

تهیه نانوذرات مغناطیسی هسته-پوسته عامل‌دار به عنوان یک جاذب موثر و قابل بازیابی برای حذف یون‌های جیوه از سامانه‌های آبی

احمد باقری و مرضیه صادقی*

گروه شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه رازی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

(تاریخ دریافت: 1397/7/25 تاریخ پذیرش: 1398/7/5)

در مطالعه حاضر، نانوذرات مغناطیسی عامل‌دار با (3-مرکاپتوپروپیل)تری‌متوکسی‌سیلان برای حذف یون‌های جیوه از محلول‌های آبی سنتز و روش‌های تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روشی و طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل‌فوری برای مشخص‌یابی نانوجاذب استفاده شد. اثر عوامل عملیاتی بر روی جذب جیوه توسط $\text{HS}-(\text{CH}_2)_3\text{-Si@SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ از قبیل pH اولیه، مقدار جاذب و زمان تماس مورد مطالعه قرار گرفت. مدل‌های همدمای لانگمویر و فروندلیچ بر روی داده‌های تعادلی اعمال گردید. نتایج نشان داد که داده‌های تعادلی با همدمای فروندلیچ نسبت به همدمای لانگمویر همخوانی بهتری داشت. ظرفیت جذب بهینه جیوه بر روی نانوجاذب 20/04 میلی‌گرم بر گرم نانوجاذب در pH اولیه 6، مقدار جاذب 30 میلی‌گرم و زمان تماس 15 دقیقه به‌دست آمد. سینتیک جذب جیوه به خوبی با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم توصیف شد. و جذب و بازیابی نانوجاذب مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که نانوجاذب توانایی بازیابی تا شش مرتبه با ظرفیت جذب قابل قبول را دارد.

کلید واژه: همدما جذب، سینتیک جذب، حذف جیوه، نانوذرات مغناطیسی هسته پوسته $\text{HS}-(\text{CH}_2)_3\text{-Si@SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$

مقدمه

رابطه انسان عصر حاضر با محیط زیست دست‌خوش بحران است. این بحران در اثر دخالت و بهره برداری نادرست و تخریب سوذجویانه، در محیط زیست ایجاد شده و اثرات زیانباری برای انسان و محیط اطراف او به همراه دارد [1]. توسعه شهرنشینی و صنایع، منجر به افزایش میزان فاضلاب و پساب تولیدی گردیده است. دفع ناقص و غیر اصولی این فاضلاب‌ها باعث ورود مقادیر زیاد فلزات سنگین به محیط زیست شده است. در این میان پساب‌های ناشی از تولیدات صنعتی و کارخانه‌ها و فاضلاب‌های شهری، در کنار تخریب و کاهش منابع خدادادی، فشار مضاعفی را بر زیست‌بوم کره زمین تحمیل می‌کند. آلودگی ناشی از یون‌های فلزات سنگین که روز به روز با پیشرفت صنعت، بر مقدار و انتشار آن افزوده می‌شود، از مهم‌ترین و خطرناک‌ترین آلوده‌کننده‌های زیست محیطی محسوب می‌شود.

فلزات سنگین می‌توانند با مهاجرت از طریق زنجیره غذایی و انباشته شدن در بدن موجودات، منجر به اثرات زیان آور شوند. آلودگی فلزات سنگین و از جمله جیوه به دلیل اثر سمی آن بر روی گیاهان، حیوانات و انسان و تمایل به تجمع در بافت‌های زنده حتی در غلظت کم، از اهمیت زیادی برخوردار است [2 و 3]. بنابراین، روش‌های حذف موثر یون‌های سنگین بسیار ضروری است و تحقیقات زیادی در این زمینه انجام شده است [4-13]. این مساله موجب شده تا دانشمندان از طریق روش‌های مختلف، بار آلودگی پساب وارد شده به محیط را کاهش دهند. روش‌های معمول برای حذف یون‌های فلزی از محلول‌های آبی شامل ته نشینی شیمیایی [14]، صاف کردن غشایی [15]، تبادل یونی [16]، اسمز معکوس [17] و جذب سطحی [18] می‌باشد. با توجه به توانمندی‌های فراوان فناوری نانو در حذف و کنترل آلودگی‌های محیطی، تصفیه و جلوگیری از انتشار آنها، می‌توان آن را به عنوان یک ابزار موثر برای دستیابی به توسعه مفید و پایدار در نظر گرفت. ورود این فناوری به عرصه مهندسی محیط‌زیست و استفاده از آن به ویژه در زمینه‌های تصفیه

آب و فاضلاب و ایجاد شرایط لازم برای استفاده مجدد از پساب‌های تصفیه شده با توجه به قرار گرفتن کشور در شرایط بحران آب، امری ضروری است. در نتیجه، توسعه روش‌های موثر برای حذف و تعیین فلزات سنگین در محیط زیست و نمونه‌های زیستی از اهمیت بالایی برخوردار است. جذب سطحی فلزات به وسیله نانوذرات یک فناوری سازگار با محیط زیست است که طی سالیان اخیر به عنوان عامل مؤثری برای حذف آلودگی‌های آلی و یون‌های فلزات سنگین از آب و فاضلاب مورد بررسی قرار گرفته است [5-13]. از دلایل کاربرد وسیع نانوذرات در جذب سطحی می‌توان به سطح ویژه بالا، مکان‌های فعال بیشتر، بازده جذب بالا، واکنش پذیری زیاد و توانایی نانوذرات در پراکنده شدن در محلول آبی اشاره کرد.

در سال‌های اخیر، استفاده از نانوذرات مغناطیسی و به‌ویژه نانوذرات آهن در حذف و استخراج فاز جامد آلاینده‌های آلی و غیرآلی توجه زیادی به خود جلب کرده است [19 و 8 و 5]. در این روش، نانوذرات مغناطیسی می‌توانند به طور یکنواخت در محلول نمونه پراکنده شوند و سطح تماس بزرگی بین نمونه و فاز استخراج کننده برای انتقال سریع فراهم آورد. این ویژگی برای دستیابی به تعادل استخراج، در یک زمان کوتاه مطلوب است. علاوه بر این، جاذب‌های مغناطیسی را می‌توان با اعمال یک میدان مغناطیسی مناسب بازیابی کرد و بنابراین امکان جداسازی تسهیل می‌گردد و مواد زائد ثانویه کمتری تولید می‌شود. به منظور جلوگیری از تجمع این نانوذرات، تجزیه شیمیایی آن‌ها در محیط‌های خاص و همچنین تغییر خواص مغناطیسی آنها در نمونه‌های محیط زیستی پیچیده و سامانه‌های رستی، این ذرات به طور موثری با سیلیکا پوشش داده می‌شوند. همچنین به منظور افزایش گزینش پذیری روش در اندازه گیری آنالیت مورد نظر، سطح نانوذرات سیلیکاپوش با یک لیگاند عامل‌دار می‌شوند [8].

در این پژوهش، یک روش جدید برای حذف و استخراج فاز جامد و پیش تغلیظ مقادیر ناچیز یون‌های Hg^{2+} از محلول آبی با استفاده از نانوذرات مغناطیسی مگنتیت سیلیکاپوش و اصلاح شده با (3-مرکاپتوپروپیل)تری‌متوکسی‌سیلان به عنوان جاذب برای حذف و

دیونیزه شسته شدند. در پایان، 5 میلی‌لیتر دی‌اتیل اتر برای خارج کردن آب از ساختار، به نانوذرات اضافه شد [21].

برای سنتز نانوذرات $\text{HS}-(\text{CH}_2)_3\text{-Si@SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ مقدار 0/5 گرم نانوذرات $\text{SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ با 50 میلی‌لیتر اتانول و به دنبال آن با 20 میلی‌لیتر تولون خشک شسته شد. سپس 50 میلی‌لیتر تولون خشک به آن اضافه و به مخلوط حاصل، یک میلی‌لیتر (3-مرکاپتوپروپیل)‌تری-متوکسی‌سیلان اضافه شد. مخلوط به مدت 24 ساعت تحت بازروانی حلال قرار گرفت. پس از واکنش، نانوذرات هسته-پوسته عامل‌دار $\text{HS}-(\text{CH}_2)_3\text{-Si@SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ به دست آمد و با یک آهنربای نئودیمیوم جدا و به ترتیب با تولون، اتانول و آب دیونیزه شسته شد. شکل [شمای سنتز نانوذرات $\text{HS}-(\text{CH}_2)_3\text{-Si@SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ را نشان می‌دهد] [22].

آزمایش‌های سینتیکی جذب

به منظور تعیین زمان تعادل جذب در 10 ظرف، به مقدار 30 میلی‌گرم نانوجاذب، 50 میلی‌لیتر محلول جیوه با غلظت اولیه 45 میلی‌گرم بر لیتر افزوده شد. pH محلول‌ها با توجه به نتایج به دست آمده از آزمایش‌های قبلی روی 6 تنظیم گردید. محلول‌ها در مدت زمان‌های 2، 4، 5، 10، 15، 20، 25، 30، 45 و 60 دقیقه بر روی همزن با سرعت 200 دور بر دقیقه قرار گرفتند. سپس، نمونه‌ها جداسازی و غلظت جیوه باقیمانده در محلول با روش قبلی اندازه‌گیری شد. مدل سینتیکی شبه درجه‌اول و شبه درجه‌دوم برای تحلیل داده‌های جذب و توصیف ساز و کار جذب جیوه به نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده مورد استفاده قرار گرفت.

