

## بررسی کارایی حذف جیوه با استفاده از نانوذرات هیبریدی $TiO_2/SiO_2$ از محیط های آبی

نویسندگان: محمد ملکوتیان<sup>۱</sup>، لاله راننده کلانکس<sup>۲</sup>، مهشید لولوئی<sup>۳</sup>

۱. نویسنده مسئول: استاد مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط و گروه بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان

تلفن تماس: ۰۳۴۱۳۲۰۵۰۷۴ Email: m.malakootian@yahoo.com

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط گروه بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان

۳. مربی، عضو مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط و گروه بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان

### چکیده

**مقدمه:** جیوه یک ترکیب سمی است. تجمع بیولوژیکی جیوه بخصوص در آبزیان مشکلات بهداشتی زیادی بوجود آورده است. روش های مختلفی جهت حذف فلزات سنگین از پساب های صنعتی بکار رفته است. جذب سطحی یکی از روش های فیزیکی شیمیایی است که بعلاوه بازدهی بالا، سادگی و در دسترس بودن انواع مختلف آنها روشی پرکاربرد است. این تحقیق با هدف کارایی نانوذرات هیبریدی  $TiO_2/SiO_2$  در حذف جیوه از فاضلاب صنعتی انجام گرفت.

**روش بررسی:** مطالعه -تجربی است که در فاصله زمانی مهر لغایت اسفند ۱۳۹۱ انجام گرفت تحقیق هم زمان بر روی نمونه سنتتیک و نمونه واقعی فاضلاب رنگ سازی انجام شد. پس از تعیین کیفیت شیمیایی فاضلاب خام، محلول سنتتیک تهیه و اثر pH (۳،۵،۷،۹)، مقدار جاذب (۱ و ۰/۷۵، ۰/۵، ۰/۲۵) گرم بر لیتر، زمان های تماس (۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ دقیقه) و غلظت های مختلف جیوه (۲۰، ۳۰، ۵۰، ۷۰ و ۹۰ میلی گرم بر لیتر) بر روی میزان حذف بررسی و شرایط بهینه هر یک از پارامترها تعیین گردید. به منظور درک بهتر فرایند جذب، سنتتیک جذب و ایزوترم های تعادلی بررسی شد. برای تجزیه تحلیل داده ها از نرم افزار SPSS نسخه ۱۶ و آزمون رگرسیون، ضریب پیرسون و درجه معنی داری استفاده شد.

**یافته ها:** بیشترین راندمان حذف جیوه در  $pH=5$  مقدار جاذب ۰/۵ گرم بر لیتر و زمان ماند ۳۰ دقیقه برای محلولهای سنتتیک و واقعی به ترتیب ۰/۹۹/۸۶٪ و ۰/۹۵/۵۶٪ بدست آمد و غلظت جیوه ۵۰ میلی گرم بر لیتر بالاترین درصد حذف ۰/۹۹/۸۶٪ را نتیجه داد. نتایج نشان داد، جذب جیوه از ایزوترم فروندلیچ با ضریب همبستگی ( $R^2=0/56$ ) و سنتتیک واکنش نوع اول با ضریب همبستگی ( $R^2=0/63$ ) پیروی می کند.

**نتیجه گیری:** با توجه به درصد بالای حذف جیوه در شرایط بهینه توسط نانوذره هیبریدی و مقایسه آن با روش های دیگر می توان روش مذکور را بعنوان یکی از روش های کارآمد برای حذف جیوه مطرح نمود.

**واژه های کلیدی:** فلز سنگین، جیوه، جذب، حذف، نانوذره هیبریدی

## طلوع بهداشت

دو ماهنامه علمی پژوهشی

دانشکده بهداشت یزد

سال سیزدهم

شماره: سوم

مرداد و شهریور ۱۳۹۳

شماره مسلسل: ۴۵

تاریخ وصول: ۱۳۹۲/۷/۴

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۱۰/۱۴



## مقدمه

آلودگی آبها به فلزات سنگین مشکل جدی محیطی و جهانی است. در میان این فلزات آلاینده، نگرانی جیوه توجه زیادی را به خود جلب کرده است. جیوه یکی از عناصر بسیار خطرناک است که با اتصال به گروه سولفیدریل موجود در پروتئین ها و آنزیم ها آنها را از فعالیت حیاتی خود باز می دارد و موجب بیماری مزمن یا مرگ می شود (۱). جیوه و ترکیبات آن در صنایع شیمیایی، پتروشیمی، داروسازی و رنگسازی مورد استفاده قرار می گیرد. بنابراین حذف آنها در آب و فاضلاب های صنعتی حائز اهمیت می باشد. در غیر این صورت پس از تخلیه به محیط وارد رسوبات شده توسط موجودات آبی به صورت سمی ترین نوع آن یعنی متیل مرکوری جذب می شود و از طریق زنجیره غذایی ترازد بیولوژیکی می یابد و در نهایت حیات و سلامت مصرف کنندگان نهایی را به خطر می اندازد (۲،۳). روش های مختلفی برای حذف جیوه وجود دارد که شامل ترسیب شیمیایی، اسمز معکوس تعویض یون و جذب سطحی می باشد. فرایند جذب، پتانسیل بالایی روی حذف جیوه و در غلظت های پایین از فاضلاب های تصفیه شده دارا می باشد (۴-۷). عناصر طبیعی معدنی ظرفیت جذب بالایی برای حذف یون های فلزات سنگین دارند (۸). نانو ذره سیلیکا به عنوان یکی از مهمترین ذرات معدنی طبیعی است که بدلیل غیر سمی بودن، سطح ویژه و تخلخل بالا مورد استفاده قرار می گیرد. این ماده بدلیل داشتن گروههای هیدروکسیل سطحی و قطبیت زیاد بر همکنش مناسبی با محیط های آبی دارد (۹). بدین جهت سطح این ذرات برای بهبود برهم

