

بررسی کارایی نانوکامپوزیت مگنتیت / بیوسیلیکا / آلزینات سدیم 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^۵، حمیدرضا صبحی^{۶*}

^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 شهردی هویزه، دشت آزادگان، سوستگرد، 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 به عنوان یکی از فلزات سمی، به دلیل پایداری و انباست زیستی آن در زنجیره غذایی و همچنین اثرات نامطلوب بهداشتی مانند نارسانی 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 رسویی 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 0.2 g/l در لیتر در زمان تماس 80 min دقت و دمای 45°C 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 سیتیک شبه درجه 2 ($R^2 = 0.9997$) پیروی می‌کند. مطالعه ترمودینامیک نیز بیانگر انجام یک واکنش گرمائی و خود پختودی 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 کار آمد در حذف جیوه از محیط آبی باشد.

کلمات کلیدی: جذب سطحی، نانوذرره MBSA، جیوه، ایزوترم، سیتیک، ترمودینامیک

*نویسنده مسئول: استادیار، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران
ایمیل: hrsobhi@gmail.com - شماره تماس: ۰۸۶۴۴۲۲۸۳۰۱

مقدمه

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^{۱۴-۱۶}. این جاذب دارای گروه‌های هیدروکسیل(O-H)، کربوکسیل(COOH)-، (NH₂) و (OSO₃) است که آن را به یک جاذب مناسب برای فلزات سنگین تبدیل کرده است^{۱۷}. با این حال این بیوپلیمر به دلیل تجزیه، تورم و پایداری مکانیکی ضعیف در آب نیاز به اصلاح فیزیکو شیمیایی دارد^{۱۸, ۱۹}. به منظور کاهش تورم ماده و بهبود ثبات مکانیکی آن، در بسیاری از نشریات از خاک‌های سیلیسی و رسی استفاده شده است^{۱۹, ۲۰}. 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^{۲۱}. 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 کلخه 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

یکی از مشکلاتی که جهان امروز با آن مواجه شده است، آلودگی آب می‌باشد و یکی از مهم ترین 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 انباست 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. جهت حذف جیوه و فلزات سنگین از محلول‌های آبی روش‌های مختلفی از قبیل کربن فعال^۶، رزین‌ها^۷، سیلیکا^۸، زئولیت‌ها^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 گستره‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد^{۱۱}.

Bo Li و همکارانش در مطالعه‌ای که با عنوان جذب جیوه 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 120 دقیقه، pH برابر 7 ، میزان $0/15$ گرم بر لیتر جاذب و غلظت آلاینده 30 به عنوان مقادیر بهینه بدست آمد که بیشترین ظرفیت جذب $303/0$ میلی گرم بر گرم

اتمی کوره گرافیتی مدل GF 5000 ساخت کشور استرالیا استفاده گردید. در جدول ۱ شرایط بهینه دستگاهی آورده شده است. برای جداسازی مغناطیسی جاذب از محلول نیز از یک آهنربا با شدت مغناطیسی $1/3$ Tesla 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.

سنتز 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 80°C درجه سلسیوس به مدت ۱ ساعت هم زده شد. سپس به مخلوط حاصل آمونیاک تا رسیدن به $\text{pH} = 10$ 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 با شستشو داده شد. نانوذرات شستش شده در دمای 70°C 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.

نانوکامپوزیت مگنتیت/بیوسیلیکا /آلزینات سدیم انجام دادند به این نتیجه رسیدند که در 80°C 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 محیط های آبی می باشد تا در صورت دسترسی به نتایج قابل قبول بتوان از این روش در تصفیه استفاده نمود.

مواد و روش ها

مطالعه حاضر از نوع تجربی - کاربردی می باشد که در آن عملکرد جاذب مگنتیت/بیوسیلیکا/آلزینات سدیم (MBSA) در حذف جیوه در مقایس 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 فریتیک ۶ آب (۶ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، سولفات آهن آب (۷ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)، سدیم تری فسفات، محلول امونیاک و آلزینات سدیم می باشند. مواد مورد استفاده از شرکت مرک آلمان با رتبه آنالیزی (analytical grade) تهیه شدند. برای تعیین pH محلول ها از pH متر مدل HACH-HQ-USA و به منظور تعیین غلظت های باقیمانده جیوه از طیف سنجی جذب

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 $^\circ\text{C}$	5S			
Atomization Temperature	1600 $^\circ\text{C}$	0.5S		Hold Time	گاز مورد استفاده: Ar
Cleaning	1700 $^\circ\text{C}$	2C			

