوده و در الگوی MBSA نیز کاملاً مشهود می باشند.^{۳۴} پیک‌های موجود در زاویای ۱۳٫۵° و ۲۲٫۱° مربوط به آلزینات سدیم بوده که در الگوی آلزینات و MBSA قابل رویت است. زوایای ذکر شده ناشی از انعکاس صفحات ۱۱۰ و ۲۰۰ به ترتیب مربوط به واحدهای پلی گلورونات و پلی مانورونات می باشند^{۳۵} همانگونه که در شکل مشخص است

نتایج حاصل از مطالعه ترمودینامیک فرایند جذب جیوه در جدول شماره ۴ ارائه شده است. مقادیر مربوط به پارامترهای ΔH° و ΔS° هر دو مثبت و مقادیر به دست آمده برای ΔG° منفی حاصل شده است.

بحث

نتایج آنالیز عنصری نشان داده شده در شکل ۱ حاکی از وجود عناصر آهن، سیلیس، سدیم، اکسیژن و آلومینیوم در ترکیب جاذب است. بر اساس نتایج حاصل از آنالیز عنصری جاذب می توان چنین نتیجه گرفت که سیلیس از اکسیداسیون نانوذرات آهن با استفاده از اسید بکار برده شده جهت تهیه جاذب جلوگیری می نماید.^{۱۷} علاوه بر این، این یافته ها نشان دهنده ترکیب مناسب مواد بکار برده شده جهت ساخت MBSA است. الگوی XRD مربوط به MBSA، نانو مگنتیت، بیوسیلیکا و آلزینات در شکل ۳ آورده شده است. در الگوی

شدت و تیزی قله ها در کامپوزیت نسبت به Fe_3O_4 و بیوسیلیکا کاهش یافته که میتواند مربوط به ترکیب این دو ماده با آلزینات باشد زیرا آلزینات طبیعتی آمورف داشته و بر الگوی کلی MBSA تأثیر می گذارد.

کارایی جاذب در گستره ی pH برابر ۳ تا ۹ بررسی شد. جذب جیوه توسط MBSA در $\text{pH} = 5$ حداکثر و در $\text{pH} = 3$ حداقل می باشد، بنابراین pH بهینه در این مطالعه برابر ۵ انتخاب گردید. دلیل کاهش راندمان جذب جیوه در pH برابر ۳ این است که با کاهش pH تعداد پروتون ها (H^+) موجود افزایش می یابد، که این پروتون ها با جیوه جهت جذب رو سطح نانو کامپوزیت رقابت می کنند و باعث کاهش راندمان حذف می شوند.^{۳۶} در $\text{pH} = 7$ و بالاتر، ترکیبات هیدروکسید پایدار جیوه تشکیل می شوند که در آب محلول بوده و با جاذب واکنش نمی دهند همچنین در pH های قلیایی گروه عاملی (OH^-) تولید شده که سایت های فعال سطح جاذب را اشغال کرده و متعاقباً راندمان حذف کاهش می یابد.^{۳۷} مطالعاتی که در مورد حذف جیوه توسط نانو لوله های کربنی اصلاح شده در گستره pH برابر ۱ تا ۹ انجام گردید نشان داد که در pH های کمتر از ۳ جذب جیوه حداقل می باشد و بیشترین میزان جذب جیوه در $\text{pH} = 5$ بدست آمد که با نتایج این مطالعه هم خوانی دارد.^{۳۸} مطالعه ای که توسط Zhang Yakun در حذف جیوه با جاذب $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-rGO}$ انجام شد آن ها گزارش نمودند که بیشترین راندمان حذف جیوه در pH برابر ۴/۶ رخ داده است.^{۳۹} نتایج بررسی تأثیر مقادیر مختلف جاذب MBSA در جذب جیوه نشان داد که افزایش دوز جاذب با افزایش بازدهی جذب جیوه همراه است. دلیل این امر افزایش سطح موثر و همچنین مکان های آزاد در دسترس برای جذب جیوه بر روی جاذب می باشد که این موضوع امکان دسترسی مولکول های جیوه به جایگاه های فعال موجود در سطح جاذب را افزایش داده همچنین وجود سایت های فعال و مساحت سطحی بیشتر بر روی سطح جاذب باعث