کنش اصلاح می گردد. اصلاح سطحی باعث کاهش انرژی سطحی ذرات و ایجاد خاصیت آبگریزی در آن می شود (۱۱، ۱۰). تیتانیوم به دلیل خنثی بودن، دانسیته بالا و غیر سمی بودن به عنوان یک فتوکاتالیست مطلوب برای تصفیه آب و فاضلاب بکار گرفته شده است. نانو هیبریدهای سیلیس و اکسید تیتانیوم خصوصیات سطحی متفاوتی را به وجود می آورند که سبب افزایش توانایی جذب سطحی می گردد (۱۱). وقتی که سطح نانوذرات اصلاح میشود جذب نسبت به حالت قبل سریع تر انجام می شود. از روشهای مختلفی برای اصلاح سطحی استفاده شده است و از نتایج اصلاحات سطحی چنین برمی آید که اصلاح سطح با نانوذرات خاصیت الکترواستاتیکی ذرات را بهبود می دهد. از آنجایی که ویژگی های مواد بستگی زیادی به شکل، اندازه و بعد سه پارامتر مهم هندسی نانو ذرات موجود در آن ها دارد، سبب شده تا از ترکیب سه تایی  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  استفاده های زیادی شود (۱۲). نانو ذرات  $\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2$  در کنار هم دیواره های دو لایه توخالی به وجود آورده و اطراف ماده حذفی انتخابی را احاطه کرده و در نتیجه به حذف بهتر ماده مورد نظر کمک می کنند. استفاده از  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  در حذف بسیاری از آلاینده های محیطی کارایی بالایی را نشان داده است. طی مطالعه ای که در سال ۲۰۱۰ توسط جیرجینوا و دانیال در پرتغال انجام گرفت مشخص گردید که نانو ذرات سیلیکای پوشیده شده با مگنتیت بر روی حذف فلزات سنگین (جیوه) موثر بوده است (۱۳). همچنین استفاده از نانو تیوب های کربن، نانوذرات غیر آلی، زئولیت ها، پلیمرها، برای حذف فلزات سنگین در رنج



جاذب بدست آمد. بعد از انجام هر مرحله از آزمایش با استفاده از فیلترهای ۰/۴۵ میکرومتر اقدام به جداسازی نانوذرات هیبریدی گردید. غلظت جیوه باقیمانده در محلول جداسازی شده توسط دستگاه اسپکتروفتومتری جذب اتمی شعله ای (مدل ۶۷۰- Shimadzu/AA) ( Metrohm-797VA) پلاروگراف متروم ( Computrace) تعیین گردید به منظور اطمینان از نتایج کلیه آزمایشات سه بار تکرار گردیدند. کلیه آزمایشات فوق تحت شرایط یکسان بر روی نمونه فاضلاب رنگسازی پس از رقیق سازی (۱۰<sup>-۶</sup>) نیز انجام گرفت. در انتها درصد حذف جیوه و ایزوترم های جذب به ترتیب با استفاده از معادلات (۱) محاسبه شد.

$$(۱) R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100$$

$C_0$  و  $C_t$  غلظت اولیه جیوه در محلول و غلظت جیوه بعد از انجام آزمایش می باشند.

کلیه نمونه برداری و آزمایشات براساس روشهای مندرج در کتاب استاندارد متد چاپ بیستم انجام گردید (۱۶). بدوا کیفیت شیمیائی فاضلاب خام کارخانه رنگ بینالود کرمان از نظر میزان فلزات سنگین و pH اندازه گیری شد.

سل مورد استفاده با مخلوط کردن نسبت مولی ۱/۳  $TiO_2 / SiO_2$  باخلوص ۹۹٪ شرکت آلد ریچ و (۲۰٪) w آماده شد. برای تهیه نانوذرات هیبریدی از فرآیند پایین به بالا سل-ژل استفاده شد که به طور کلی شامل مراحل زیر است: محلول آغازین که شامل ماده اولیه و حلال است، به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق همزده

pH وسیع راندمان حذف بالایی را نشان داده است (۱۴،۱۵). در تحقیق حاضر کارایی نانو ذرات هیبریدی  $TiO_2/SiO_2$  در جذب جیوه از فاضلاب مورد بررسی قرار گرفته است.

### روش بررسی

تحقیق تجربی است که بر روی نمونه سینتیک و فاضلاب واقعی صنایع رنگ سازی در بازه زمانی مهر لغایت اسفند ۱۳۹۱ در مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان انجام گرفت. ذرات  $SiO_2$  در اندازه ۱۰ nm، سطح ویژه ۶۰۰ متر مربع در گرم و درجه خلوص ۹۹٪ و همچنین  $TiO_2$  در اندازه ۲۰ nm، سطح ویژه ۴۰ متر مربع در گرم و درجه خلوص ۹۹٪ و نمک جیوه کلرید از شرکت الد ریچ تهیه گردید. نمونه واقعی فاضلاب از حوضچه متعادل سازی فاضلاب کارخانه رنگ سازی بینالود در شهر کرمان برداشت و تحت شرایط استاندارد به آزمایشگاه منتقل شد. آزمایشات در زمان تماس، pH، غلظت نانوذره و غلظت های متفاوت جیوه برای بدست آوردن شرایط بهینه انجام گرفت. ابتدا محلول یک گرم در لیتر نمک های جیوه کلرید تهیه شد. ۲۰ میلی لیتر از محلول ۱ مولار اسید نیتریک برای جلوگیری از ترسیب فلزات سنگین به محلول مذکور اضافه شد. سپس رقت های مختلف جیوه از این محلول بدست آمد. آزمایشات بصورت ناپیوسته و با تغییر فاکتورهای pH در مقادیر ۳، ۷، ۹ و ۱۲، ۱۵، ۱۸، ۲۰، ۲۵، ۳۰ دقیقه، نانو ذرات با دوزهای ۱، ۵، ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰ گرم در لیتر، غلظتهای اولیه جیوه ۷۰، ۹۰، ۱۵۰، ۳۰ و ۲۰ میلی گرم در لیتر و سرعت همزن ۲۵۰ دور در دقیقه انجام گرفتند. سپس pH، زمان و غلظت بهینه