آزمایش همدماهای جذب

همدماهای جذب برای توصیف چگونگی برهم کنش بین جاذب و جذب شونده مفید می‌باشد. ظرفیت جذب یکی از خصوصیات بسیار مهم جاذب است که به عنوان مقدار ماده جذب‌شده توسط جاذب به واحد جرم جاذب تعریف می‌شود که بسته به برخی از خصوصیات جاذب مانند تخلخل، توزیع اندازه ذرات، سطح ویژه، ظرفیت تبادل کاتیون، pH، گروه‌های عاملی موجود در سطح و دما متغیر می‌باشد. بیشینه ظرفیت جذب یک جاذب توسط مطالعات تعادلی به دست می‌آید و مقادیر ثابت حاصل از همدماهای خاصیت سطح و میزان نزدیکی جاذب به جذب شونده را بیان می‌کند. روابط تعادلی بین جاذب و جذب‌شونده به وسیله همدماهای جذب بیان می‌شود. به منظور بررسی همدماهای جذب، مدل‌های تعادلی لانگمویر و فروندلیچ برای داده‌های تعادلی در دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفتند. بدین منظور، پنج مقدار مختلف از جاذب (0/1، 0/2، 0/3، 0/4 و 0/5 گرم) به 50 میلی‌لیتر محلول جیوه با غلظت 45 میلی‌گرم بر لیتر اضافه و pH محلول‌ها روی 6 تنظیم گردید. محلول‌ها به مدت 15 دقیقه (زمان تعادل بدست آمده از آزمایش سینتیکی) بر روی همزن با دور 200 دور بر دقیقه قرار گرفتند. سپس غلظت جیوه باقیمانده در محلول با روش قبلی اندازه‌گیری و ظرفیت جذب توسط رابطه زیر برای هر کدام از آزمایش‌ها محاسبه شد.

$$q_f = \frac{(C_0 - C_f)V}{m} \quad (1)$$

در معادله بالا q_f ظرفیت جذب جاذب (مقدار فلز سنگین جذب شده در

اندازه گیری جیوه ارائه شده است. جاذب مغناطیسی به‌وسیله روش‌های طیف‌سنجی زیر قرمز، میکروسکوپ الکترونی روبشی و مغناطیس‌سنجی مشخصه یابی شد. عوامل مهم موثر بر جذب از قبیل pH محلول، زمان تماس و میزان جاذب بررسی و بهینه شد. اندازه‌گیری میزان جیوه در محلول با دستگاه جذب اتمی با روش تولید بخار سرد انجام شد.

تجهیزات، مواد و روش‌ها

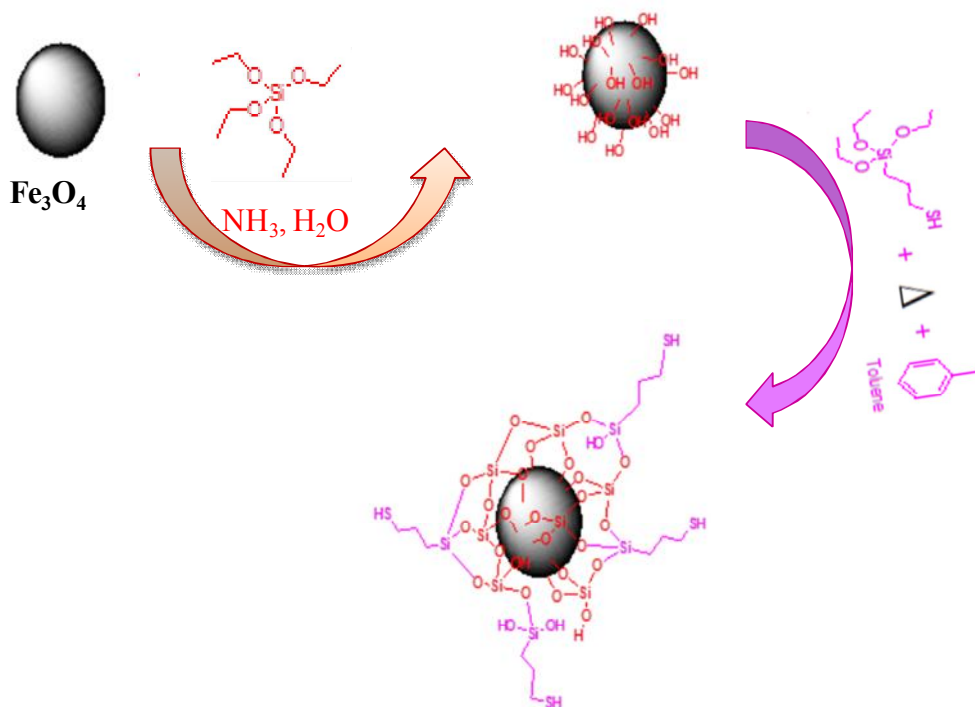
تمام اندازه‌گیری‌ها به وسیله دستگاه جذب اتمی آنالیتیکای پنا مدل NOVA AA 400 با سل تولید بخار مدل VGA 55 به روش بخار سرد انجام شد. لامپ کاتد توخالی جیوه ساخت همان شرکت به عنوان چشمه تابش مورد استفاده قرار گرفت. طیف‌سنج زیرقرمز Bruker Vector 22 ساخت کشور آلمان جهت ثبت طیف‌های زیر قرمز و میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل High Tech Lab جهت ثبت تصویرهای الکترونی استفاده شد. مقادیر pH محلول‌ها با استفاده از دستگاه pH متر ساخت شرکت Jenway مدل 33445 اندازه‌گیری شد. آهنربای نئودیمیوم برای جدا کردن نانوذرات مغناطیسی از محلول استفاده گردید. محلول استاندارد 1000 میلی‌گرم بر لیتر جیوه (II) برای تهیه محلول‌های مورد نیاز به صورت روزانه تهیه شد. نمک‌های $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ با درجه خلوص 99 درصد و 3-مرکاپتوپروپیل‌تری-متوکسی‌سیلان (MPTMS) و تترااتیل‌ارتوسیلیکات (TEOS) از شرکت مرک آلمان خریداری شدند.

روش سنتز نانوذرات مغناطیسی سیلیکاپوش عامل‌دار $\text{HS}-(\text{CH}_2)_3\text{-Si@SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$

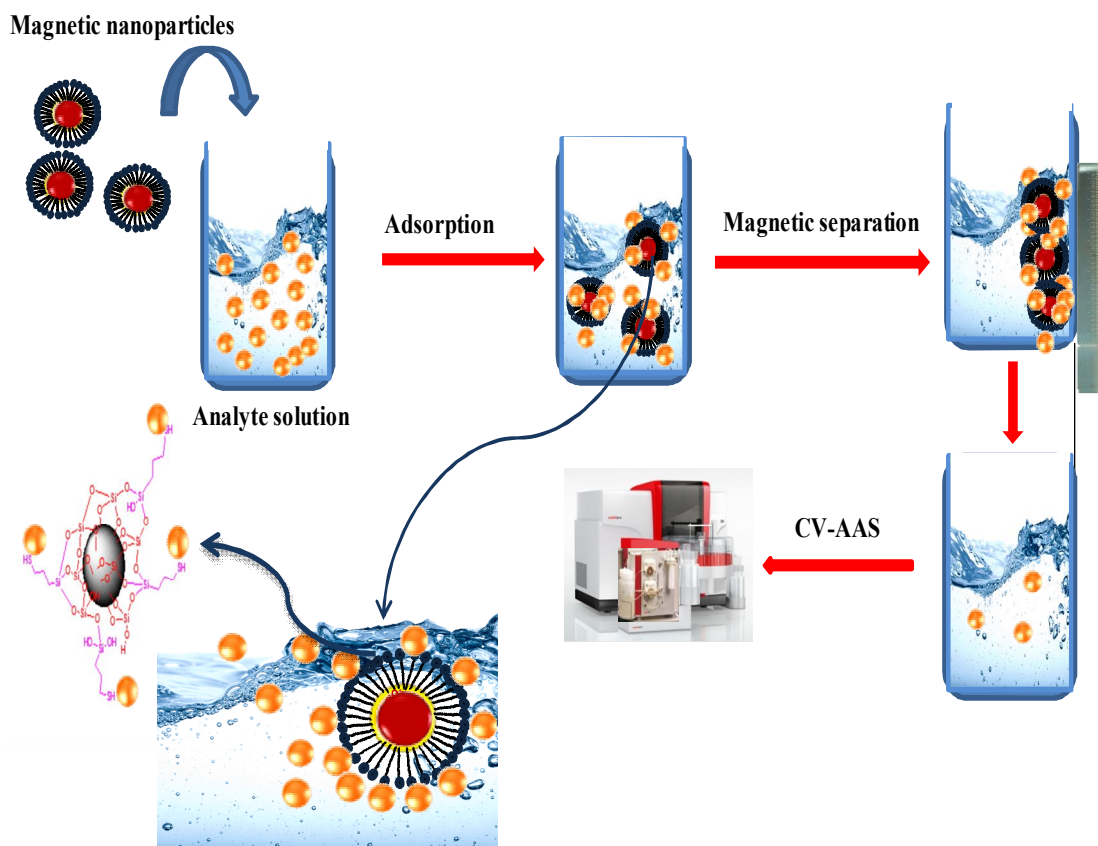
جاذب نانوذرات مغناطیسی، $\text{HS}-(\text{CH}_2)_3\text{-Si@SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ در سه مرحله سنتز شد. بدین صورت که در مرحله اول نانوذرات آهن اکسید به روش هم‌رسوبی سنتز و در مرحله دوم، نانوذرات مغناطیسی آهن با سیلیکا پوشش داده شد و سپس در مرحله سوم، با (3-مرکاپتوپروپیل)‌تری-متوکسی‌سیلان عامل‌دار گردید.