افزایش جذب آلایندة به سطح جاذب ستر شده می شود.^{۴۰} نتایج حاصل از این مطالعه با نتایج حاصل از مطالعه Shi و همکاران و Vijayalakshmi و همکاران به ترتیب بر روی حذف کروم (II) با استفاده از بنتونیت پوشش داده شده با آهن صفر^{۴۱} و حذف سرب با استفاده از نانوکیتوزان/آلزینات سدیم/ سلولز میکروکریستال هم خوانی دارد.^{۴۲}

غلظت اولیه آلایندة از دیگر پارامترهای مهم تأثیر گذار در فرایند جذب می باشد. بررسی تغییرات غلظت اولیه جیوه مشخص نمود که با افزایش غلظت آلایندة، میزان جذب آن نیز کاهش خواهد یافت. با افزایش غلظت جیوه از ۵۰۰ به ۱۰۰۰ میکروگرم بر لیتر از راندمان جذب کاسته می شود. بیشترین میزان جذب در غلظت اولیه آلایندة ۵۰۰ میکروگرم بر لیتر می باشد. ثابت بودن تعداد جایگاه های فعال جاذب در برابر افزایش میزان آلایندة باعث اشغال شدن این جایگاه ها توسط غلظت مشخصی از آلایندة شده که علت اصلی کاهش راندمان می باشد. به دلیل اشباع شدن جایگاه های فعال جاذب و کاهش سطح جذب در دسترس با توجه به ثابت بودن میزان ماده جذب کننده در مقابل افزایش میزان آلایندة، علت کاهش قابل ملاحظه ی میزان جذب می باشد.^{۴۴} مطالعه ای که در مورد حذف جیوه توسط نانوذرات هیبریدی $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ انجام شد نیز نشان داد که با افزایش میزان آلایندة راندمان کاهش یافت که با نتایج این مطالعه هم خوانی دارد.^{۴۵} در مطالعه حاضر جذب جیوه در بازه زمانی بین ۰ تا ۸۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که مشاهده می شود با افزایش زمان تماس راندمان حذف به میزان قابل ملاحظه ای افزایش می یابد. در این مطالعه بیشترین راندمان حذف در زمان ۸۰ دقیقه مشاهده گردید. با افزایش زمان تماس، آلایندة ی بیشتری با جاذب برخورد کرده و جذب جاذب می شوند که باعث افزایش راندمان با افزایش زمان می شود.^{۴۶} در مطالعه ای که توسط Zhu و همکاران بر روی جذب جیوه با استفاده از

زغال فعال اصلاح شده باسیلیکون‌های آمین‌دار انجام گرفت
زمان ۳۰۰ دقیقه برای رسیدن به تعادل را گزارش نموده اند که
زمان بسیار طولانی می باشد ^{۴۷}.

نتایج نشان می دهد ضریب همبستگی برای مدل فروندلیچ
($R^2 > 0.9884$) کمتر از مقدار به دست آمده آن برای مدل
لانگمیر ($R^2 > 0.9998$) می باشد و این نشان می دهد که فرایند
جذب بر مبنای ضریب همبستگی از مدل لانگمیر تبعیت
می کند. از آنجاییکه جذب با ایزوترم لانگمیر بصورت تک
لایه در مقابل سایر ایزوترم ها که بصورت چند لایه
می باشد انجام می شود، بنابراین جذب جیوه با استفاده از
جاذب MBSA بصورت تک لایه انجام شده است. هادوی
فر و همکاران در بررسی جذب جیوه توسط نانولوله های
کربنی چند دیواره ای آمین و تیول دار شده نشان دادند که
ایزوترم لانگمیر ($R^2 = 0.966$) نسبت به مدل فروندلیچ
($R^2 = 0.935$) به عنوان مدل مناسبی برای فرایند جذب جیوه
می باشد ^{۴۸}. به منظور بررسی مکانیسم کنترل کننده فرایند و
تعیین سرعت فرایند جذب، در این مطالعه مدل های سینتیکی
شبه درجه اول و شبه درجه دوم مورد استفاده قرار گرفت.
ضریب رگرسیون در مدل سینتیکی شبه درجه دوم بسیار بیشتر
از مدل شبه درجه اول و برابر با ۰/۹۹۹۷ می باشد. در
مطالعه ای که توسط Chao Shan و همکاران در سال ۲۰۱۵
صورت گرفته به این نتیجه رسیدند که حذف جیوه توسط
نانوذرات مغناطیسی poly(1-vinylimidazole)-grafted
Fe₃O₄@SiO₂ با ضریب رگرسیون ۰/۹۶۴ از سینتیک درجه
دو پیروی می کند ^۳. تاثیر دماهای مختلف بر فرایند جذب
جیوه در شرایط بهینه شده نشان داد که بیشترین جذب در
دمای ۴۵ درجه سلسیوس رخ می دهد. افزایش راندمان
حذف با افزایش دما نشان می دهد جذب جیوه بر روی
MBSA یک فرایند گرماگیر بوده است. افزایش دما می تواند
باعث افزایش حلالیت جیوه شده و برخورد های موثر بین ماده
جذب شونده و جاذب را افزایش داده و در نتیجه جذب