با یکسان بودن سایر شرایط انجام شد و بعد از عبور از صافی  $0.45\mu m$  میزان جذب بادستگاه خوانده شد. درغلظت های اولیه جیوه (۳۰، ۷۰، ۹۰، ۵۰، ۷۰) میلی گرم بر لیتر کارایی حذف در شرایط بهینه تعیین شده: pH برابر ۵ زمان ماند ۳۰ دقیقه و غلظت جذب ۰/۵ گرم بر لیتر) بررسی گردید. آزمونهای لازم برای بررسی ایزوترم جذب با انتخاب شرایط پایه  $20 \pm 2$  درجه سانتیگراد pH برابر ۵ و زمان ۳۰ دقیقه مقدار اولیه جیوه ۵۰ میلی گرم بر لیتر، با استفاده از غلظت های مختلف جذب (۱، ۷۵، ۰/۵، ۰/۲۵) گرم بر لیتر انجام شد. مطالعات تعادلی در یک ارلن مایر به حجم ۱۰۰۰ سی سی ۵۰ میلیگرم در لیتر غلظت اولیه جیوه و مقدار جذب ۰/۵ گرم بر لیتر و pH برابر ۵ در زمان های (۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰) دقیقه انجام گرفت. سپس نمونه ها جداسازی و آنالیز شد و ظرفیت جذب با استفاده از معادله ۲ تعیین گردید.

$$Q_t = \frac{(C_i - C_t)}{M} \quad (2)$$

$Q_t$  مقدار فلز جذب شده در واحد جرم جذب،  $C_i$  عبارتست از غلظت اولیه فلز،  $C_t$  غلظت ثانویه فلز در زمان  $t$ ،  $V$  عبارتست از حجم محلول و  $M$  جرم جذب. دومدل ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ، با استفاده از معادلات برای بررسی نتایج تجربی مدل شده است.

#### یافته ها

میانگین کیفیت شیمیائی فاضلاب خام کارخانه رنگ بینالود کرمان در جدول ۱- خلاصه شده است. این میانگین

سپس کمپلکس ساز و پلیمرساز (اسید سیتریک - اتیل گلیکول) برای تهیه سل اولیه به آن اضافه شد. در مرحله بعد محلول در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳ ساعت در حمام روغن (به منظور گرمادهی غیر مستقیم و یکنواخت) برای سل شفاف و همگن رفلاکس شد. بعد از عمل رفلاکس و حصول سل نهایی، فرآیند ژل شدن به مدت ۲۴ ساعت برای تشکیل هیبرید انجام گرفت. ژل بدست آمده، خشک شده و در دما ۱۲۰ درجه به مدت ۱/۵ ساعت در کوره پخت شد. سپس ژل خشک شده رادر دمای ۵۵۰ درجه سانتیگراد کلسینه گردید تا نانو پودر نهایی به دست آید (۱۷، ۱۸). برای بررسی خصوصیات سطحی و مرفولوژی جذب بدست آمده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM مدل LEO912-AB ساخت شرکت LEO قدرت بزرگنمایی ۸۰ الی ۵۰۰۰۰۰۰ برابر استفاده گردید.

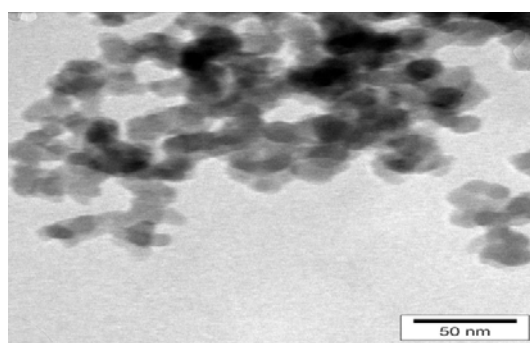
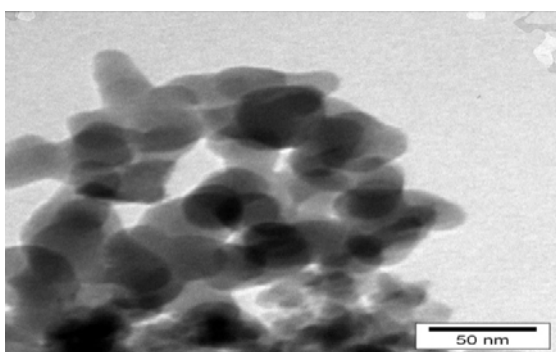
یک لیتر از نمونه آب مقطر حاوی ۰/۲۵ گرم در لیتر از جذب هیبریدی در چهار pH متفاوت ۳، ۵، ۷، ۹ با استفاده از محلولهای  $NaNO_3$  و  $HCl$  ۰/۱ نرمال تهیه شد. نمونه های تهیه شده با یکسان بودن سایر شرایط مانند: دمای محیط ( $20 \pm 2$  درجه سانتیگراد) و غلظت اولیه جیوه (۵۰ میلی گرم در لیتر) به مدت ۲ ساعت در همزن مغناطیسی با دور ۲۵۰۰ دور در دقیقه قرار داده شد. هر ۳۰ دقیقه یکبار نمونه برداشته و پس از عبور از صافی های  $0.45\mu m$  خوانده شد و میزان جیوه باقیمانده محاسبه گردید

