

## بررسی حذف جیوه ( $Hg^{+2}$ ) از محیط های آبی توسط نانو لوله های کربنی چند جداره پوشش داده شده با اکسید آهن

عباس خدا بخشی<sup>۱</sup>، حسن اصغریان<sup>۱\*</sup>، عبدالمجید فدایی<sup>۱</sup>، مرتضی سدهی<sup>۲</sup>

گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد، شهرکرد، ایران؛ گروه اپیدمیولوژی و آمار زیستی، دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد، شهرکرد، ایران.

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۱/۱۷ تاریخ پذیرش: ۹۴/۳/۲۸

### چکیده:

زمینه و هدف: آلودگی آب توسط فلزات سنگین از مهم ترین مشکلات زیست محیطی می باشد. از بین فلزات سنگین، جیوه یک فلز بسیار سمی است. این فلز می تواند سبب اختلال عملکرد روی و کلیوی شود. هدف از این مطالعه بررسی میزان حذف جیوه از محیط های آبی توسط نانو لوله ای کربنی پوشش داده شده با اکسید آهن می باشد. روش بررسی: در این مطالعه تجربی، از نانو لوله های کربنی اکسید شده چند جداره ترکیب شده با اکسید آهن برای حذف جیوه استفاده شد. اثر متغیرهای غلظت اولیه جیوه، pH اولیه محلول، زمان تماس، سرعت اختلاط، مقدار نانو کامپوزیت و اثر مداخله گر (نیترات و کلراید) مورد بررسی قرار گرفت. شرایط بهینه با روش آماری تاگوچی به دست آمد.

یافته ها: یافته های این تحقیق نشان داد، در pH معادل ۷، سرعت اختلاط ۱۵۰ دور در دقیقه، زمان تماس ۶۰ دقیقه، مقدار نانو کامپوزیت ۶۰ میلی گرم و غلظت اولیه جیوه ۸۰ میلی گرم در لیتر می توان به حذف ۹۳ درصدی جیوه دست یافت. در این تحقیق با افزودن عوامل مداخله گر (نیترات و کلراید)، میزان حذف جیوه ۱۰٪ کاهش یافت.

نتیجه گیری: نتایج این مطالعه نشان داد که کاربرد نانو لوله های پوشش داده شده با اکسید آهن می تواند به عنوان یک جاذب آسان و قوی برای جذب سریع جیوه از آب آشامیدنی و فاضلاب صنعتی به کار رود.

واژه های کلیدی: جذب جیوه، جذب سطحی، نانو لوله های کربنی، نانو اکسید آهن.

### مقدمه:

این فلز ممکن است از طریق پدیده های طبیعی مانند فعالیت های آتش فشانی، فرسایش، ته نشست های معدنی و به طور وسیعی از طریق فعالیت های انسانی از قبیل استخراج معادن، ذوب فلزات، تولید زغال سنگ، نیروگاه های برق با سوخت زغال سنگ، تولید خمیر کاغذ، سیستم های گرمایش مسکونی، دفع زباله، زباله سوزها و سنتر شیمیایی وارد محیط زیست شود (۴). اثر عمده ی مسمومیت جیوه اختلالات عصبی و کلیوی است؛ همچنین می تواند به راحتی از سد خونی و مغزی عبور کرده و روی مغز جنین اثر بگذارد. غلظت

آلودگی آب بدون شک یکی از مشکلات عمده ای است که جهان امروز با آن مواجه شده است (۱). آلودگی توسط فلزات سنگین یکی از مهم ترین مسائل و مشکلات زیست محیطی می باشد (۲). برخلاف آلاینده های آلی فلزات سنگین غیر قابل تجزیه بوده و می توانند در بافت های زنده تجمع یابند و بنابراین تهدید بزرگی برای سلامتی انسان و محیط زیست به شمار می روند (۳). از میان فلزات سنگین، جیوه یک فلز بسیار سمی است که حتی در دوزهای کم نیز سمیت بالایی دارد (۱).

انجام شده جذب کروم، مس و سرب، استرانسیم و نیکل و رنگ های کاتیونی و دیگر آلاینده های آب بررسی شده اند. با توجه به مطالعات انجام شده اگر نانو لوله های چند جداره کربنی با اکسیدهای آهن ترکیب شوند، نانو کامپوزیتی به دست می آید که ظرفیت جذب آن بیشتر از نانو لوله های کربنی اکسید شده ی چند جداره غیر ترکیبی می باشد و همین امر سبب بازده بالای حذف آلاینده ها توسط این نانو کامپوزیت می شود. علت اینکه اکسیدهای آهن برای ترکیب با نانو لوله های کربنی انتخاب شدند، خاصیت مغناطیسی اکسید آهن می باشد که همین خاصیت باعث جذب بیشتر فلزات سنگین می شود و بعد از جذب می توان این مواد را به وسیله یک فرآیند مغناطیسی ساده جدا کرد؛ همچنین زمانی که نانو لوله های کربنی با اکسید آهن ترکیب می شوند. ظرفیت جذب و سطح ویژه نانو لوله ها بالاتر می رود و در نتیجه سایت های جذب افزایش می یابند (۱۳، ۱۴).