برای تهیه نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 به روش زیر عمل شد: ابتدا مقدار 10 میلی‌مول (2/7 گرم) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و 5 میلی‌مول (1/5 گرم) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ در 130 میلی‌لیتر آب مقطر تحت گاز نیتروژن حل و سپس 11 میلی‌لیتر آمونیاک 25 درصد به آرامی به محلول در حال هم‌خوردن اضافه شد. رسوب سیاه رنگی در ظرف حاوی محلول تشکیل شد که نشان دهنده تشکیل نانوذرات مغناطیسی آهن می‌باشد. بعد از 10 دقیقه هم‌زدن متوالی به منظور خارج نمودن آمونیاک از محیط واکنش، نانوذرات مغناطیسی به وسیله آهنربای نئودیمیوم جدا و محلول روی نانوذرات سرریز و رسوب حاصل با آب مقطر شستشو داده شد. در پایان، 5 میلی‌لیتر دی‌اتیل اتر برای تخیر آب به نانوذرات اضافه شد [20].

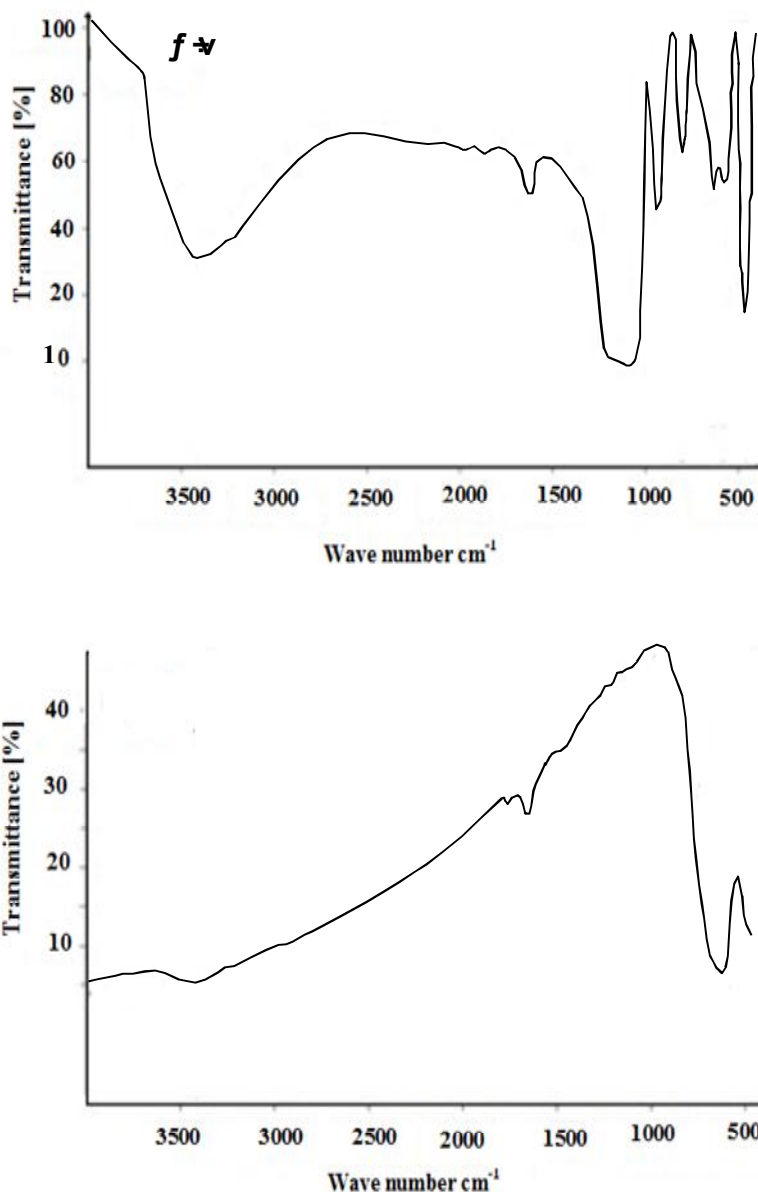
از روش اشتورب با اندکی اصلاحات برای سنتز نانوذرات مغناطیسی سیلیکاپوش استفاده شد. یک گرم نانوذرات Fe_3O_4 در 3 میلی‌لیتر آمونیاک، 10 میلی‌لیتر آب مقطر و 40 میلی‌لیتر متانول به مدت 6 ساعت در دمای 40 درجه سانتی‌گراد با هم مخلوط و در حین اختلاط، 1 میلی‌لیتر TEOS به این مخلوط اضافه شد. سپس، در طی هم‌خوردن مخلوط با هم-زن مکانیکی در دمای 40 درجه سانتی‌گراد، محلول آمونیاک اضافه شد. نانو ذرات $\text{SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ به وسیله آهنربا جمع‌آوری و با اتانول و آب



شکل 1. سنتز نانوذرات هسته-پوسته عامل‌دار $\text{HS-(CH}_2)_3\text{-Si@SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$.



شکل 2. شمای فرایند حذف جیوه با نانوذرات هسته-پوسته $\text{HS-(CH}_2)_3\text{-Si@SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$.



شکل 3. طیف زیرقرمز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ (الف) و $HS-(CH_2)_3-Si@SiO_2-Fe_3O_4$ (ب).

استفاده شد. سپس، غلظت باقیمانده جیوه در محلول به وسیله دستگاه جذب اتمی به روش بخار سرد تعیین شد. شمای فرایند حذف جیوه در شکل 2 ارائه شده است.

نتایج و بحث

مشخصه‌یابی نانوجاذب مغناطیسی هسته-پوسته

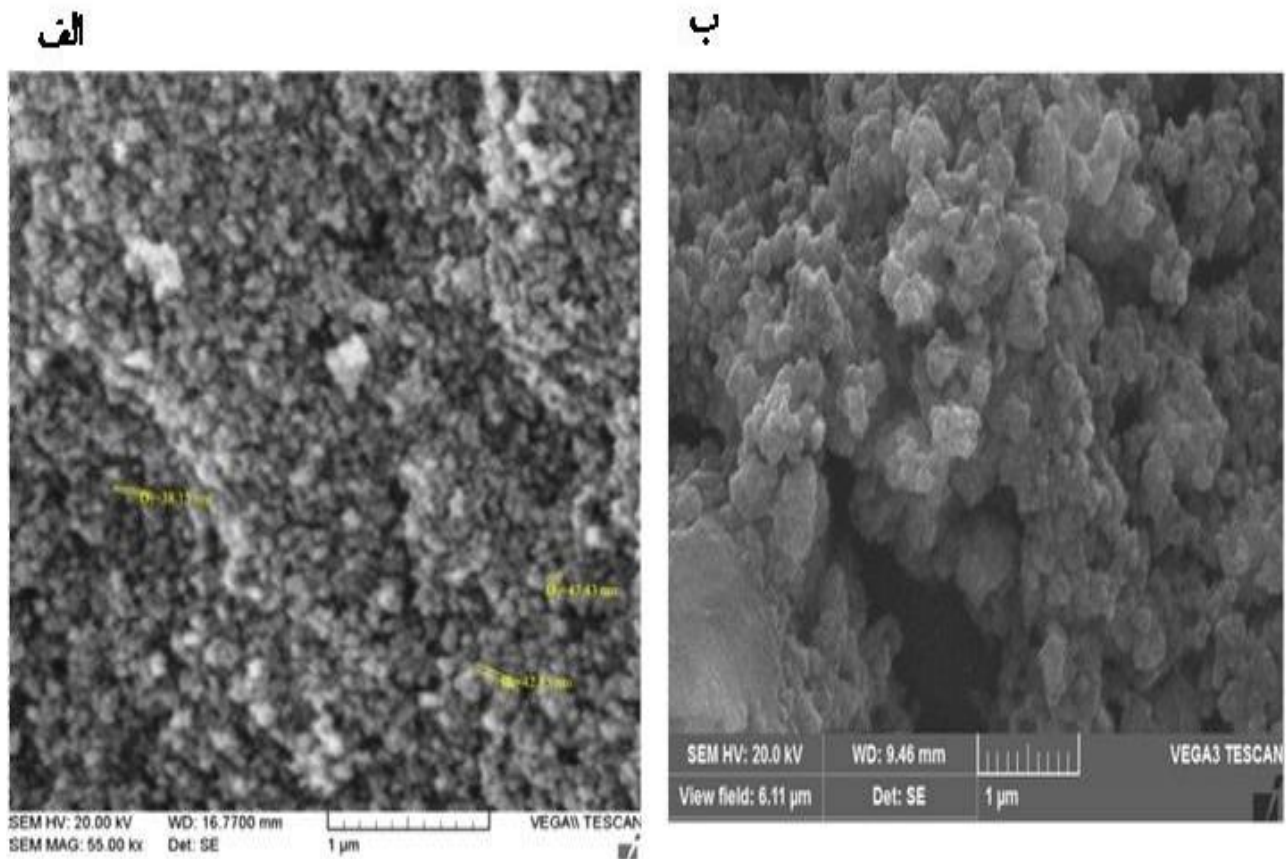
$HS-(CH_2)_3-Si@SiO_2-Fe_3O_4$

نانوذرات $HS-(CH_2)_3-Si@SiO_2-Fe_3O_4$ و $SiO_2-Fe_3O_4$ با روش‌های طیف‌سنجی زیر قرمز، میکروسکوپ الکترونی روبشی و روش مغناطیس‌سنجی شناسایی شدند. برای شناسایی ماهیت گروه‌های عاملی در سطح نانوذرات، طیف زیر قرمز مواد سنتز شده در مراحل متفاوت در