مقادیر مختلف (۱، ۷۵، ۰/۵، ۰/۲۵) گرم جذب به ۱ لیتر از آب مقطر که در pH و زمان بهینه تنظیم شده، اضافه شد. آزمایشات

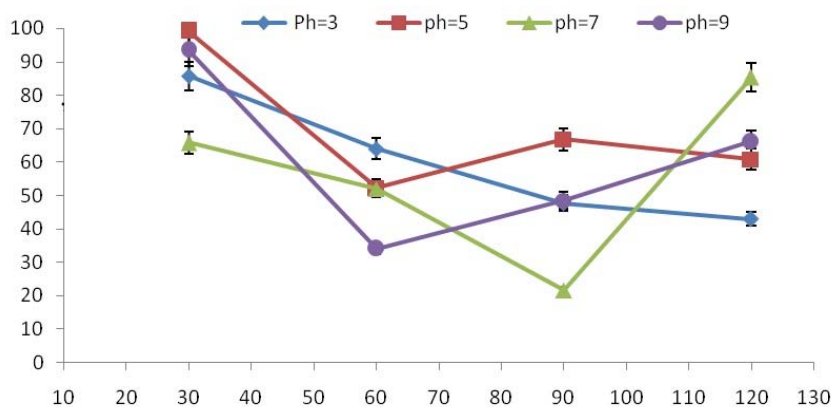


می شود. همچنین مطالعات نشان داده که مخلوط تیتانیا-سیلیکا در نسبت های مولی متناسب پایداری مضاعف پیدا می کنند. نانوذرات سیلیکا با ساختار لانه زنبوری بر روی ساختار یکنواخت تیتانیا هیبرید شده و باعث جذب بیشتر می شوند. دلیل این امر این است که نانوذرات سیلیکا ذرات تیتانیا را مجبور به انتقال به فاز آنا تاز نموده در نتیجه سطح آن افزایش یافته و به جذب بهتر آن کمک می کنند (۱۷،۱۸).

حاصل برداشت جمعاً شش نمونه می باشد که در میانه هر ماه از حوضچه متعادل کننده فاضلاب کارخانه برداشت شده است. باتوجه به شکل ۱، عکس گرفته شده توسط دستگاه TEM قطر متوسط نانوذرات تولید شده در محدوده ۵۰ نانومتر را نشان داد. نتایج نشان داد که اضافه کردن ذرات  $\text{SiO}_2$  باعث افزایش پایداری گرمایی ذرات  $\text{TiO}_2$  می شود. نانوذرات  $\text{SiO}_2$  بطور موثری در درون ذرات  $\text{TiO}_2$  رشد کرده و باعث پایداری هیدروسلی  $\text{TiO}_2$



شکل ۱: عکس TEM نانوذرات هیبریدی  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$



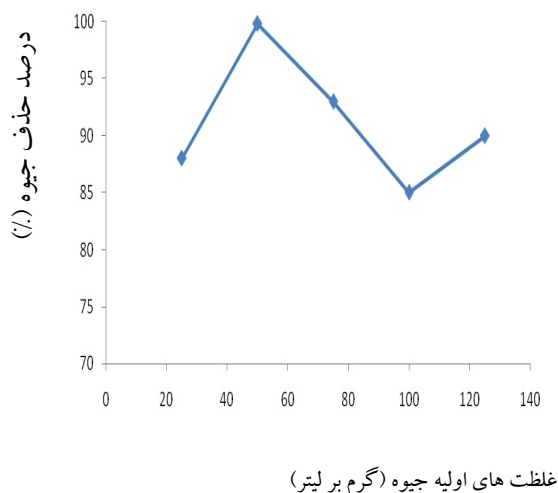
نمودار ۱: راندمان حذف جیوه حاصل از سه مرتبه آزمایش در pH های مختلف، زمان های تماس مختلف و مقدار ۰/۵ گرم بر لیتر جاذب



طبق نمودار ۳ یافته های ناشی از این تحقیق نشان داد که مقدار جیوه جذب شده در واحد وزن نانو ذره هیبریدی در غلظت های اولیه مختلف جیوه ۵۰ میلی گرم بر لیتر بالاترین راندمان حذف را نشان می دهد.

نتایج حاصل از بررسی ایزوترم های جذب در شرایط بهینه نشان داد که فرایند جذب جیوه بر روی نانو ذرات هیبریدی  $TiO_2/SiO_2$  از مدل لانگمیر تبعیت می کند.

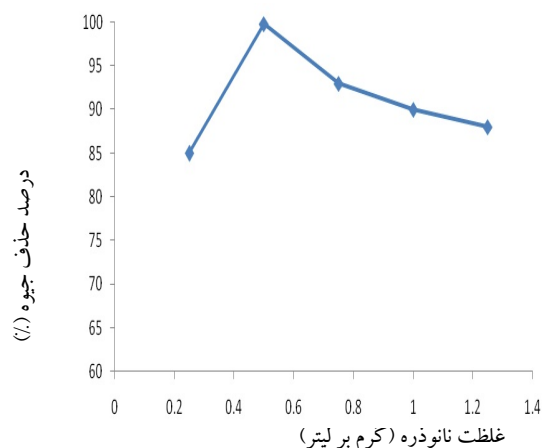
طبق نتایج حاصل از آزمایشات سنتیک نشان داد که فرایند جذب جیوه بر روی نانوذرات هیبریدی از درجه واکنش اول با ضریب همبستگی (۰/۶۳۳۵) تبعیت می کند.