آلاینده با افزایش دما افزایش می یابد. همچنین بر اساس نتایج
مقادیر آنتالپی استاندارد (ΔH°) و میزان انرژی آزاد گیبس
(ΔG°) منفی و آنتروپی استاندارد (ΔS°) مثبت است. مثبت
بودن میزان آنتالپی نشان دهنده گرماگیر بودن فرایند جذب
جیوه توسط جاذب سنتز شده است. به عبارت دیگر مثبت
بودن این پارامتر بیان می کند افزایش دما تاثیر مثبتی بر جذب
جیوه داشته و جذب این آلاینده در دماها بالاتر مساعدتر
می باشد. مثبت بودن میزان پارامتر آنتالپی نیز گویای این
موضوع است که افزایش دما در طول فرایند جذب، سبب
افزایش راندمان در فاز مشترک جامد و مایع می شود. اما
مقادیر منفی بدست آمده برای انرژی آزاد گیبس نشان دهنده
خود به خودی بودن فرایند جذب جیوه توسط جاذب MBSA
می باشد. در مطالعه فرایند جذب سرب بر روی نانوکامپوزیت
آلزینات سدیم/بیوسیلیکا/مگنتیت توسط حسینی و همکاران
در سال ۲۰۱۸ مقادیر ΔH° و ΔS° مثبت و مقدار ΔG° منفی
حاصل گردید که نشان دهنده خود به خودی و گرماگیر بودن
فرایند جذب می باشد و با مطالعه حاضر کاملاً تطابق دارد ^{۴۹}.

نتیجه گیری

در این مطالعه از جاذب مگنتیت/بیوسیلیکا/آلزینات سدیم
که با استفاده از روش هم ترسیبی ساخته شده، برای حذف
جیوه از محلول های آبی استفاده گردید. تاثیر پارامترهای
مختلف از قبیل pH اولیه محلول، دوز جاذب، غلظت اولیه
جیوه، دما و زمان تماس بر روی میزان حذف جیوه سنجیده
شد. نتایج نشان داد که بهترین pH برای حذف جیوه ۵
می باشد و کارایی فرایند با افزایش غلظت جاذب، دما و زمان
تماس افزایش یافته، اما با افزایش غلظت جیوه کاهش می یابد.
در این بررسی جذب جیوه توسط جاذب سنتز شده از ایزوترم
لانگمویر و سینتیک شبه درجه ۲ پیروی می کرد. همچنین با
بررسی ترمودینامیک جذب مشاهده شد این واکنش از نوع

می تواند به عنوان جاذبی کار آمد در حذف آلاینده مذکور از محیط آبی باشد.

خود به خودی و اندوترمیک (گرماگیر) می باشد. در مجموع می توان اذعان داشت جاذب سنتز شده به دلیل راندمان مناسب در حذف جیوه و جداسازی آسان و سریع به وسیله آهنربا،