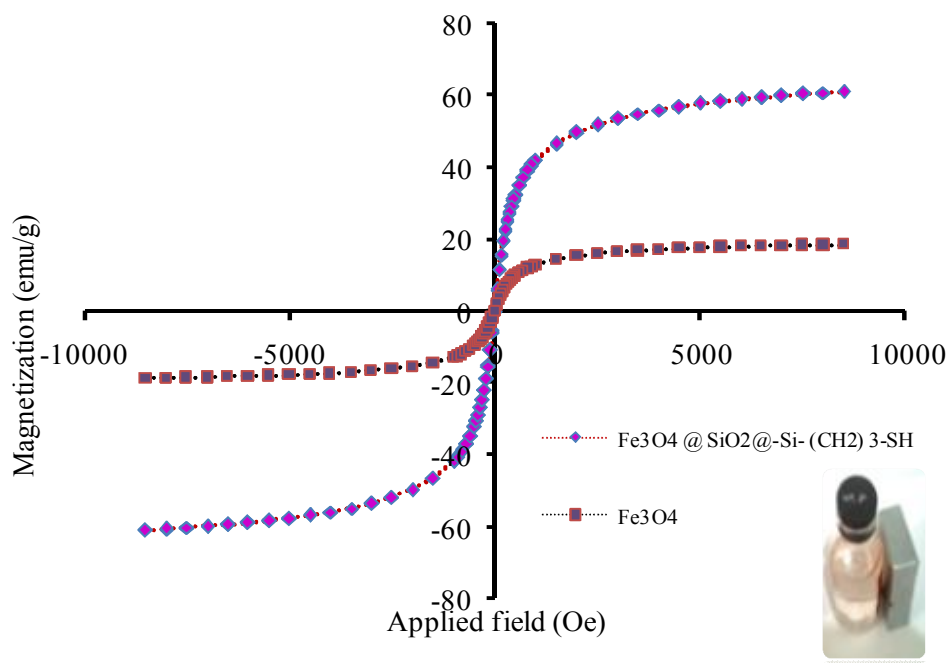
واحد جرم جاذب، میلی‌گرم بر گرم)، C_0 غلظت اولیه یون فلزی در محلول بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، C_f غلظت نهایی یون فلزی در محلول در زمان t بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، m جرم جاذب بر مبنای جاذب خشک بر حسب گرم و V حجم محلول بر حسب میلی‌لیتر می‌باشد.

آزمایش جذب و واجذب یون‌های جیوه

مقدار 50 میلی‌گرم از نانوذرات عامل‌دار $HS-(CH_2)_3-Si@SiO_2-Fe_3O_4$ به 50 میلی‌لیتر از نمونه‌های آبی حاوی مقادیر مختلف از جیوه در بافر با pH برابر 6 اضافه و به مدت 15 دقیقه بر روی همزن با سرعت 200 دور بر دقیقه قرار گرفت. پس از آن به منظور جداسازی نانوذرات مغناطیسی آن به منظور جداسازی نانوذرات مغناطیسی از آهنربای نئودیمیوم



شکل 4. تصویر SEM از نانوذرات مغناطیسی: (الف) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ و (ب) $\text{HS}-(\text{CH}_2)_3\text{-Si}@\text{SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$.



شکل 5. منحنی‌های مغناطیس‌سنجی برای نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 و $\text{HS}-(\text{CH}_2)_3\text{-Si}@\text{SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$.

اثر مقدار جاذب بر جذب یون های جیوه

همیشه یک مقدار بهینه جاذب برای دستیابی به بیشترین برهمکنش میان یون های فلزی و مکان های جذب جاذب در محلول مورد نیاز است. برای ارزیابی مقدار بهینه جاذب، مقادیر مختلف جاذب از 10/0 تا 65/0 میلی گرم به 50 میلی لیتر از نمونه 45 میلی گرم بر لیتر جیوه که در pH 6/0 اضافه گردید. آزمایش ها با یکسان بودن سایر شرایط انجام و در پایان نانوذرات مغناطیسی $\text{HS}-(\text{CH}_2)_3\text{-Si@SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ به کمک آهنربای نئودیمیوم از محلول جداسازی شد. غلظت باقیمانده جیوه در محلول با دستگاه جذب اتمی به روش بخار سرد تعیین شد.

با بررسی شکل 7 مشخص است که با افزایش مقدار جاذب تا 30/0 میلی گرم، کارایی حذف جیوه نیز افزایش یافته و پس از آن تقریباً ثابت مانده است. افزایش مقدار جاذب موجب افزایش تعداد جایگاه های جذب قابل دسترس برای فلز جیوه شده و در نتیجه جذب بهتر صورت می گیرد [5 و 18]. در مقادیر بیشتر از 30/0 میلی گرم احتمال دارد مکان های فعال جاذب همپوشانی کنند. بنابراین، وجود آنها تأثیری در افزایش مقدار جذب ندارد. همچنین به علت تجمع نانوذرات در نتیجه افزایش مقدار جاذب، مساحت سطح تماس جاذب کاهش می یابد [5].

مطالعات سینتیکی جذب

نتایج حاصل از بررسی تأثیر زمان تماس بر روی کارایی فرآیند حذف، در شکل 8 نشان داده شده است. همان گونه که در شکل مشاهده می شود در زمان های اولیه، سرعت جذب بسیار بالا است، به طوری که در 2 دقیقه اول بیش از 30 درصد و در 5 دقیقه 70 درصد جیوه از محلول جدا گردید.

سرعت جذب بسیار سریع و جذب تعادلی برای حذف کاتیون های فلزی از محلول های آبی توسط نانو ذرات مگنتیت در زمان کوتاه، می تواند به علت عدم مقاومت در برابر انتشار داخلی باشد. نتایج نشان داد که با گذشت زمان، کارایی افزایش یافت تا این که بعد از 15 دقیقه تماس، کارایی حذف به 100 درصد و ظرفیت جذب به 20/04 میلی گرم بر گرم رسید و پس از آن مقدار جذب تقریباً ثابت ماند. به عبارت دیگر پس از 15 دقیقه، یک تعادل بین فاز جامد و محلول مورد مطالعه به وجود می آید. بنابراین، زمان تعادل جذب 15 دقیقه است. همچنین، این شکل نشان می دهد که در زمان های کوتاه نیز مقادیر بالایی از فلز توسط جاذب، جذب شده است. افزایش زمان تماس جاذب با محلول، به دلیل امکان تماس بیشتر یون ها با گروه های عاملی موجود در ساختار جاذب (مکان های جذب)، مقدار جذب را افزایش داده است.

مدل سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم برای تحلیل داده های جذب و توصیف ساز و کار جذب جیوه به نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده مورد استفاده قرار گرفت. عبارت سرعت سینتیکی درجه اول بر اساس ظرفیت جاذب به شکل زیر بیان می شود:

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (2)$$

معادله بالا را به شکل خطی به فرم زیر می توان نوشت:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (3)$$

ناحیه 400 تا 400 cm^{-1} ثبت شد. شکل های 3 الف و 3 ب به ترتیب طیف های زیر قرمز نانوذرات هسته-پوسته $\text{SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ و $\text{HS}-(\text{CH}_2)_3\text{-Si@SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ را نشان می دهد. تشکیل گروه های سیلانول بر روی سطح Fe_3O_4 در شکل 3 نشان داده شده است. نوار های جذبی موجود در 954 و 1096 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاش های کششی Si-O-Si و Si-O-H مربوط است. نوار موجود در 576 cm^{-1} (شکل 3 الف) به گروه Fe-O مربوط می شود [20].

در شکل 3 ب، نوار مربوط به گروه SH در طیف زیر قرمز حساسیت ضعیف طیفسنجی زیر قرمز به گروه SH- مشاهده نشد [23 و 24]. مطالعه ریخت نانوذرات مغناطیسی سنتزی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (SEM) انجام شد (شکل 4).