نیتریک و سود رقیق تنظیم گردید. سپس محلول‌ها روی هم زن با دور ۲۰۰ دور در دقیقه قرار گرفته و پس از زمان مشخص، جاذب بهوسیله آهربای خارجی از محلول جدا و غلاظت‌های باقیمانده آلاینده 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 غلاظت 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 حداقل 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 غلاظت 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. ثابت جهانی گازها و $T(^{\circ}K)$ دمای مطلق است ($\ln q_e = \ln C_e + A((RT/bt) - B(RT/bt))$) که به عنوان ثابت ایزوترم تمکین در نظر گرفته می‌شوند.^{۳۰}

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 آلزینات 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 خشی محلول) و دمای محیط تا رسیدن به وزن ثابت خشک شد. در نهایت محلوت 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 Lakeshare ۷۴۰۰ (vibrating sample magnetometer) مدل 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 غلاظت‌های مشخص ساخته شد. کلیه آزمایشات در محیط بسته و در ارلن با غلاظت‌های مختلفی از جیوه به همراه مقادیر معینی از جاذب در pH، دما و زمان‌های مختلف انجام شد. pH محلول‌ها توسط اسید

جدول ۲: معادلات ایزوترم جذب

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

نشان دهنده دمای مطلق بر حسب کلوین است. برای محاسبه پارامترهای آنتالپی استاندارد (ΔH^0)، آنتروپی استاندارد (ΔS^0) در فرآیند جذب از روابط زیر استفاده شد:

$$\ln k_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (8)$$

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

(L/g) k_c نسبت مقدار ماده جذب شده روی جاذب به مقدار باقی مانده آن در محلول (mg/L) می‌باشد. جهت تعیین پارامترهای ترمودینامیکی فرایند از منحنی $\ln k_c$ در مقابل $1/T$ استفاده شد. شیب خط حاصل، نشان دهنده مقدار ΔH^0 بر حسب کیلوژول بر مول و عرض از مبدأ نشان دهنده پارامتر ΔS^0 بر حسب کیلوژول بر مول است.

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

معادله خطی شبه درجه اول به صورت رابطه ۴ بیان می‌شود:

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

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

معادله خطی شبه درجه دوم به صورت رابطه ۵ بیان می‌شود:

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

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

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

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

که در آن K_0 عرض از مبدأ (که ایده ای در مورد ضخامت لایه مرزی می‌دهد) و K_{id} ثابت سرعت نفوذ درون ذرهای می‌باشد.

جهت بررسی ترمودینامیک فرآیند جذب از رابطه‌ی زیر استفاده گردید:

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

در رابطه فوق ΔG^0 بیان کننده انرژی آزاد گیس بر حسب کیلوژول بر مول، R ثابت جهانی گازها (8/314J/mol.K) و T