نمودار ۳: اثر غلظت های اولیه مختلف جیوه در pH برابر ۵ مختلف، زمان تماس ۳۰ دقیقه و غلظت ۰/۵ گرم بر لیتر جاذب

با توجه به نمودار ۱ حذف جیوه در pH برابر ۵ و زمان ۳۰ دقیقه با راندمان ۹۹/۲۶ درصد از بالاترین و در pH برابر ۷ و زمان ۹۰ دقیقه از کمترین راندمان حذف برخوردار می باشد. در حالی که بالاترین راندمان حذف در نمونه واقعی در این مرحله از آزمایش ۹۵/۵۷٪ مشاهده گردید. از نتایج آزمایش چنین بر می آید که با افزایش زمان تماس، جذب کاهش یافته و در زمان تماس های تحت بررسی PH برابر ۷ از کمترین راندمان حذف برخوردار می باشد.

همان گونه که در نمودار ۲ نشان داده میشود مقدار جاذب ۰/۵ گرم در لیتر بالاترین راندمان حذف جیوه را نتیجه داد. که با ۹۹/۸٪ از بالاترین راندمان حذف و در ۰/۲۵ گرم در لیتر با ۸۸٪ از کمترین راندمان حذف برخوردار می باشد. با اعمال شرایط بهینه تعیین شده بر روی نمونه واقعی راندمان حذف ۹۶/۴٪ تعیین گردید.



نمودار ۲: راندمان حذف جیوه در pH برابر ۵، زمان تماس ۳۰ دقیقه و غلظت های مختلف جاذب

**بحث و نتیجه گیری**

نتایج حاصل از تجزیه تحلیل آماری نشان داد که بین pH و راندمان حذف با ضریب همبستگی ( $r = -0/92$ ) رابطه معکوس و قوی وجود داشته و همچنین رابطه بین زمان تماس و راندمان حذف با ضریب همبستگی ( $r = -0/267$ ) رابطه معکوس وضعیفی می باشد یعنی با افزایش زمان تماس درصد حذف کاهش می یابد. که با نتایج حاصل از مطالعه ای که در سال ۲۰۰۱ در امریکا از جذب کربن فعال برای حذف جیوه استفاده شد مطابقت دارد (۱۹). همچنین نتایج پژوهشی که در سال ۲۰۱۳ در ایران انجام گرفت و از پوست بادام برای حذف جیوه استفاده شد نیز pH برابر ۵ بالاترین راندمان حذف را نشان داد که با نتایج این مطالعه مطابقت دارد (۲۰). اگرچه انواع ترکیبات جیوه در غلظت های پایین تر وجود دارند اما نوع ترکیب غالب جیوه در pH بیش از ۴  $Hg(OH)_2$  می باشد (۵). کاهش در میزان جذب pH های بالاتر بدلیل عدم ترکیب مناسب مابین گروه های سیلانول موجود در سطح جاذب و هیدروکسید موجود در ترکیب جیوه می باشد. این در حالی است که در pH های اسیدی نانوذره هیبریدی راندمان بالاتری برای جذب راندمان می دهد. در pH های اسیدی جیوه به صورت  $Hg^{+2}$  و یا ترکیب با هیدروژن وجود دارد که این خاصیت باعث می شود این عنصر در تشکیل ترکیب با نانو ذرات در pH اسیدی کارآمد باشد. افزایش در میزان جذب جیوه در pH های اسیدی بدلیل ننگه داشتن ترکیب هیدروکسید جیوه در فضای نانوذرات هیبریدی است که بدلیل جذب شیمیایی با گروههای عامل در سطح نانوذرات و تشکیل

کمپلکس های سطحی می باشد. نتایج مشابهی توسط شین و بی در سال ۲۰۰۹ در چین در حذف فلزات سنگین توسط زغال فعال گزارش شده است (۲۱).

نتایج بررسی نشان داد که جذب جیوه توسط نانوذرات هیبریدی به طور قابل توجهی سریع است و بیشترین راندمان حذف در ۳ دقیقه اول اتفاق می افتد. سینتیک جذب وابستگی بالایی به سطح جذب دارد در دقایق اولیه بالاترین سطوح آزاد در دسترس جاذب وجود دارد. که با نتایج بدست آمده در این تحقیق مطابقت دارد (۲۲). در مطالعه ای که توسط محمود و یاکوت در سال ۲۰۱۱ در مصر از نانو ذرات سیلیکا به همراه اسپرژیلوس غیر فعال شده برای حذف فلزات سنگین استفاده گردید، نشان داد که زمان جذب به ظرفیت جاذب و زمان تعادل، بستگی دارد. و بیشترین جذب در آزمایشات جذب در ۳۰ دقیقه اول اتفاق می افتد (۲۳). در صورت استفاده از اصلاح کننده جذب نیاز به زمان بیشتری نسبت به حالت عادی برای کامل شدن جذب بر روی خلل فرج سطح سیلیکا خواهد بود (۲۴). شیرینی و کناوی در سال ۲۰۰۲ سیلیکای اصلاح شده با ان پروپیل سالیسیل الیدیمین برای حذف فلزات سنگین انجام گرفت زمان بهینه برای حذف ۳۰ دقیقه بدست آمد که با نتایج این مطالعه همخوانی دارد (۲۵). پژوهشی که ساری و توزین در سال ۲۰۰۸ برای حذف جیوه از جاذب طبیعی خزه استفاده نمودند در pH برابر ۵ و زمان ۶۰ دقیقه بالاترین راندمان حذف را نشان داد که نتایج و زمان مورد نیاز در پژوهش حاضر در مقایسه با آن مقرون به صرفه تر و بهتر می باشد. الرمالی و همکارانش ۲۰۰۸ مدت زمان یک ساعت را



سال ۲۰۰۵ توسط تاکاشی مورکاچی و یانو در ژاپن از فلزات اصلاح شده با نانوذرات سیلیکا برای حذف اسید هیومیک استفاده کردند، مطابقت دارد (۳۳).