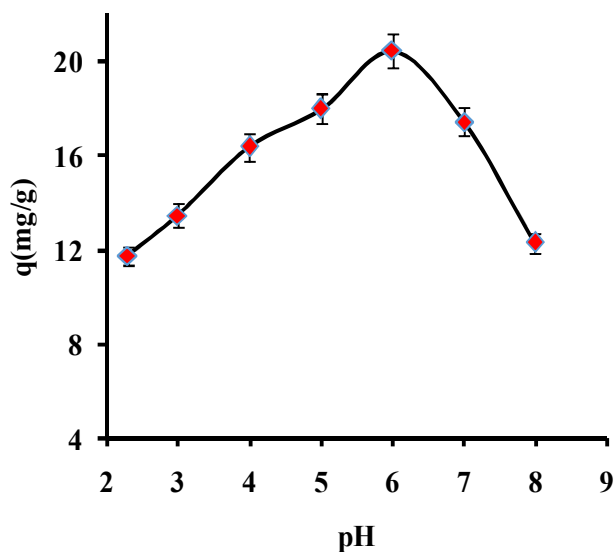
همانطور که در شکل 4 الف دیده می شود، نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ دارای ساختار هسته-پوسته و شکل منظم و کروی هستند. علاوه بر این، همانطور که در تصویر دیده می شود، اختلاف مشاهده شده در ریخت نانوذرات $\text{HS}-(\text{CH}_2)_3\text{-Si@SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ به دلیل ایجاد یک لایه از ترکیب 3-(مرکاپتوپروپیل)تری متوکسی سیلان بر روی سطح نانوذره $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ است (شکل 4 ب).

نمودار بررسی خاصیت مغناطیسی نانوذرات مغناطیسی $\text{HS}-(\text{CH}_2)_3\text{-Si@SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ و Fe_3O_4 در شکل 5 نشان داده شده اند. اشباع مغناطیسی نانوذرات Fe_3O_4 و $\text{HS}-(\text{CH}_2)_3\text{-Si@SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ به ترتیب $5/6 \text{ emu g}^{-1}$ و 17/98 اندازه گیری شدند. اگر چه مقدار اشباع مغناطیسی برای نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده کمتر از Fe_3O_4 است، اما می تواند به کمک یک آهنربا به راحتی از محلول آبی جدا گردد.

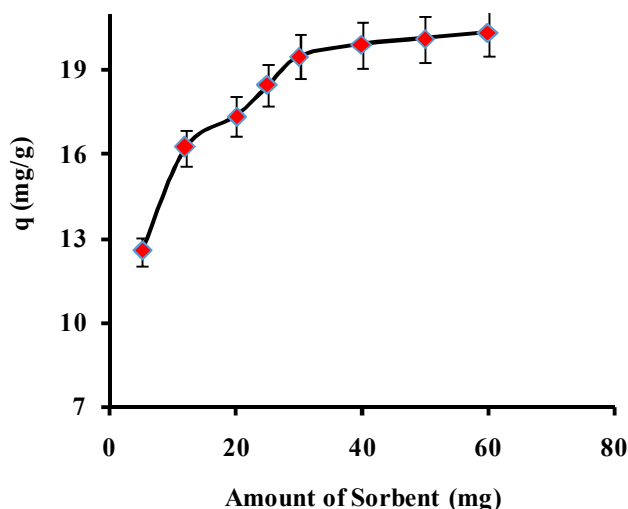
تعیین pH بهینه برای حذف جیوه

pH یکی از عوامل مهمی است که بر ویژگی های سطحی مانند بار سطحی نانوذرات جاذب در فرآیند جذب و استخراج اثر می گذارد. به منظور بررسی اثر pH بر کارایی استخراج، محلول Hg^{2+} با غلظت 45 میلی گرم بر لیتر در pH های بین 2 تا 10 به مدت 15 دقیقه در مجاورت جاذب قرار داده شد. تنظیم pH محلول ها با NaOH و HNO_3 1/0 مولار انجام شد. سپس نانوذرات مغناطیسی $\text{HS}-(\text{CH}_2)_3\text{-Si@SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ به کمک آهنربای نئودیمیوم جداسازی و غلظت باقیمانده جیوه در فاز محلول با دستگاه جذب اتمی به روش بخار سرد تعیین شد. نتیجه های این آزمایش در شکل 6 نشان داده شده است.

با توجه به شکل مشخص است که با افزایش pH از 2/5 تا 6/0 کارایی حذف جیوه توسط نانوجاذب افزایش می یابد. در pH بالاتر از 7، به دلیل تشکیل گونه های جیوه هیدروکسید و تولید رسوب، جیوه از دسترس جاذب خارج و کارایی حذف جیوه کاهش می یابد. با توجه به اینکه در محیط اسیدی گروه های SH می توانند اکسید شوند [25]، بهترین و مناسبترین pH برای دستیابی به بیشترین میزان جذب یون های Hg^{2+} برابر با 6/0 است که این pH برای حذف جیوه توسط نانوذرات با گروه عاملی تیول گزارش شده است [25 و 26]. از این رو، در بررسی های بعدی از این pH بهینه شده استفاده شد.



شکل 6. تاثیر pH اولیه محلول بر حذف یون‌های جیوه توسط نانوذرات مغناطیسی HS-(CH₂)₃-Si@SiO₂-Fe₃O₄، زمان تماس: 15 دقیقه، مقدار جاذب 30 میلی‌گرم، حجم محلول 50 میلی‌لیتر، غلظت اولیه یون‌های جیوه 45 میلی‌گرم بر لیتر.

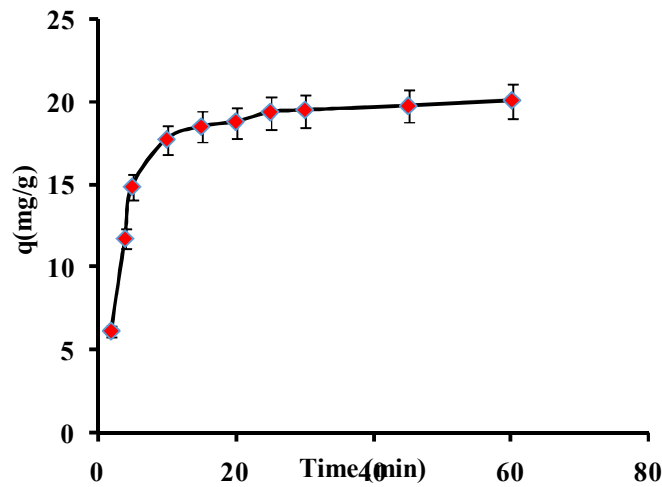


شکل 7. تاثیر مقدار جاذب بر حذف یون‌های جیوه توسط نانوذرات مغناطیسی HS-(CH₂)₃-Si@SiO₂-Fe₃O₄، زمان تماس: 15 دقیقه، pH اولیه محلول 6، حجم محلول 50 میلی‌لیتر، غلظت اولیه یون‌های جیوه 45 میلی‌گرم بر لیتر.

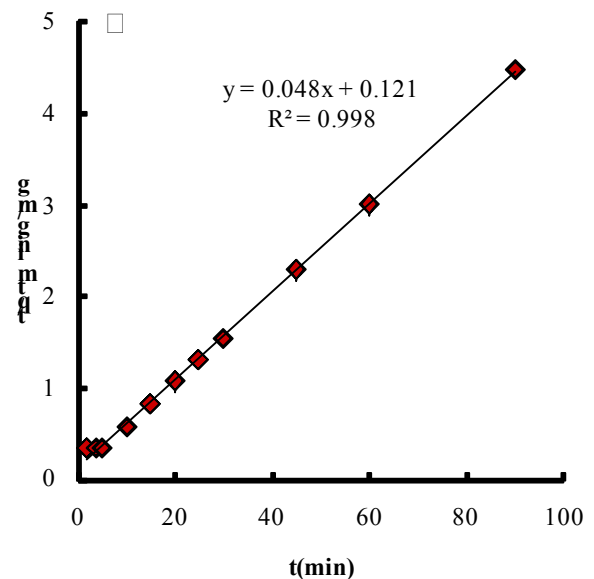
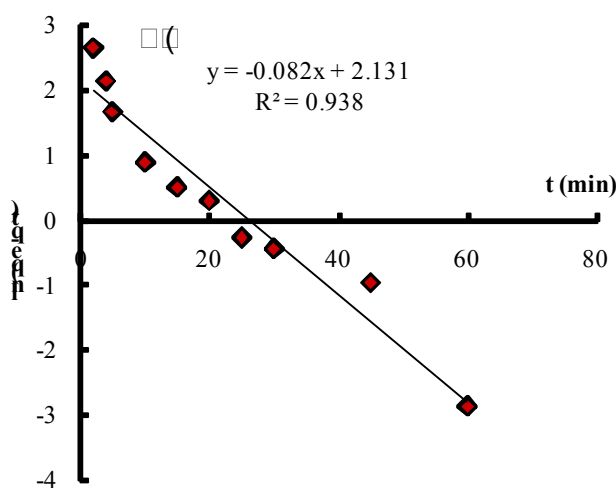
مقادیر به دست آمده از آزمایش‌ها (20/04 میلی‌گرم بر گرم) تفاوت فاحشی وجود دارد و مقادیر ضریب همبستگی ($R^2 = 0/938$) مناسب نیست (شکل 9 الف). بنابراین، مدل سینتیکی درجه یک برای توصیف داده‌های حاصل از آزمایش مناسب نمی‌باشد. به نظر می‌رسد که تأخیر زمانی احتمالاً باعث بوجود آمدن لایه مرزی یا مقاومت کنترل خارجی در شروع فرآیند جذب می‌شود [28].