References

- Wang J, Chen C. Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnol adv* 2009;27(2): 195-226.
- Wang FY, Wang H, Ma JW. Adsorption of cadmium (II) ions from aqueous solution by a new low-cost adsorbent—Bamboo charcoal. *J hazard mater* 2010;177(1-3): 300-6.
- Shan C, Ma Z, Tong M, Ni J. Removal of Hg (II) by poly (1-vinylimidazole)-grafted Fe₃O₄@ SiO₂ magnetic nanoparticles. *Water res* 2015;69: 252-60.
- Sun Y, Liu Y, Lou Z, et al. Enhanced performance for Hg (II) removal using biomaterial (CMC/gelatin/starch) stabilized FeS nanoparticles: Stabilization effects and removal mechanism. *Chem eng j* 2018;344: 616-24.
- Ji C, Song S, Wang C, et al. Preparation and adsorption properties of chelating resins containing 3-aminopyridine and hydrophilic spacer arm for Hg (II). *Chem eng j* 2010;165(2): 573-80.
- Di Natale F, Erto A, Lancia A, Musmarra D. Mercury adsorption on granular activated carbon in aqueous solutions containing nitrates and chlorides. *J hazard mater* 2011;192(3): 1842-50.
- Qu R, Wang C, Sun C, et al. Syntheses and adsorption properties for Hg²⁺ of chelating resin of crosslinked polystyrene-supported 2, 5-dimercapto-1, 3, 4-thiodiazole. *J appl polym sci* 2004;92(3): 1646-52.
- Wang C, Tao S, Wei W, et al. Multifunctional mesoporous material for detection, adsorption and removal of Hg²⁺ in aqueous solution. *J mater chem* 2010;20(22): 4635-41.
- Chojnacki A, Chojnacka K, Hoffmann J, Gorecki H. The application of natural zeolites for mercury removal: from laboratory tests to industrial scale. *Miner Eng* 2004;17(7-8): 933-7.
- Martellaro P, Moore G, Peterson E, et al. Environmental application of mineral sulfides for removal of gas-phase Hg (0) and aqueous Hg²⁺. *Separ Sci Technol* 2001;36(5-6): 1183-96.
- Mousa NE, Simonescu CM, Pătescu R-E, et al. Pb 2+ removal from aqueous synthetic solutions by calcium alginate and chitosan coated calcium alginate. *React Funct Polym* 2016;109: 137-50.
- Li B, Li M, Zhang J, et al. Adsorption of Hg (II) ions from aqueous solution by diethylenetriaminepentaacetic acid-modified cellulose. *Int J Biol Macromol* 2019;122:149-56.
- Hosseini SM, H Y, R V, N B. Selective Adsorption of Mercury (II) From Aqueous Solution Using Functionalized Nanochitosan by Carbon Disulfide. *WWJ* 2019.
- Hu Z-H, Omer AM, Ouyang Xk, Yu D. Fabrication of carboxylated cellulose nanocrystal/sodium alginate hydrogel beads for adsorption of Pb (II) from aqueous solution. *Int J Biol Macromol* 2018;108: 149-57.
- Zhao X, Li J, Feng Y, et al. Self-aggregation behavior of hydrophobic sodium alginate derivatives in aqueous solution and their application in the nanoencapsulation of acetamidiprid. *I Int J Biol Macromol* 2018;106: 418-24.
- Sun Z, Yao G, Liu M, Zheng S. In situ synthesis of magnetic MnFe₂O₄/diatomite nanocomposite adsorbent and its efficient removal of cationic dyes. *J Taiwan Ins of Chem Eng* 2017;71: 501-9.
- Facchi DP, Cazetta AL, Canesin EA, et al. New magnetic chitosan/alginate/Fe 3 O 4@ SiO 2 hydrogel composites applied for removal of Pb (II) ions from aqueous systems. *Chem Eng J* 2017.
- Huang Y, Wang Z. Preparation of composite aerogels based on sodium alginate, and its application in removal of Pb²⁺ and Cu²⁺ from water. *Int J Biol Macromol* 2018;107: 741-7.
- Pal P, Syed SS, Banat F. Gelatin-bentonite composite as reusable adsorbent for the removal of lead from aqueous solutions: Kinetic and equilibrium studies. *J Water Process Eng* 2017;20:40-50.
- Al-Ghouti M, Khraisheh M, Ahmad M, Allen S. Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: a kinetic study. *J Colloid Interf Sci* 2005;287(1-6):13-6.
- Yu Y, Hu Z, Wang Y, Gao H. Magnetic SN-functionalized diatomite for effective removals of phenols. *Int J Miner Process* 2017;162: 1-5.
- Yuan P, Liu D, Fan M, et al. Removal of hexavalent chromium [Cr (VI)] from aqueous solutions by the diatomite-supported/unsupported magnetite nanoparticles. *J Hazard Mater* 2010;173(1): 614-21.
- Karaman S, Karaipekli A, Sarı A, Bicer A. Polyethylene glycol (PEG)/diatomite composite as a novel form-stable phase change material for thermal energy storage. *Sol Energ Mat Sol C* 2011;95(7): 1647-53.