نتایج

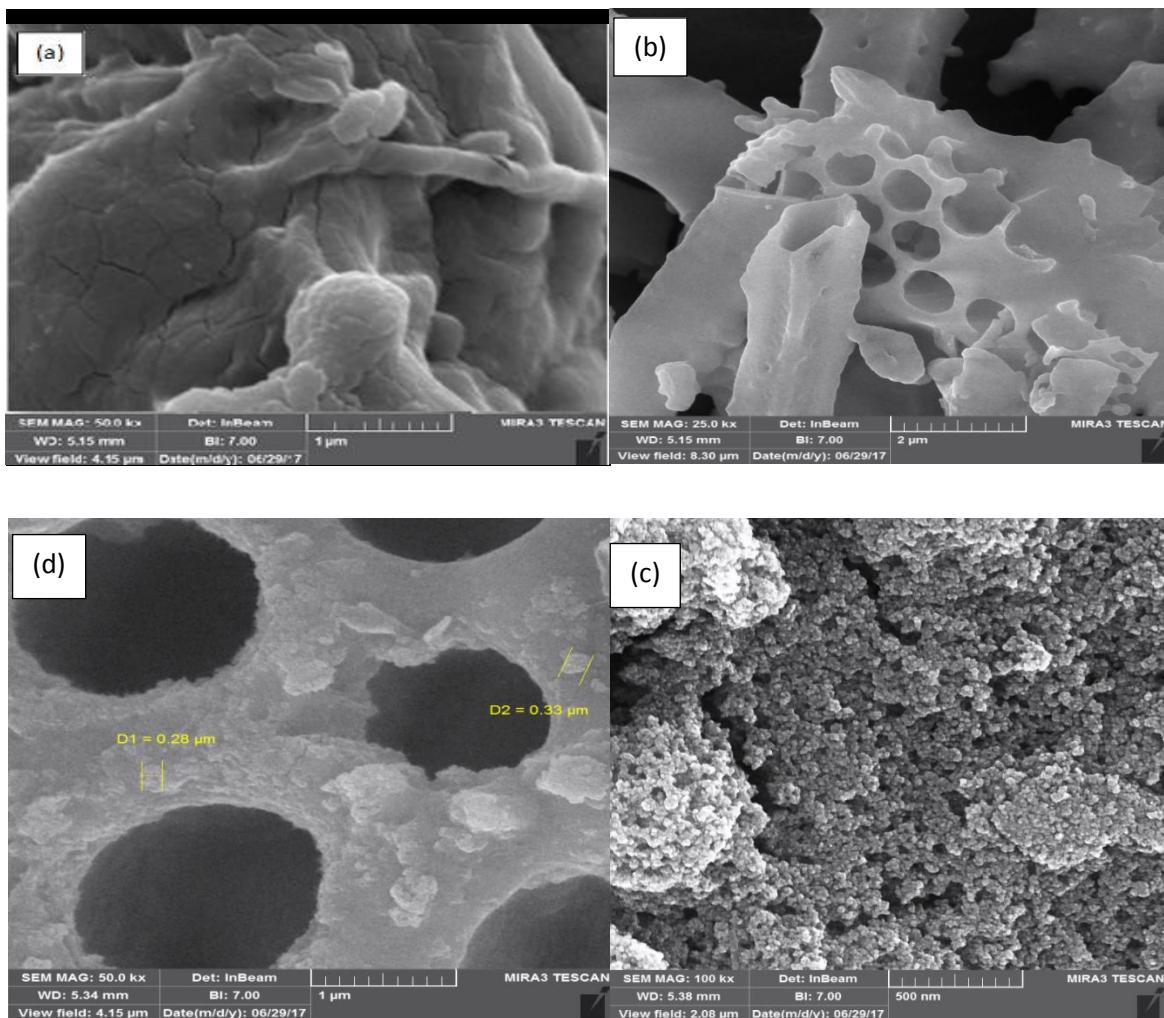
ویژگی‌های جاذب آلزینات، بیوسیلیکا و مگنتیت (MBSA)

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 آلزینات 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 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 می‌گذارد. آنالیز VSM برای جاذب سنتز شده تحت دمای اتفاق (25°C) در محدوده میدان مغناطیسی ± 8 کیلو اورستد (KOe)

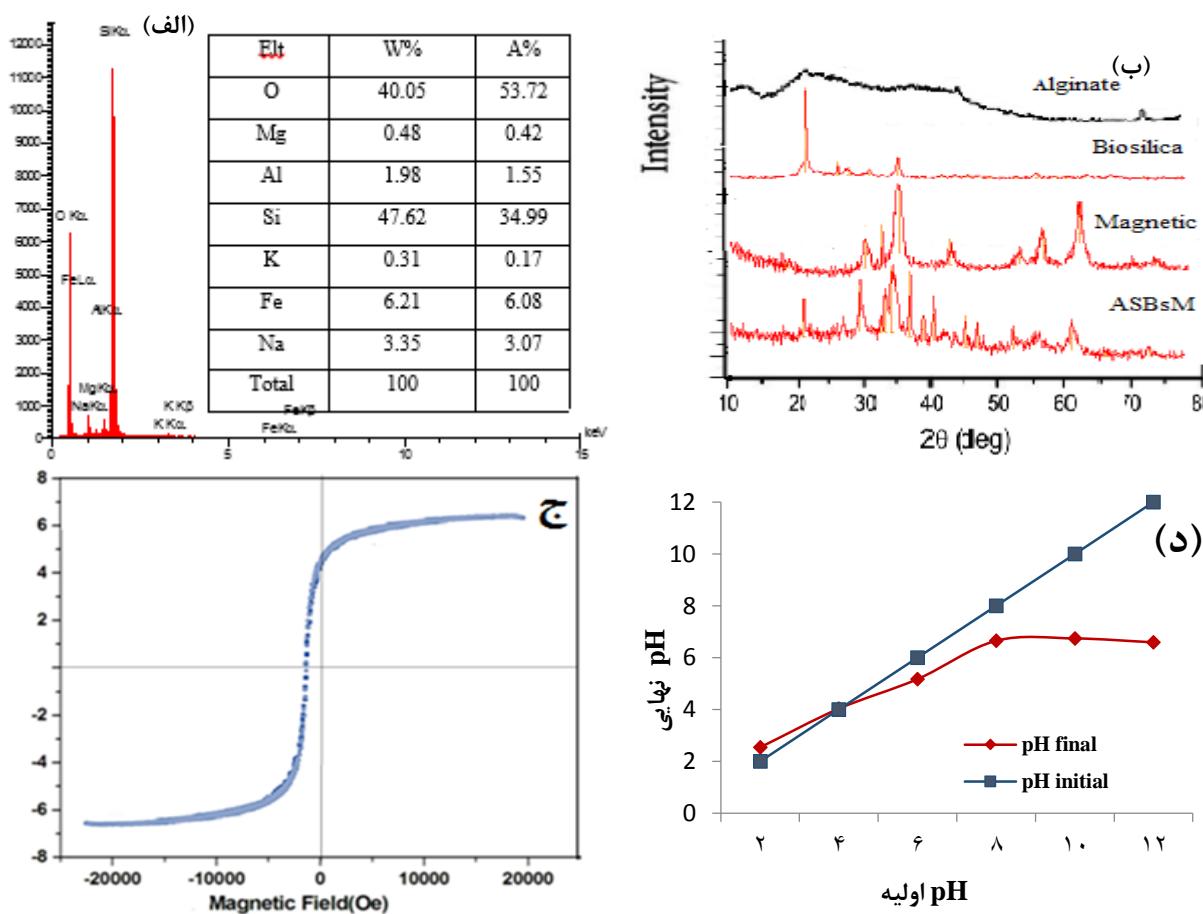
بررسی کارایی نانوکامپوزیت مگنتیت/بیوسیلیکا / آلزینات سدیم (MBSA) در حذف فلز جیوه از محیط‌های آبی