با توجه به اینکه مدل سینتیکی درجه یک با داده‌های آزمایشی تطابق نداشت، مدل سینتیکی شبه درجه دوم مورد بررسی قرار گرفت. مدل سینتیکی درجه دوم که از ظرفیت جذب فاز جامد مشتق شده است، به شکل

q_e (ظرفیت جذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم در لحظه تعادل، q_t (ظرفیت جذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم در لحظه t (min) و k_1 ثابت سرعت درجه اول می‌باشند [27]. به طور فرضی، برای تعیین ثابت‌های سرعت و میزان جذب تعادلی، از رسم خط مستقیم $\ln(q_e - q_t)$ در مقابل t استفاده می‌کنیم که در غلظت‌های اولیه مختلف از جیوه به دست می‌آیند. مقدار q_e به دست آمده از این روش باید معادل با مقدار حاصل از آزمایش باشد. اگر اختلاف زیادی بین دو مقدار مشاهده شود، در این صورت واکنش را نمی‌توان درجه اول در نظر گرفت. بین ظرفیت‌های جذب تعادلی حاصل از معادله 8/44 (میلی‌گرم بر گرم) و



شکل 8. بررسی تاثیر زمان تماس بر حذف یون‌های جیوه با نانوذرات مغناطیسی $\text{HS}-(\text{CH}_2)_3\text{-Si@SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ ، مقدار جاذب 30 میلی‌گرم، pH اولیه محلول 6، حجم محلول 50 میلی‌لیتر، غلظت اولیه یون‌های جیوه 45 میلی‌گرم بر لیتر.



شکل 9. مدل سینتیکی شبه مرتبه اول (الف) و شبه مرتبه دوم (ب).

اولیه جذب، $h = k^2 q_e^2$ می‌باشد. معادله سینتیکی درجه دوم، تخمین خوبی از مکانیسم جذب در فرایند جذب فلزات سنگین، رنگ‌ها، مواد آلی و ... از محلول‌ها ارائه می‌کند [29 و 5].

نمودار t/q بر حسب t در شکل (ب) نشان داده شده است. همچنین ثابت سرعت درجه دو k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) و ظرفیت جذب تعادلی حاصل از معادله (9) در جدول 1 آورده شده است. با توجه به مقادیر موجود در جدول، مشاهده می‌شود که ظرفیت تعادلی حاصل از آزمایش q_e (exp) بسیار نزدیک به ظرفیت‌های تعادلی حاصل از معادله می‌باشند. همچنین ضرایب همبستگی مربوط به منحنی سینتیکی شبه درجه دو شکل (9) نزدیک به 1 می‌باشد. بنابراین سینتیک جذب سطحی یون‌های جیوه (II) بر روی نانوذرات مغناطیسی $\text{HS}-(\text{CH}_2)_3\text{-Si@SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$

زیر بیان می‌شود:

$$q = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (4)$$

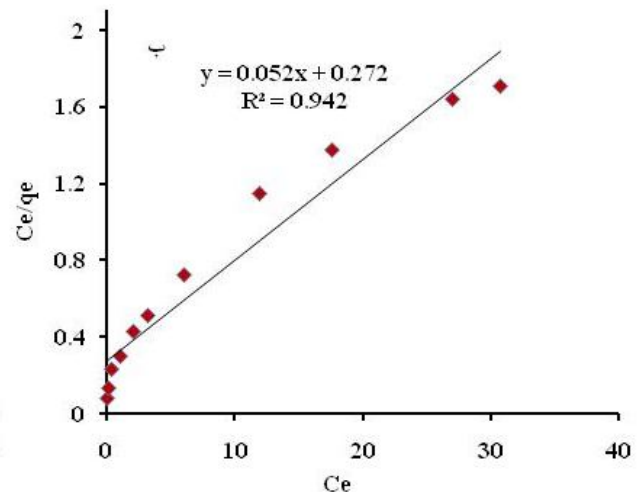
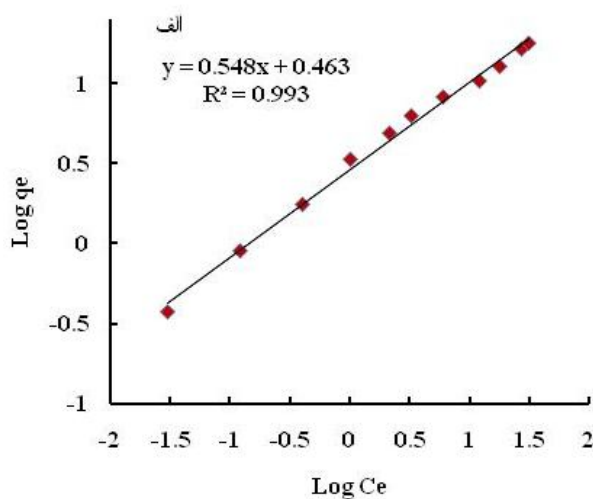
معادله بالا به فرم خطی به شکل زیر بیان می‌شود:

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

k_2 ثابت سرعت معادله درجه دوم می‌باشد. ثابت‌های معادله سینتیکی شبه درجه دوم با رسم t/q در مقابل t تعیین می‌شود. نرخ

جدول 1. پارامترهای سینتیکی به دست آمده از دو مدل سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای جذب یون های Hg^{2+} بر روی جانب $Fe_3O_4@SiO_2@-Si-(CH_2)_3-SH$

مدل سینتیک شبه مرتبه دوم				
k_2	h	q_e (cal)	R^2	q_e (exp)
0/006	8/21	20/8	0/998	20/04
مدل سینتیک شبه مرتبه اول				
k_1	q_e (cal)	R^2	q_e (exp)	
0/082	8/45	0/938	20/04	



شکل 10. منحنی همدمای فروندلیچ (الف) منحنی همدمای لاگمیر (ب).

در تمام همدمایها، q_e ($mg\ g^{-1}$) مقدار ماده جذب شده بر واحد جرم جاذب در لحظه تعادل و C_e ($mg\ l^{-1}$) غلظت تعادلی یون موجود در محلول می باشد. مقدارهای n و k_f ($mol^{1-n}\ l^n\ g^{-1}$) ثابت های فروندلیچ بوده که جزء خصوصیات سیستم می باشد. ظرفیت جذب را بیان می کند. n وابسته به شدت جذب و غلظت تعادلی Hg^{2+} باقیمانده در محلول است و برای فرایندهای جذب سطحی مطلوب مقدار n باید در دامنه 1 تا 10 باشد [33]. وقتی غلظت تعادلی یون در محلول برابر 1 باشد، k_f بر ظرفیت تعادلی جذب سطحی دلالت دارد. با رسم $log q_e$ در مقابل $log C_e$ خط راستی حاصل می شود که دارای شیب $1/n$ و عرض از مبدأ $log k_f$ می باشد. اگر $n > 10$ باشد، در این صورت همدمای جذب فروندلیچ مطلوب خواهد بود. مقادیر بالای n ، دلالت بر برهم کنش قوی بین جاذب و یون فلزات سنگین دارد. زمانی که $1/n$ مساوی یک باشد، نشان می دهد که تمامی مکان های گیرنده انرژی جذب یکسانی دارند [30].

مدل لانگمیر یکی دیگر از پرکاربردترین مدل ها برای بیان همدمای جذب فلزات سنگین می باشد. این معادله، جذب سطحی مولکول های جذب

شبه درجه دو خواهد بود.

مطالعات همدمای جذب

داده های جذب به کمک مدل های جذب همدمای لانگمیر و فروندلیچ برای توصیف تعادل بین Hg^{2+} جذب شده بر روی $HS-(CH_2)_3-Si@SiO_2-Fe_3O_4$ در فاز محلول (C_e) در دمای $25\ ^\circ C$ مورد استفاده قرار گرفت و تجزیه و تحلیل شدند.

همدمای فروندلیچ یک رابطه تجربی می باشد. این معادله یکی از معادله هایی است که بیشترین کاربرد را در میان سایر معادله ها برای توصیف تعادل جذب دارد. مدل فروندلیچ برای تشریح جذب چندلایه ای بر روی جاذب های ناهمگن کاربرد دارد و قادر به توصیف جذب مواد آلی و معدنی بر روی انواع مختلفی از جاذب ها می باشد [30]. مدل خطی این معادله به شکل زیر بیان می شود:

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6)$$

همدماهای با $n > 1$ ، جزء همدماهای نوع L طبقه‌بندی می‌شوند که بیانگر کشش بالا بین جاذب و جذب شونده و نشانگر جذب شیمیایی است [33] و [34].