24. Farooghi A, Sayadi MH, Rezaei MR, Allahresani A. An efficient removal of lead from aqueous solutions using FeNi₃@ SiO₂ magnetic nanocomposite. *Surfaces and Interfaces* 2018;10: 58-64.
25. Verma R, Asthana A, Singh AK, et al. Novel glycine-functionalized magnetic nanoparticles entrapped calcium alginate beads for effective removal of lead. *Microchem J* 2017;130: 168-78.
26. Vojoudi H, Badiei A, Bahar S, et al. A new nano-sorbent for fast and efficient removal of heavy metals from aqueous solutions based on modification of magnetic mesoporous silica nanospheres. *J Magn Magn Mater* 2017.
27. Facchi DP, Cazetta AL, Canesin EA, et al. New magnetic chitosan/alginate/Fe₃O₄@ SiO₂ hydrogel composites applied for removal of Pb (II) ions from aqueous systems. *Chem Eng J* 2018;337: 595-608.
28. Hosseini M, Esrafil A. Yegane badi M, Gholami M. New magnetic/Biosilica/Sodium Alginate Composites for removal of Pb (II) ions from aqueous solutions: kinetic and isotherm studies. *J Adv Environ Health Res* 2018;6(3): 160-72.
29. Li Y, Wang S, Zhang X, et al. Removal of fluoride from water by carbon nanotube supported alumina. *Environ Technol* 2003;24(3): 391-8.
30. Badi MY, Azari A, Pasalari H, et al. Modification of activated carbon with magnetic Fe₃O₄ nanoparticle composite for removal of ceftriaxone from aquatic solutions. *J Mol Liq* 2018;261:146-54.
31. Wang SG, Ma Y, Shi YJ, Gong WX. Defluoridation performance and mechanism of nano-scale aluminum oxide hydroxide in aqueous solution. *J Chem Technol Biot* 2009;84(7): 1043-50.
32. Jorfi S, Rezaei Kalantary R, Mohseni Bandpi A, et al. Fluoride removal from water by adsorption using bagasse, modified bagasse and chitosan. *IJHE* 2011;4(1): 35-48.
33. Yi X, He J, Guo Y, et al. Encapsulating Fe₃O₄ into calcium alginate coated chitosan hydrochloride hydrogel beads for removal of Cu (II) and U (VI) from aqueous solutions. *Ecotox Environ Safe* 2018;147: 699-707.
34. Soltani RDC, Khataee A, Safari M, Joo S. Preparation of bio-silica/chitosan nanocomposite for adsorption of a textile dye in aqueous solutions. *Int Biodeter Biodegr* 2013;85: 383-91.
35. Sundarrajan P, Eswaran P, Marimuthu A, et al. One pot synthesis and characterization of alginate stabilized semiconductor nanoparticles. *B Kor Chem Soc* 2012;33(10): 3218-24.
36. 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.
37. Khodabakhshi A, Asghareyan H, Fdai A, Sedehi M. Removal Of Mercury (Hg+ 2) From Aqueous Solutions By Coating Multiwalled Carbon Nanotubes With Iron Oxide. 2016.
38. Jahantigh F, Mortazavi SM, Qoreishy SMB. Mercury Removal from Contaminated Water Resources Using Modified Multi Walled Carbon Nanotubes. *JWW* 2018;29(3): 42-53.
39. Zhang Y, Yan L, Xu W, et al. Adsorption of Pb (II) and Hg (II) from aqueous solution using magnetic CoFe₂O₄-reduced graphene oxide. *J Mol Liq* 2014;191: 177-82.
40. Hashemi F, Godini H, Shams Khoramabadi G, Mansouri L. The Study of Walnut Green Hull Adsorbent Performance in Removal of Phenol from Aqueous Solutions. *Health and Environ* 2014;7(2): 17.
41. Kosa SA, Al-Zhrani G, Salam MA. Removal of heavy metals from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes modified with 8-hydroxyquinoline. *Chem Eng J* 2012;181: 159-68.
42. Shi L-n, Zhang X, Chen Z-l. Removal of chromium (VI) from wastewater using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron. *Water Res* 2011;45(2): 886-92.
43. Vijayalakshmi K, Devi BM, Latha S, et al. Batch adsorption and desorption studies on the removal of lead (II) from aqueous solution using nanochitosan/sodium alginate/microcrystalline cellulose beads. *Int J Biol Macromol* 2017;104: 1483-94.
44. Meshko V, Markovska L, Mincheva M, Rodrigues A. Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite. *J Water Res* 2001;35(14): 3357-66.
45. Malakootian M, RanandehKalankesh L, Lolo M. Investigation of Performance of hybrid nanoparticles TiO₂/SiO₂ in removing of Mercury from industrial waste water. *Tolooebehdasht* 2014;13(3): 147-59.
46. Yegane badi M, Azari A, Esrafil A, et al. Performance Evaluation of Magnetized Multiwall Carbon Nanotubes by Iron Oxide Nanoparticles in Removing Fluoride from Aqueous Solution. *JMUS* 2015;25(124):128-42.
47. Zhu J, Yang J, Deng B. Enhanced mercury ion adsorption by amine-modified activated carbon. *J Hazard Mater* 2009;166(2-3): 866-72.
48. Hadavifar M. Application of Amino and Thiolated Multi-walled Carbon Nanotubes for Removal of Mercury from Aqueous Solutions. *Modares Civil Eng J* 2015;15(4): 97-104.
49. Hosseini M, Esrafil A, Gholami M. New magnetic/Biosilica/Sodium Alginate Composites for removal of Pb (II) ions from aqueous solutions: kinetic and isotherm studies. *J Adv in Environ Health Res* 2018;6(3): 160-72.