شده و زمانی که $pH > pH_{pzC}$ باشد ما شاهد این موضوع هستیم که باز جاذب منفی می‌گردد. همان‌گونه که در تصویر شماره ۲(د) مشاهده می‌شود pH_{pzC} معادل ۴/۰۴ به دست آمده است. با توجه به این موضوع که pH بهینه برای حذف جیوه معادل ۵ بdst آمد و این مقدار بیشتر از pH_{pzC} 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.

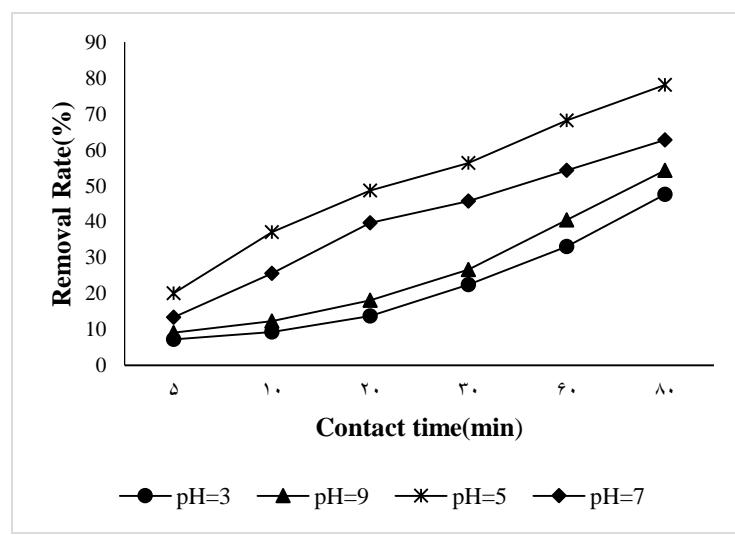
انجام گردید و در شکل شماره ۲ (ج) نشان داده شده است. نتایج آنالیز فوق نشان داد که مکریم مقدار مغناطیس اثباع برای MBSA ۶/۷۶ emu/g است، بنابراین می‌توان گفت که جاذب سنتز شده در این مطالعه از خاصیت مغناطیسی بسیار خوبی به منظور جداسازی مغناطیسی برخوردار بوده است. محققان در بررسی‌های خود بر این موضوع اذعان داشته‌اند که pH_{pzC} از عوامل مهم و تاثیر گذار روی بار جاذب می‌باشد که ارتباط معنی داری با pH محلول دارد. بر این اساس هنگامی که $pH < pH_{pzC}$ باشد بار سطحی جاذب مثبت



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



شکل ۲: نتایج آنالیز EDAX (الف)، الگوی XRD مربوط به MBSA (ب)، آنالیز VSM (ج) و pH_{zpc} (د)