بررسی دفع یون جیوه از جاذب

قابلیت دفع یکی از ویژگی‌های مهم برای جاذب می‌باشد. برای بررسی توانایی دفع یون جیوه جذب‌شده از جاذب به صورت زیر عمل شد: ابتدا 50 میلی‌لیتر از محلول جیوه 10 میلی‌گرم بر لیتر ساخته، 30 میلی‌گرم جاذب به آن اضافه و در دمای 25 درجه سانتی‌گراد و $\text{pH} = 6$ بد روی همزن با هم مخلوط شدند تا به تعادل برسد. سپس جاذب از محلول جدا و برای شستشوی یون‌های جیوه جذب نشده روی جاذب، به آرامی توسط آب دیونیزه شسته شد. سپس جاذب با شوینده‌های مختلف نظیر کلریدریک اسید 1 مولار، تیواوره 10 درصد وزنی حجمی و مخلوط کلریدریک اسید 100 میلی‌مولار و تیواوره 2 درصد وزنی حجمی شسته شد. جاذب در دمای 40 درجه سانتی‌گراد در خلا خشک گردید. سپس جاذب حاصل از مرحله قبل، به 50 میلی‌لیتر محلول 40 میلی‌گرم بر لیتر از یون جیوه در $\text{pH} = 6$ اضافه و محلول‌ها به مدت 15 دقیقه بر روی همزن با سرعت 200 rpm قرار گرفتند. بعد از رسیدن به تعادل، جاذب به وسیله آهنربا از محلول جدا و غلظت یون جیوه موجود در محلول، توسط دستگاه جذب اتمی قرائت گردید. بهترین نتیجه برای شستشو با مخلوط کلریدریک اسید 100 میلی‌مولار و تیواوره 2 درصد وزنی حجمی بدست آمد و به عنوان محلول شوینده جهت واجذب استفاده گردید.

بررسی بازیابی جاذب

قابلیت بازیابی یک جاذب در طی چرخه های جذب/دفع، یکی از عوامل مهم در بررسی توانایی جذب جاذب می‌باشد. زیرا توانایی جذب برای دفعات جذب مکرر، موجب کاهش هزینه های کلی برای جاذب می‌گردد. برای بازیابی جاذب، محلول 40 میلی‌گرم بر لیتر از جیوه (II) در شرایط بهینه در مجاورت با جاذب قرار داده شد. بعد از رسیدن به تعادل، جاذب توسط آهنربای مغناطیسی جدا و مقدار یون جیوه با روش جذب اتمی بدست آمد. جاذب بر طبق عملیات دفع بیان شده در قسمت، بازیابی شد. سپس جاذب بازیابی شده، به محلول 40 میلی‌گرم بر لیتر از یون‌های جیوه افزوده شد. این فرایند به طور پیاپی انجام گردید که مطابق شکل 12، جاذب تا 6 مرتبه قابلیت بازیابی داشت. همان‌گونه که پیداست کاهش محسوسی در ظرفیت جذب نانو ذرات مشاهده نشد (کمتر از 5%). این مشاهده بیانگر آنست که اگرچه جاذب تعداد دفعات کمی قابلیت بازیابی دارد ولی توانایی بالایی در جذب یون جیوه داشته است.

مقایسه نانوجاذب سنتزی با دیگر کارهای انجام شده برای حذف جیوه

نانوجاذب سنتزی با برخی نانوجاذب های استفاده شده برای حذف جیوه از محیط‌های آبی به کمک نانوذرات از نظر میزان استخراج، زمان استخراج و ظرفیت نانوجاذب مقایسه و نتایج در جدول 3 نشان شده‌است. همانطور که مشاهده می‌شود، کار حاضر از نظر زمان و میزان استخراج قابل مقایسه و بهتر از کارهای انجام شده می‌باشد. اگر چه از نظر ظرفیت جاذب کارهای مذکور نسبت به تحقیق حاضر برتری دارند، اما غالب آنها در زمان‌های بسیار طولانی‌تر انجام شده و یا زمان تعادل گزارش نشده

شونده را در غلظت‌های پایین بیان می‌کند [31]. این همدمای بر پایه سه فرض بنا شده است: 1- جذب تک لایه‌ای می‌باشد، 2- تمامی مکان‌های سطح یکسان بوده و یک ذره خاص را جذب می‌کنند و 3- توانایی مولکول جذب شونده بر روی مکان جذب موجود مستقل از عملکرد مکان‌های مجاور می‌باشد. حالت خطی همدمای لانگمویر به وسیله معادله زیر بیان میشود:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} C_e + \frac{1}{k_a q_{\max}} \quad (7)$$

که C_e (mg l^{-1}) و q_e (mg g^{-1}) به ترتیب غلظت تعادلی یون‌های فلزی باقیمانده در محلول و مقدار جذب شده بر روی جاذب در لحظه تعادل و q_{\max} (mg g^{-1}) بیشینه ظرفیت جذب سطحی جاذب و k_a (mg^{-1})، انرژی جذب یا ثابت تعادلی جذب سیستم می‌باشد.

یکی از ویژگی‌های همدمای لانگمویر این است که می‌توان آن را به صورت یک عامل جداسازی بدون بعد یا پارامتر تعادلی R_a تعریف کرد که با استفاده از این عامل می‌توان مطلوب یا نامطلوب بودن سیستم جذب را تعیین کرد. R_a به شکل زیر تعریف می‌شود:

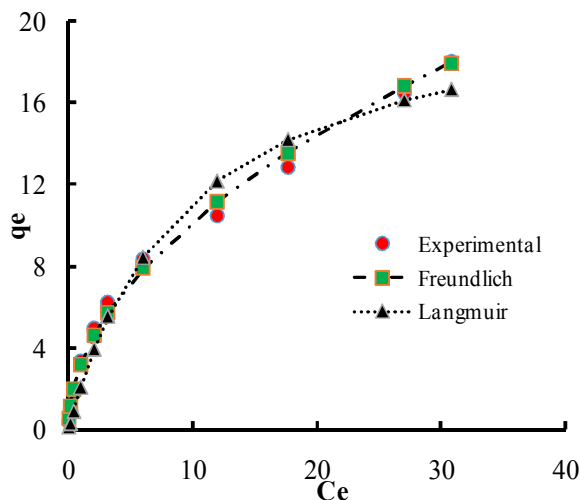
$$R_a = \frac{1}{1 + k_a C_0} \quad (8)$$

C_0 غلظت اولیه یون‌های فلزی می‌باشد [32]. در صورتی که مقدار R_a بزرگتر از 1 بدست آید، بیانگر این است که جذب سطحی در شرایط نامطلوبی رخ داده‌است. اگر $R_a = 1$ حاصل شود، نشان‌دهنده خطی بودن جذب سطحی و در صورتی که این مقدار از 1 کوچکتر و از صفر بزرگتر باشد، جذب سطحی در شرایط مطلوب رخ داده‌است. چنانچه ایم مقدار برابر صفر باشد، به این معناست که جذب سطحی صورت گرفته برگشتناپذیر است. مقدار R_a برای غلظت‌های مختلف کمتر از 1 بدست آمد که نشان دهنده انجام جذب در شرایط مطلوبی است. بر اساس معادله لانگمویر، مقادیر k_a و q_{\max} به ترتیب برابر 0/226 و 19/51 محاسبه شد (شکل 10 ب). ثابت‌های مدل‌های همدما در جدول 2 آمده است.

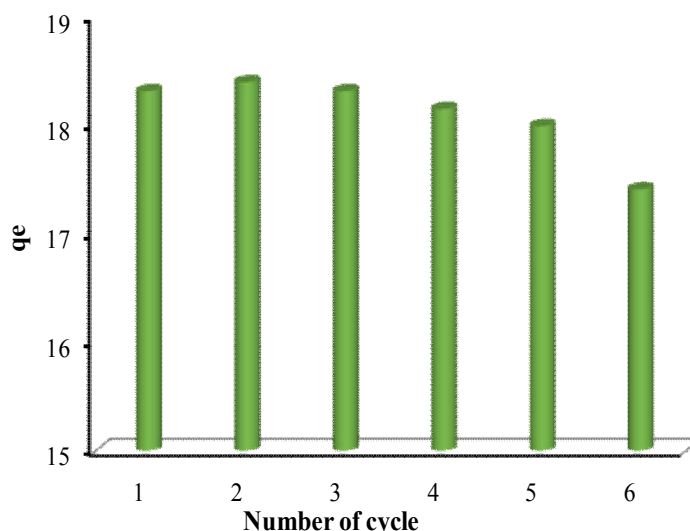
برای تعیین همدمای بهینه جذب، از نرم افزار اکسل و روش تحلیل همبستگی غیرخطی استفاده شد. بدین منظور، مدل‌های همدما لانگمویر و فروندلیچ با ضریب اعتماد 95 درصد بر نتایج حاصل از آزمایش‌های جذب تعادلی برآزش داده شدند که نتایج آن در شکل 11 بیان شده است.

مدل فروندلیچ به دلیل داشتن R^2 بیشتر و RMSE کوچکتر در مقایسه با مدل لانگمویر، با داده‌ها همخوانی بیشتری داشت که بیانگر ناهمگنی سطح نانوذرات مغناطیسی اصلاح‌شده است. مدل فروندلیچ سطوح جذب و نحوه توزیع محل‌های تبادل‌ی فعال و انرژی آنها را توصیف می‌کند. این معادله نقطه‌ای را برای اشباع شدن ماده جاذب پیش‌بینی نمی‌کند و پوشش سطحی نامحدودی که از نظر ریاضی محاسبه می‌شود، نمایانگر جذب چندلایه‌ای بر روی سطوح تبادل‌ی است.