An Investigation on the Efficiency of Magnetite/Biosilicate/Sodium Alginate (MBSA) for the Removal of Hg(II) from Aquatic Environments: Kinetics, Isotherms and Thermodynamic Studies

Mahnaz Ghambarian¹, Mojtaba Yegane Badi², Ali Esrafil³, Mohammad Behbahani⁴, Mahdi Hoseini², Hamid Reza Sobhi^{5*}

1. Iranian Research and Development Center for Chemical Industries, ACECR, Tehran, Iran

2. PhD student of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

3. Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

4. Faculty of Engineering, Shohadaye Hoveizeh University of Technology, Dasht-e Azadegan, Susangerd, Iran

⁵ Department of Chemistry, Payame Noor University, Tehran, Iran

*E-mail: h.sobhi@pnu.ac.ir

Received: 10 Nov 2019 ; Accepted: 3 Mar 2020

ABSTRACT

Backgrounds and objectives: Today 's World is faced with the environmental problems associated with heavy metal contamination as one of the main issues of concern. Mercury, known as one of the most toxic heavy metals, has gained a lot of attention due to its sustainability and bioaccumulation in the food chain as well as having detrimental health problems such as kidney failure and gastrointestinal damages. This study is centered on the removal of Hg (II) ions from aqueous solutions using a magnetite/biosilica/sodium alginate nanocomposite as an efficient adsorbent.

Materials and methods: Within this study, the magnetite/biosilica/sodium alginate nanocomposite was successfully synthesized via a co-precipitation method. The structure and morphology of the prepared adsorbent were confirmed by SEM, XRD and VSM analyses. The parameters affecting the adsorption process such as pH, contact time, adsorbent amount, temperature and initial concentration of Hg (II) ions were all evaluated.

Findings: The optimum conditions obtained were as follows: pH 5, adsorbent dosage 0.2 g/L, contact time 80 min, temperature 45 °C. The results revealed that the removal efficiency dropped by increasing Hg(II) concentration. The adsorption of Hg (II) obeyed the Langmuir isotherm (R^2 0.9998) and pseudo-second kinetic model (R^2 0.9997). Additionally, the thermodynamic studies demonstrated that the adsorption process is of endothermic and spontaneous nature.

Conclusions: All in all, the synthesized adsorbent was applied for the removal of Hg (II) ions from the aquatic environment. Ease of separation from the aqueous solution due to its magnetic properties as well as high level of Hg (II) recovery are amongst the unique feature of the adsorbent.

Keywords: Adsorption, MBSA nanoparticle, Mercury, Isotherms, Kinetics, Thermodynamics