یافته های ناشی از این تحقیق نشان داد که مقدار جیوه جذب شده در واحد وزن نانو ذره هیبریدی با افزایش غلظت اولیه کاهش می یابد. نتایج حاصل از تجزیه تحلیل آماری نشان داد که با ضریب همبستگی ( $r = -0.795$ ) بین غلظت اولیه جیوه و راندمان حذف رابطه مستقیم وجود دارد. در غلظت های پایین مقدار یون جذب شده به طور مستقیم به غلظت یون فلزی در محلول بستگی دارد (۳۴، ۳۵). در مطالعه ای در سال ۲۰۰۵ توسط زانک و انریاجو که بر روی حذف جیوه توسط کربن حاصل از لجن فاضلاب انجام گرفت، میزان حذف با غلظت اولیه رابطه مستقیمی را نشان می دهد (۳۶).

ایزوترم جذب چگونگی فعل و انفعالات بین جاذب و جسم حل شونده را تشریح می کند. تحلیل ایزوترم جذب به منظور دستیابی به یک معادله جهت نمایش دقیق نتایج و طراحی سیستم های جذب بسیار مهم است (۳۷، ۳۸). نتایج حاصل از ایزوترم های جذب نشان می دهد که با ایزوترم جذب فروندلیچ مطابقت دارد یعنی جذب مولکول ها بصورت یک لایه بوده و تمام نقاط جاذب تمایل یکسانی نسبت به ملکول های جذب شده دارند و ملکولهای جذب شده تاثیری در ملکول های مجاور ندارند بعلاوه جذب قابل برگشت است و به شرایط تعادل می رسد (۳۹، ۴۰).

سیتیک جذب به خواص فیزیکی و شیمیایی ماده جاذب بستگی دارد که مکانیزم جذب را تحت تأثیر قرار می دهد (۴۰).

برای حذف جیوه بر سطح برگ درخت بید با ماکزیم ظرفیت جذب  $37/2$  میلیگرم بر گرم گزارش نموده اند (۲۶). زو و یانگ در چین در سال ۲۰۰۹ از زغال فعال اصلاح شده با سیلیکونهای آمیندار به منظور حذف جیوه استفاده کرده و زمان  $300$  دقیقه برای رسیدن به تعادل را گزارش نموده اند که زمان بسیار طولانی می باشد (۲۷). نتایج حاصل از تجزیه تحلیل آماری بین غلظت جاذب و راندمان حذف با ضریب پیرسون ( $r = -0.3$ ) رابطه معکوس و ضعیف وجود دارد به طوری که با افزایش غلظت جاذب راندمان حذف کاهش می یابد. و این نتیجه استفاده از این جاذب را در مقایسه با پژوهشی که ساری و توزین در سال ۲۰۰۹ استفاده از خزه به عنوان جاذب طبیعی را که  $4$  گرم مورد نیاز می باشد توجیه می کند (۲۸). این امر به دلیل سطح فعال جاذب و عوامل دینامیکی مانند افزایش میزان برخورد و افزایش باندهای آزاد بر روی جاذب است. افزایش دوز جاذب و تجمع آنها باعث افزایش مسیر انتشار در طی مراحل انتشار آلاینده در سطح قابل جذب جاذب شده که نتیجه آن کاهش میزان جذب خواهد بود. از طرفی در چنین شرایطی بدلیل رقابت ایجاد شده میان ملکول های آلاینده در اشغال سطوح خالی جاذب سطوح جاذب بصورت غیر اشباع استفاده شده و تمام ظرفیت های آن بصورت بهینه استفاده نمی گردد. که نتیجه آن کاهش میزان آلاینده جذب شده می باشد (۲۹). نتایج مطالعه حاضر مغایر با نتایج مطالعاتی است که از کربوناستات، بیومس، پودر درخت کستور و سبوس برنج به عنوان جاذب استفاده شده بود است (۲۸، ۳۰، ۳۱، ۳۲). که با نتایج بدست آمده از مطالعه ای که در





هیبریدی از مدل فروندلیچ نسبت به لانگمیر بهتر پیروی می کند. همچنین سینتیک جذب از مدل سینتیک درجه اول پیروی می کند. این مطالعه نشان داد که نانوذرات هیبریدی  $TiO_2/SiO_2$  قابل توجهی در حذف جیوه موثر بوده به طوری نزدیک به ۹۹/۸٪ این فلز سمی را از محیط آبی حذف می کنند.

### تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از پایان نامه در مقطع کارشناسی ارشد است که زیر نظر مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان و با حمایت معاونت تحقیقات و فن آوری این دانشگاه انجام یافته، بدینوسیله از مساعدتهای آنان که هموار کننده انجام این پژوهش بوده است، سپاسگزاری می نماید.