بر طبق مقادیر R^2 به دست آمده در جدول 2، مشاهده می‌شود که مدل فروندلیچ بهتر از مدل لانگمویر با داده‌های تعادلی تطابق دارد ($R^2 = 0/994$ نسبت به $R^2 = 0/931$). بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که یون‌های جیوه به طور چند لایه در سطح جاذب جذب شده است [30]. مقدار n معادله فروندلیچ بزرگتر از یک است که نشان‌دهنده جذب شیمیایی است.



شکل 11. برازش مدل‌های همدمای فروندلیچ و لانگمویر بر روی داده‌های آزمایشگاهی جذب جیوه بر روی جاذب $\text{HS}-(\text{CH}_2)_3\text{-Si@SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$.



شکل 12. بررسی قابلیت بازیابی نانوجاذب در جذب جیوه.

آزمایش قرار گرفت و بازده بازیابی در پایان چرخه ششم جذب و واجذب، بالای 95 درصد بدست آمد. نتیجه کلی این پژوهش، بیانگر آن است که نانو ذرات سنتزی عامل‌دار شده برای حذف جیوه از محلول‌های آبی به عنوان جاذبی اقتصادی و قابل بازیافت، بسیار مناسب و کارآمد هستند و به دلیل جداسازی آسان نانو ذرات از محلول آبی توسط آهنربا، قابلیت استفاده در صنایع را دارد.

سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله از دانشگاه رازی کرمانشاه به خاطر حمایت از این کار پژوهشی سپاسگزار هستند و همچنین از آقای دکتر ایراندوست به دلیل کمک و راهنمایی در این کار قدردانی می‌کنند.

است. علاوه بر رمان و میزان استخراج خیلی خوب، توانایی بازیابی جاذب حاضر تا پنج مرتبه متوالی بدون کاهش قابل توجه در توانایی استخراج از نقاط مثبت نانوجاذب است که در مورد کارهای مذکور چنین مزیتی ذکر نگردیده است.

نتیجه‌گیری

نتایج به دست آمده از این پژوهش حاکی از آن است که نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده در pH برابر 6 و در مدت زمان کوتاهی، جیوه را به طور مؤثری از آب حذف می‌نماید. همچنین با افزایش غلظت جیوه در محلول و کاهش میزان جاذب، درصد حذف جیوه کاهش می‌یابد. همچنین همدمای فروندلیچ نسبت به همدمای لانگمویر تطابق بهتری را با داده‌های آزمایشگاهی نشان داد. در نهایت، قابلیت استفاده مجدد نانوذرات مورد

جدول 3. مقایسه نانوجاذب سنتزی با دیگر مواد نانوجاذب استفاده شده برای حذف جیوه

جاذب	میزان استخراج (%)	زمان استخراج (دقیقه)	ظرفیت جاذب (میلی‌گرم بر گرم)	دفعات بازیابی جاذب	منبع
SBA-15-Trithiane	80	15	-	-	[35]
Fe ₃ O ₄ -Thiourea	-	720	385/3	-	[36]
Ammonium-Magnetic Mesoporous Silica	-	10	20/5	-	[37]
Chitosan Coated Magnetic Nanoparticles	85	-	91	-	[38]
Magnetic graphene oxide	95	180	118/55	-	[39]
HS-(CH ₂) ₃ -Si@SiO ₂ -Fe ₃ O ₄	100	15	20/04	5	تحقیق حاضر

مراجع

- Vosoughi, S. Esmaili, R. Heydari, M.J. Mohammadi, R. Rashidi, *Int. J. Chem. React. Eng.* 16 (2018) 64.
- 13) Y.O. Khaniabadi, R. Heydari, H. Nourmoradi, H. Basiri, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 68 (2016) 90.
 - 14) F. Fu, Q. Wang, *J Environ. Manag.* 92 (2011) 407.
 - 15) J.L. Aguirre, E. Pongrácz, P. Perämäki, R.L. Keiski, *J. Hazard. Mater.* 180 (2010) 524.
 - 16) F. Gode, E. Pehlivan, *J. Hazard. Mater.* 136 (2006) 330.
 - 17) M. Mohsen-Nia, P. Montazeri, H. Modarress, *Desalination* 276 (2007) 217.
 - 18) T. Shojaeimehr, F. Rahimpour, M.A. Khadivi, M. Sadeghi, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 870.
 - 19) S.R. Kanel, B. Manning, L. Charlet, H. Choi, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 1291.
 - 20) A.R. Zarei, R.S. Zafarghandi, *J. Brazil. Chem. Soc.* 26 (2015) 741.
 - 21) Y.H. Deng, D.W. Qi, C.H. Deng, X.M. Zhang, D.Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 28.
 - 22) M. Irandoust, M. Haghghi, *RSC Adv.* 6 (2016) 49798.
 - 23) F. Gao, B.-F. Pan, W.-M. Zheng, L.-M. Ao, H.-C. Gu, *J. Magn. Mater.* 293 (2005) 48.
 - 24) N.H. Khadary, A.G. Howard, *Analyst* 136 (2011) 3004.
 - 25) X. Liang, Y. Xu, G. Sun, L. Wang, Y. Sun, X. Qin, *A: Phys. Eng. Aspects* 349 (2009) 61.
 - 26) A. Rezvani-Boroujeni, M. Javanbakht, M. Karimi, B. Akbari-Adergani, *J. Text. Polym.* 5 (2017) 37.
 - 1) F. Rahimpour, T. Shojaeimehra, M. Sadeghi, *Sep. Sci. Technol.* 52 (2017) 596.
 - 2) M. Sadeghi, Z. Nematifar, M. Irandoust, N. Fattahi, P. Hamzei, A. Barati, M. Ramezani, M. Shamsipur, *RSC Adv.* 5 (2015) 100511.
 - 3) M. Shamsipur, M. Sadeghi, M.H. Beyzavi, Hashem Sharghi, *Mater. Sci. Eng. C* 48 (2015) 424.
 - 4) O. Tavakoli, V. Goodarzi, M.R. Saeb, N.M. Mahmoodi, R. Borja, *J. Hazard. Mater.* 334 (2017) 256.
 - 5) M. Sadeghi, M. Irandoust, F. Khorshidi, M. Feyzi, F. Jafari, T. Shojaeimehr, M. Shamsipur, *J. Iran. Chem. Soc.* 13 (2016) 1175.
 - 6) M. Safari, Y. Yamini, M.Y. Masoomi, A. Morsali, A. Mani-Varnosfaderani, *Microchim. Acta* 184 (2017) 1555.
 - 7) A.A. Alqadami, M. Naushad, M.A. Abdalla, T. Ahmad, Z.A. AlOthman, S.M. Alsehri, A.A. Ghfar, *J. Clean. Prod.* 156 (2017) 426.
 - 8) C. Shan, Z. Ma, M. Tong, J. Ni, *Water Res.* 69 (2015) 252.
 - 9) L. Cui, Y. Wang, L. Gao, L. Hu, L. Yan, Q. Wei, B. Du, *Chem. Eng. J.* 281 (2015) 1.
 - 10) X. Guo, B. Du, Q. Wei, J. Yang, L. Hu, L. Yan, W. Xu, *J. Hazard. Mater.* 278 (2014) 211.
 - 11) S. Nasirimoghaddam, S. Zeinali, S. Sabbaghi, *J. Ind. Eng. Chem.* 27 (2015) 79.
 - 12) H. Biglari, S. Rodríguez Couto, Y.O. Khaniabadi, H. Nourmoradi, M. Khoshgoftar, A. Amrane, M.



- 35) M. Esmaeili Bidhendi, G.R. Nabi Bidhendi, N. Mehrdadi, H. Rashedi, *J. Environ. Health Sci. Eng.* 12 (2014) 100.
- 36) J. Zhou, Y. Liu, X. Zhou, J. Ren, C. Zhong, *J. Colloid Interface Sci.* 507 (2017) 107.
- 37) J. Shui, L. Ua, X. Zhong, *Mater. Chem.* 21 (2011) 6981.
- 38) S. Nasiri-Moghaddam, S. Zeinali, S. Sabbaghi, *J. Indust. Eng. Chem.* 27 (2015) 79.
- 39) L. Cui, X. Guo, Q. Wei, Y. Wang, L. Gao, L. Yan, T. Yan, B. Du, *J. Colloid Interface Sci.* 439 (2015) 112.
- 27) Y.-S. Ho, *Scientometrics* 59 (2004) 171.
- 28) Q. Hui, L. Lu, P. Bing, Z. Qing, Z. Wei, Z. Quan, *J. Zhejiang Univ. Sci. A* 10 (2009) 716.
- 29) Y.S. Ho, G. McKay, *Process Biochem.* 34 (1999) 451.
- 30) H.M.F. Freundlich, *J. Phys. Chem.* 57 (1906) 385.
- 31) I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* 38 (1916) 2221.
- 32) K.R. Hall, L.C. Eagleton, A. Acrivos, T. Vermeulen, *Ind. Eng. Chem. Fund.* 5 (1966) 212.
- 33) A. DelleSite, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 30 (2001) 187.
- 34) J.-Q. Jiang, C. Cooper, S. Ouki, *Chemosphere* 47 (2002) 711.