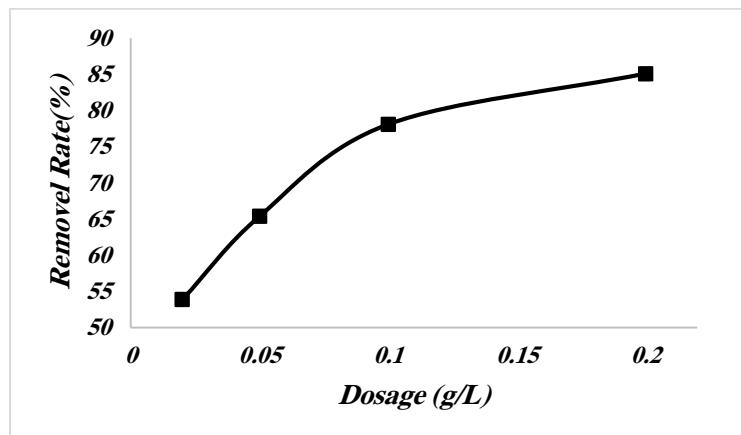
شکل ۳: نتایج مربوط به تاثیر pH اولیه بر کارایی حذف جیوه با استفاده از MBSA (غلظت اولیه جیوه ۵۰۰ میکروگرم بر لیتر، دوز جاذب ۰/۱ گرم بر لیتر، دمای ۲۵ درجه سلسیوس)

تأثیر دوز جاذب بر میزان جذب

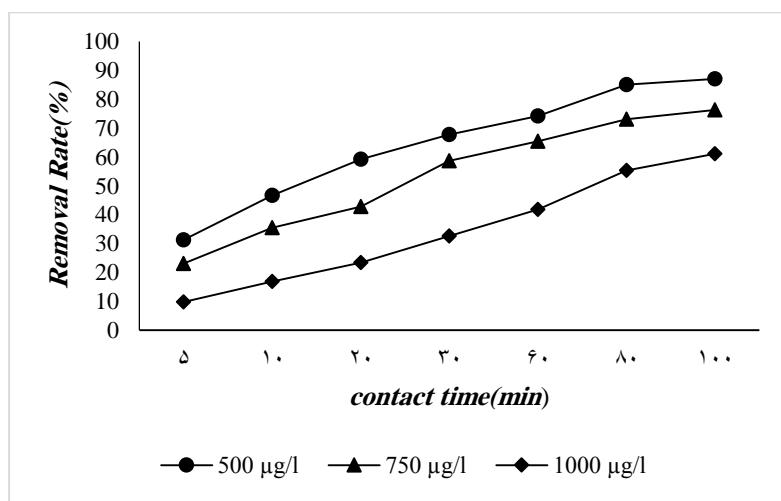
اثر مصرف ماده جاذب $(0.02-0.2\text{ g/lit})$ بر روی حذف جیوه مورد بررسی قرار گرفت. همان‌گونه که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، افزایش در دوز ماده جاذب درصد حذف جیوه را افزایش داد و به مقدار بیشینه‌ی 0.2 g/l در لیتر ماده جاذب رسید. درصد حذف جیوه با مقدار جاذب 0.02 g/l در لیتر در زمان 80 min درصد بوده این در حالی است که این مقدار برای دوز جاذب 0.2 g/l برابر با 85% درصد در همان زمان بوده است.

تأثیر pH بر میزان حذف جیوه

از جمله فاکتورهای مهم در فرآیند جذب pH می‌باشد. تأثیر pH های مختلف (۳-۹) بر ظرفیت و کارایی جذب جیوه توسط MBSA، تحت شرایط غلاظت اولیه جیوه 500 mg/l میکروگرم بر لیتر، دوز جاذب 0.1 g/l در لیتر، دمای 25°C درجه سلسیوس و زمان تماس 80 min دقیقه انجام گرفت. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌گردد بالاترین میزان جذب جیوه در pH برابر 5 و کمترین میزان آن در pH برابر 3 بدست آمد.



شکل ۴: تأثیر دوز از جاذب در حذف جیوه ($\text{pH}=5$ ، زمان تماس برابر 80 min و دمای برابر 25°C درجه سلسیوس)
تأثیر غلاظت‌های اولیه جیوه بر میزان حذف



شکل ۵: تأثیر غلاظت اولیه جیوه بر کارایی حذف ($\text{pH}=5$ ، دوز جاذب برابر 0.2 g/l و دمای برابر 25°C درجه سلسیوس)

pH ۵۰۰ میکروگرم بر لیتر، دوز جاذب ۰/۲ گرم در لیتر و pH 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.

به منظور بررسی تاثیر غلظت‌های مختلف جیوه بر روی درصد جذب این آلاینده، محدود ۵۰۰-۱۰۰۰ میکروگرم در لیتر، مطالعه گردید. تاثیر این عامل روی بازدهی حذف و 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 میابد.

ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک جذب

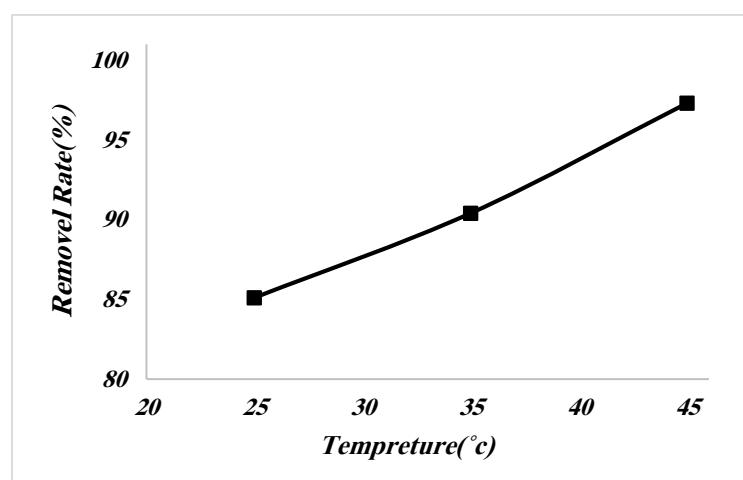
جدول ۲ پارامترهای ایزوترم‌های لانگمویر، فرونالدیچ و تمکین برای جذب جیوه بر روی جاذب استفاده شده را بیان می‌کند. همان‌گونه که از جدول مشخص است ضریب همبستگی برای مدل لانگمیر بیشتر از مدل فرونالدیچ و تمکین می‌باشد بنابراین مدل لانگمویر مناسب‌ترین مدل برای جذب جیوه به وسیله جاذب به کار برده شده است. در جدول 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.

تاثیر دما در جذب جیوه

در این مرحله از مطالعه تاثیر 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 (۴۵، ۳۵، ۲۵ و ۰°C) بررسی شد. در شکل ۶ تاثیر 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.

تاثیر زمان تماس بر میزان جذب جیوه

تاثیر زمان تماس بر میزان جذب جیوه در غلظت جیوه



شکل ۶: تاثیر دما بر کارایی جذب جیوه با استفاده از MBSA (غلظت اولیه جیوه ۵۰۰ µg/L، pH ۵، زمان تماس برابر ۸۰ دقیقه و دوز جاذب ۰/۲ g/L)

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

مقدار	مدلهای سنتیک		مدلهای ایزوترم		مدل
	پارامتر	مدل	پارامتر	مدار	
۶/۴۶	q_e (mg/g)		$15/62$	q_{max} (mg/g)	
۰/۰۳	K_l (min^{-1})	شبه درجه اول	۰/۱۶۷	K_l (L/mg)	لانگمویر
۰/۹۶۶۶	R^2		۰/۹۹۹۸	R^2	
۲۵/۱۲	q_e (mg/g)		۳/۶۷	n	
۰/۲	$K_2(g \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$	شبه درجه دوم	۶/۹۲	K_f	فروندلیچ
۰/۹۹۹۷	R^2		۰/۹۸۸۴	R^2	
۰/۴	K_p		۴/۶۳	q_m	
-۲۳/۴۳	K_i (mg g ⁻¹ min ^{-0.5})	نفوذ بین ذره ای	۳/۳۷	K_t	تمکین
۰/۹۷۹	R^2		۰/۹۴۶	R^2	

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

Temperature(°K)	lnkc	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 2θ برابر با $۳۰, ۶, ۳۰, ۰۴, ۴۳, ۶, ۳۶, ۰۴, ۵۴, ۲, ۵۷, ۶, ۵۷, ۶, ۶۳, ۲۵$ 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 MBSA نیز مشخص اند که گویای وجود Fe_3O_4 در ترکیب MBSA می‌باشد. 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 می‌باشند.^{۳۴} پیک‌های موجود در زاویای $۱۳, ۵, ۰$ و $۲۲, ۱, ۰$ مربوط به آلزینات سدیم بوده که در الگوی آلزینات و MBSA قابل رویت است. زوایای ذکر شده ناشی از انعکاس صفحات و ۲۰۰ به ترتیب مربوط به واحدهای پائی گلورونات و پلی مانورونات می‌باشند.^{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 ΔG° و ΔH° هر دو مثبت و مقادیر به دست آمده برای ΔS° منفی حاصل شده است.