سینتیک جذب اجازه تخمین مقدار جیوه جذب شده در طول زمان فرایند را مهیا می کند، سینتیک درجه اول و سینتیک درجه دوم برای جذب جیوه بررسی شد. نتایج این مطالعه نشان داد که حذف جیوه تحت تاثیر pH بخصوص pH های اسیدی می باشد و بمنظور رسیدن به نقطه حذف بهینه جیوه بایستی pH را کنترل و به شرایط اسیدی نزدیک نمود. نتایج نشان داد که مقدار جاذب بهینه برای حذف جیوه بوسیله نانوذرات هیبریدی ۰/۵ گرم در لیتر می باشد. همچنین نتایج نشان داد که زمان بهینه برای جذب ۳۰ دقیقه اولیه فرایند جذب می باشد که با توجه مقدار مورد نیاز جاذب و زمان تماس و راندمان بسیار بالا این جاذب می تواند بعنوان جاذبی مناسب برای حذف فلزات سنگین بخصوص جیوه مورد استفاده قرار گیرد. داده های تعادلی فرایند جذب جیوه بر روی نانوذرات

### References

- 1-Dobler IW, Canstein HV, Li Y, Timmis KN, Deckwer WD. Removal of mercury from chemical wastewater by microorganisms in technical scale. *J. Environ Sci Technol* 2000 ; 34(21): 4628-34 .
- 2-Bae W, Mehra RK, Mulchandani A, Chen W. Genetic engineering of *Escherichia coli* for enhanced uptake and bioaccumulation of mercury. *J. Applied and Environmental Microbiology* 2001; 67(12) :5335-38.
- 3-Namasivayam C, Kadirvelu K. Uptake of mercury (II) from wastewater by activated carbon from an unwanted agricultural solid by-product: coirpith . *J. Carbon* 1999; 37(1):74-84.
- 4-Patterson JW. *Industrial wastewater treatment technology*. 2<sup>nd</sup> ed. Boston: Butterworth;1985:203-214.
- 5-Saglam N, Say R, Denizil A, Patir S, Arca MY. Biosorption of inorganic mercury and alkyl mercury species on to *Phanerochaete chrysosporium* mycelium. *J Process Biochem*1999; 34(6):725-30.
- 6-Benfield J. *Process chemistry for water and wastewater treatment*. 2<sup>nd</sup> ed. Boston: McGraw-Hill; 1991: 198-204.
- 7- EPA. *Capsule report: Aqueous mercury treatment*.1997:31-35.



- 8-Wan Ngah, WS, Hanafiah MAKM. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents:A review. *Bioresource Technology* 2008; 99(10):3935-43.
- 9-Rabani M, Ashtiani AG, Sharif AAM. Determination of heavy metals (Nickel, Lead and Mercury) in Persian Gulf water and sediment,Asalooyeh zone. *Jornal Of Environmental Science and Technology* 2007;34 (3-9): 31-2.
- 10- Sun Y, Zhang Z, Wong CP. Study on mono-dispersed nano-size silica by surface modification for under fill application. *Colloid and Interface Science* 2005; 292(2):436-44.
- 11-Yaoa K, Cai J, Liu M, Yu Y, Xiong H, Tanga S. Structure and properties of starch/PVA/nano-SiO<sub>2</sub> hybrid films. *Carbohydrate Polymers* 2011; 86(4):1784–89 .
- 12- Dell LA, Shelley LP, Chadwick AV, Smith ME. Structural Characterization of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Zener-Pinned Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> by NMR , XRD and Electron Microscopy. *J. Phys.Chem*2007; 111(37): 13740-6.
- 13-Girginova PI, Daniel-da-Silva AL, Lopes CB, Figueira P, Otero M , Amaral VS. Silica coated magnetite particles for magnetic removal of Hg<sup>2+</sup> from water. *Collid and interface science* 2010; 345(2):234–40.
- 14-Shokouhi M, Faghihian H, Nourmoradi HA. survey on efficiency of modified silica aerogel to remove of heavy metals from aqueous solutions. *journal of Health System Research* 2011; 6(4):974-82.[Persian]
- 15-Theron JA, Walker TE. Nanotechnology and water treatment applications and emerging opportunities. *Crit. Rev. Microbiol* 2008; 34(5): 43- 69.
- 16-Clescerl LS, Greenberg AE, Eaton AD. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 3rd ed. USA:American Public Health Association;1998.
- 17-Qiu W, Luo Y, Chen F, Duo Y, Tan H . Morphology and size control of inorganic particles in polyimide hybrids by using SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> mixed oxide.*Polymer* 2003 ;doi:10.1016/S0032-3861(03) 00627-X.
- 18-Balachandaran K. Synthesis of nano TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite using Sol-Gel method :effect on size,surface morphology and thermal stability. *International Journal of Engineering Science and Technology* 2010 ; 2(8):3695-700.
- 19-Mohana VK, Gupta SK, Srivastava S. Kinetics of mercury adsorption from wastewater using activated carbon derived from fertilizer waste *Dines Colloids and Surface . A: Physicochemical and Engineering Aspects*2001; 177(2): 169 –81.



- 20-Khaloo SH, Vosoghi SH, Gholamnia R. Comparison of two types of almond bark in removing mercury from aqueous solutions . Journal of Kermanshah University of Medical Sciences 2013; 17(3):
- 21-Shin CH, Bae JS. Performance of an activated carbon adsorber in a water reclamation system with an electrolysis reactor . J Indust Eng Chem 2009; 15(2):179-84.
- 22-Namasivayam, C, Kadirvelu K . Uptake of mercury (II) from wastewater by activated carbon from an unwanted agricultural solid by-product: coirpith. J.Carbon 1999 ; 37(1):74-84.
- 23-Mahmoud M.E, Yakout AA ,Abdel-Aal H, Osman MM. Enhanced biosorptive removal of cadmium from aqueous solutions by silicon dioxide nano-powder, heat inactivated and immobilized *Aspergillus ustus* .Desalination 2011; 279(1-3):291-97.
- 24-Liang L, Luo L, Zhang SH. Adsorption and desorption of humic and fulvic acids on SiO<sub>2</sub> particles at nano- and micro-scales. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2011: doi:10.1016/j.colsurfa..03.045, 5.
- 25-Abou-El-Sherbini KhS, Kenawy IMM, Hamed MA, Issa RM, Elmorsi R . Separation and preconcentration in a batch mode of Cd(II), Cr(III, VI), Cu(II), Mn(II, VII) and Pb(II) by solid-phase extraction by using of silica modified with N-propylsalicylalimine. Talanta2002; 58 (2):289-300.
- 26-Al Rmalli SW, Dahmani AA, Abuein MM, Gleza AA. Biosorption of mercury from aqueous solutions by powdered leaves of castor tree (*Ricinus communis* L.). J Hazard Mater 2008; 152(3):955-59.
- 27- Zhu J, Yang J, Deng B. Enhanced mercury ion adsorption by amine-modified activated carbon . J Hazard Mater. ( 2009;166(2):866-72.
- 28-Sari A, Tuzen M. Removal of mercury(II) from aqueous solution using moss (*Drepanocladus revolvens*) biomass: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. J Hazard Mater 2009; 17 (1): 500-07.
- 29-Chen KL, Elimele CM. Interaction of Fullerene (C<sub>60</sub>) Nanoparticles with Humic Acid and Alginate Coated Silica Surfaces. Measurements, Mechanisms, and Environmental Implications Environmental Science Technology 2008;42(20):7607-14.
- 30-Al Rmalli SW, Dahmani AA, Abuein MM, Gleza AA. Biosorption of mercury from aqueous solutions by powdered leaves of castor tree (*Ricinus communis* L.). J Hazard Mater 2008;152(3):955-9.
- 31-Krishnani KK, Meng X, Christodoulatos C, Boddue VM . Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk. J Hazard Mater 2008; 153(3):1222-34.



- 32- Zabihi M, Ahmadpour A, Asl A. Removal of mercury from water by carbonaceous sorbents derived from walnut shell. *J Hazard Mater* 2009; 167(1-3):230-6.
- 33-Moriguchi T, Yano K, Tahara M, Yaguchi K. Metal-modified silica adsorbents for removal of humic substances in water. *Journal of Colloid and Interface Science* 2005; 283(2):300–10.
- 34-Saglam A, Yalcinkaya Y, Denizli A, Arica MY, Genc O, Bektas S. Biosorption of mercury by carboxymethylcellulose and immobilized *Phanerochaete chrysosporium*. *J. Microchemical* 2002; 71(1):73-810.
- 35-Saglam N, Say R, Denizli A, Patir S, Arica MY. Biosorption of inorganic mercury and alkyl mercury species on to *Phanerochaete chrysosporium* mycelium. *J Process Biochem* 1999; 34(6-7):725-30.
- 36- Zhang FS, Nriagu Jo, Itoh H. Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge. *J. Water Research* 2005; 39(2):389-95.
- 37- Mahvi AH, Eslami A. Potential of rice husk and rice husk ash for phenol removal in aqueous systems. *American Journal Applied Sciences* 2004; 1(4):321-26.
- 38-Aksu AA, Kabasakal E, Tezer S. Equilibrium modeling of individual and simultaneous biosorption of chromium (VI) and nickel (II) onto dried activated sludge. *Water Research* 2002; 36(2):3063-73.
- 39-Reynolds TD, Richards PA. Unit operations and processes in environmental engineering. 2<sup>nd</sup>ed. Boston: PWS; 1996: 350-73.
- 40-Mohana D, Pittman J. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review. *J Hazard Mater* 2007; 142(1-2):1-53.



## Investigation of Performance of hybrid nanoparticles $TiO_2/SiO_2$ in removing of Mercury from industrial waste water

Malakootian M(P.hD)<sup>1</sup>, RanandehKalankesh L(M.Sc)<sup>2</sup>, Lolo M(M.Sc)<sup>3</sup>

1. Professor of Environmental Health Engineering Research Center and Department of Environmental Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman

2. M.Sc student in Environmental Health Engineering, Department of Environmental Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman

3. Member of Environmental Health Engineering Research Center and Instructor of Department of Environmental Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman

### Abstract

**Introduction:** Mercury is a toxic compound. Biological accumulation of mercury especially in aquatic organisms has brought about many health problems. Various methods have been used to remove heavy metals from industrial wastewater. Adsorption is one of the chemical and physical techniques. This method is useful due to high efficiency, easy usage and availability of its different types. This study was performed to evaluate removal efficiency of  $TiO_2/SiO_2$  hybrid nanoparticle so as to remove mercury from industrial waste.

**Methods:** This study is experimental and was conducted on synthetic and real samples of Binalood paint factory wastewater from October to February 2012. The chemical quality of raw wastewater was determined and synthetic solutions were prepared. Then the effect of pH (3, 5, 7 and 9), the amount of adsorbent (0.25, 0.5, 0.75 and 1 g/L), contact times (30, 60, 90, 120 minutes) and different concentrations of Hg (20, 30, 50, 70 and 90 mg/L) on removal efficiency were studied and optimal conditions were determined for each parameter. The same experiments were performed on real wastewater samples. Absorption kinetics and equilibrium isotherms were investigated to better understand the absorption processes. SPSS software version 16 was applied and regression test as well as pearson coefficients were used for data analysis.

**Results:** The maximum percent of mercury removal was observed at pH=5, adsorbent amount of 0.5 g/L and retention time of 30 minutes. Removal efficiency of synthetic and real solutions were 99.86% and 95.56%, respectively. It was found that mercury concentration of 50 mg/L causes the maximum removal percentage (99.86%). The results indicated that mercury adsorption follows Freundlich isotherm with a correlation coefficient of  $r^2 = .56$  and the first type synthetic reaction of  $r^2=0.63$ .

**Conclusion:** Due to high percentage of mercury removal at optimal conditions by hybrid nanoparticles, this method can be regarded as one of the effective ways to remove mercury compared with other methods.

**Keywords:** Heavy metal, Mercury, Absorption, Removal, Hybrid nanoparticle