بحث

نتایج آنالیز عنصری نشان داده شده در شکل ۱ حاکی از وجود عناصر آهن، سیلیس، سدیم، اکسیژن و الومینیوم در ترکیب جاذب است. بر اساس نتایج حاصل از آنالیز عنصری جاذب می‌توان چنین نتیجه گرفت که سیلیس از اکسیداسیون نانوذار آهن با استفاده از اسید بکار برده شده جهت تهیه جاذب جلوگیری می‌نماید.^{۱۷} علاوه بر این، این یافته‌ها 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

افزایش جذب آلاینده به سطح جاذب سنتز شده می‌شود.^{۴۰}
^{۴۱} نتایج حاصل از این مطالعه با نتایج حاصل از مطالعه Shi و همکاران و Vijayalakshm نانوکیتوزان/آلرینات سدیم/سلولز میکروکریستال هم خوانی دارد.^{۴۳}

غلظت اولیه آلاینده از دیگر پارامترهای مهم تأثیر گذار در فرایند جذب می‌باشد. بررسی تغییرات غلظت اولیه جیوه مشخص نمود که با افزایش غلظت آلاینده، میزان جذب آن نیز کاهش خواهد یافت. با افزایش غلظت جیوه از ۵۰۰ به ۱۰۰۰ میکروگرم بر لیتر از راندمان جذب کاسته می‌شود. بیشترین میزان جذب در غلظت اولیه آلاینده ۵۰۰ میکروگرم بر لیتر می‌باشد. ثابت بودن تعداد جایگاه‌های فعال جاذب در برابر افزایش میزان آلاینده باعث اشغال شدن این جایگاه‌ها توسط غلظت مشخصی از آلاینده شده که علت اصلی کاهش راندمان می‌باشد. به دلیل اشباع شدن جایگاه‌های فعال جاذب و کاهش سطح جذب در دسترس با توجه به ثابت بودن میزان ماده جذب کننده در مقابل افزایش میزان آلاینده، علت کاهش قابل ملاحظه‌ی میزان جذب می‌باشد.^{۴۴} مطالعه‌ای که در مورد حذف جیوه توسط نانوذرات هیبریدی TiO_2/SiO_2 انجام شد نیز نشان داد که با افزایش میزان آلاینده 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 طورکه مشاهده می‌شود با افزایش زمان تماس راندمان حذف به میزان قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. در این مطالعه بیشترین راندمان حذف در زمان ۸۰ دقیقه مشاهده گردید. با افزایش زمان تماس، آلاینده‌ی بیشتری با جاذب برخورد کرده و جذب جاذب می‌شوند که باعث افزایش راندمان با افزایش زمان می‌شود.^{۴۶} در مطالعه‌ای که توسط Zhu و همکاران بر روی جذب جیوه با استفاده از

شدت و تیزی قله‌ها در کامپوزیت نسبت به Fe_3O_4 و بیوسیلیکا کاهش یافته که میتواند مربوط به ترکیب این دو ماده با آژینات باشد زیرا آژینات طبیعتی آمورف داشته و بر الگوی کلی MBSA تأثیر می‌گذارد. کارایی جاذب در گستره pH برابر ۳ تا ۹ بررسی شد. جذب جیوه توسط MBSA در ۵ pH = حداقل و در ۳ pH برابر ۵ حداقل می‌باشد، 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 پروتون‌ها (H^+) موجود افزایش می‌یابد، که این پروتون‌ها با جیوه جهت جذب رو سطح نانو کامپوزیت رقابت می‌کنند و باعث کاهش راندمان حذف می‌شوند.^{۳۶} در ۷ pH و بالاتر، ترکیبات هیدروکسید پایدار جیوه تشکیل می‌شوند که در آب محلول بوده و با جاذب واکنش نمی‌دهند همچنین در pHهای قلیایی گروه عاملی (OH^-) تولید شده که سایت‌های فعال سطح جاذب را اشغال کرده و متعاقباً راندمان حذف کاهش می‌یابد.^{۳۷} مطالعه‌ای که در مورد حذف جیوه توسط نانولوله‌های کربنی اصلاح شده در گستره pH برابر ۱ تا ۹ انجام گردید نشان داد که در pH های کمتر از ۳ جذب جیوه حداقل می‌باشد و بیشترین میزان جذب جیوه در ۵ pH بدست آمد که با نتایج Zhang^{۳۸} مطالعه‌ای که توسط Yakun در حذف جیوه با جاذب $CoFe_2O_4-rGO$ انجام شد آنها 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 مکان‌های آزاد در دسترس برای جذب جیوه بر روی جاذب می‌باشد که این موضوع امکان دسترسی مولکول‌های جیوه به جایگاه‌های فعال موجود در سطح جاذب را افزایش داده همچنین وجود سایت‌های فعال و مساحت سطحی بیشتر بر روی سطح جاذب باعث

آلینده با افزایش دما افزایش می‌یابد. 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 گرمایش گیبس بودن فرایند جذب جیوه توسط جاذب ستز شده است. به عبارت دیگر مثبت بودن این پارامتر بیان می‌کند افزایش دما تاثیر مثبتی بر جذب جیوه داشته و جذب این آلینده در دمای بالاتر مساعدتر می‌باشد. 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 می‌شود. اما مقادیر منفی بدست آمده برای انرژی آزاد گیبس نشان دهنده MBSA خود به خودی بودن فرایند جذب جیوه توسط جاذب می‌باشد. در مطالعه فرایند جذب سرب بر روی نانوکامپوزیت آلتینات 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 گرمایش گیبس بودن فرایند جذب می‌باشد و با مطالعه حاضر کاملاً تطابق دارد.^{۴۹}

نتیجه‌گیری

در این مطالعه از جاذب مگنتیت/بیوسیلیکا/آلزینات سدیم که با استفاده از روش هم ترسیبی ساخته شده، برای حذف جیوه از محلول‌های آبی استفاده گردید. تاثیر پارامترهای مختلف از قبیل pH اولیه محلول، دوز جاذب، غلاظت اولیه جیوه، دما و زمان تماس بر روی میزان حذف جیوه سنجیده شد. نتایج نشان داد که بهترین pH برای حذف جیوه ۵ می‌باشد و کارایی فرآیند با افزایش غلاظت جاذب، دما و زمان تماس افزایش یافته، اما با افزایش غلاظت جیوه کاهش می‌یابد. در این بررسی جذب جیوه توسط جاذب ستز شده از ایزوتروم لانگمیر و سیتیک شبه درجه ۲ پیروی می‌کرد. همچنین با بررسی ترمودینامیک جذب مشاهده شد این واکنش از نوع

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

نتایج نشان می‌دهد ضریب همبستگی برای مدل فرونالیچ ($R^2=0.9884$) کمتر از مقدار به دست آمده آن برای مدل لانگمیر ($R^2=0.9998$) می‌باشد و این نشان می‌دهد که فرایند جذب بر مبنای ضریب همبستگی از مدل لانگمیر تبعیت می‌کند. از آنجاییکه جذب با ایزوتروم لانگمیر بصورت تک لایه در مقابل سایر ایزوتروم‌ها که بصورت چند لایه می‌باشد انجام می‌شود، بنابراین جذب جیوه با استفاده از جاذب MBSA بصورت تک لایه انجام شده است. هادوی فر و همکاران در بررسی جذب جیوه توسط نانو لوله‌های کربنی چند دیواره‌ی آمین و تیول دار شده نشان دادند که ایزوتروم لانگمیر ($R^2=0.966$) نسبت به مدل فرونالیچ ($R^2=0.935$) به عنوان مدل مناسبی برای فرآیند جذب جیوه می‌باشد.^{۴۸} به منظور بررسی مکانیسم کنترل کننده فرایند و تعیین سرعت فرایند جذب، در این مطالعه مدل‌های سیتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم مورد استفاده قرار گرفت. ضریب رگرسیون در مدل سیتیکی شبه درجه دوم بسیار بیشتر از مدل شبه درجه اول و برابر با 0.9997 می‌باشد. در مطالعه‌ای 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 0.964 از سیتیک درجه دو پیروی می‌کند.^۳ تاثیر دمای مختلف بر فرایند جذب جیوه در شرایط بهینه شده نشان داد که بیشترین جذب در دمای ۴۵ درجه سلسیوس رخ می‌دهد. افزایش راندمان حذف با افزایش دما نشان می‌دهد جذب جیوه بر روی MBSA یک فرایند گرمایش گیبس بوده است. افزایش دما می‌تواند باعث افزایش حلالت جیوه شده و برخوردهای موثر بین ماده جذب شونده و جاذب را افزایش داده و در نتیجه جذب

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

خود به خودی و اندوترمیک (گرمگیر) می باشد. در مجموع می توان اذعان داشت جاذب ستز 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, Simionescu CM, Pătescu R-E, et al. Pb²⁺ 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 acetamiprid. *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 FeNi 3@ 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, Badie 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. Facchini 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, Esrafili 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 Fe 3 O 4 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, Fdaei 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 acivated carbon and natural zeolite. *j Water Res* 2001;35(14): 3357-66.
45. Malakootian M, RanandehKalankesh L, Loloi 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, Esrafili 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, Esrafili 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 Esrafili³, 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