با توجه به مشکلات ذکر شده ناشی از وجود جیوه در آب و با توجه به عدم وجود راندمان رضایت بخش در روش های مذکور و همچنین کارایی بسیار مطلوب نانو لوله های ترکیب شده با اکسید آهن در مقایسه با نانو لوله های اکسید شده چند جداره کربنی غیر ترکیبی در حذف فلزات سنگین سعی می شود تا میزان حذف جیوه توسط این مواد در این مطالعه مورد بررسی قرار گیرد. در واقع هدف این مطالعه استفاده از نانو لوله های کربنی چند جداره پوشش داده شده با اکسید آهن برای حذف جیوه و بررسی تأثیر عوامل مؤثر همچون pH، زمان تماس، غلظت جیوه، سرعت اختلاط و اثر مداخله گرها بر راندمان حذف جیوه می باشد.

### روش بررسی:

پژوهش حاضر یک مطالعه ی تجربی است که در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته انجام شد. در این تحقیق نانو لوله های کربنی مورد نیاز از پژوهشگاه صنعت نفت تهران تهیه شدند. دیگر مواد

بالایی از  $Hg^{+2}$  سبب اختلال عملکرد ریوی و کلیوی شده و ایجاد درد در قفسه ی سینه می نماید (۵).

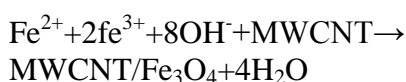
رهنمود WHO برای جیوه معدنی در آب آشامیدنی  $0.06 mg/l$  و مقدار کل مصرف روزانه ی آن ۲ میکروگرم به کیلوگرم وزن بدن و حداقل اثر مشاهده شده ی آن  $0.23$  میلی گرم به کیلوگرم وزن بدن می باشد (۶). به علت اهمیت زیاد جیوه، روش های زیادی برای حذف آن از محیط های آبی به کار گرفته شده که برخی از آن ها عبارت اند از: ترسیب، تعویض یونی، جذب سطحی و روش های پیشرفته تر مانند: اسمز معکوس، فرآیندهای غشایی، تبخیر و استخراج با حلال، اغلب این روش ها دارای معایبی از قبیل گرانی دستگاه ها و عملیات، تولید لجن یا سایر مواد زائد سمی و همچنین نیاز به انرژی بالا و فضای زیاد می باشند. از میان این روش ها، جذب، به دلیل اینکه روشی ساده، کم هزینه و مؤثر برای حذف یون های فلزات سنگین در غلظت های کم و متوسط می باشد. توجه محققان زیادی را به خود جلب کرده است (۷، ۸). در سال های اخیر روش جذب توسط نانو لوله های اکسید شده ی چند جداره کربنی غیر ترکیبی نیز برای حذف فلزات سنگین از جمله جیوه به کار گرفته شده است. از مزایای نانو لوله ها نسبت به بسیاری از جاذب ها و روش های متداول حذف می توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱- در حذف فلزات سنگین قابلیت حذف بسیار بیشتر از کربن فعال می باشد (۹). ۲- واکنش پذیری بالایی دارند (۱۰). ۳- بین نانو لوله ها و مولکول های آلاینده بر هم کنش قوی ایجاد می شود (۱۱). ۴- تصفیه و استفاده ی مجدد از نانو لوله ها آسان است (۱۲). ۵- سطح ویژه و ظرفیت جذب بالایی دارند. ۶- به سادگی توسط مواد شیمیایی برای افزایش ظرفیت جذب تصفیه می شوند (۱۳).

استفاده از فناوری نانو ذرات مغناطیسی آهن برای حل مشکلات زیست محیطی و همچنین ترکیب نانو لوله های کربنی با این نانو ذرات توسط محققان زیادی مورد بررسی قرار گرفته است. در مطالعات

تهیه شد (۱۳)؛ سپس مقداری از نانو لوله های کربنی اکسید شده (Multi Walled Carbon Nanotubes) که برای آزمایش مورد نیاز است، در مخلوط ساخته شده ریخته شد و در درجه حرارت ۷۰ درجه سانتی گراد برای مدت زمان ۲ ساعت به هم زده شد، در ادامه محلول هیدروکسید آمونیوم (NH<sub>4</sub>OH) ۵ مولار به صورت قطره قطره به مخلوط اضافه تا اینکه pH مخلوط به ۱۱ رسید و رسوب اکسیدهای آهن تشکیل گردید (معادله ۱) (۱۴،۱۳).

معادله ۱

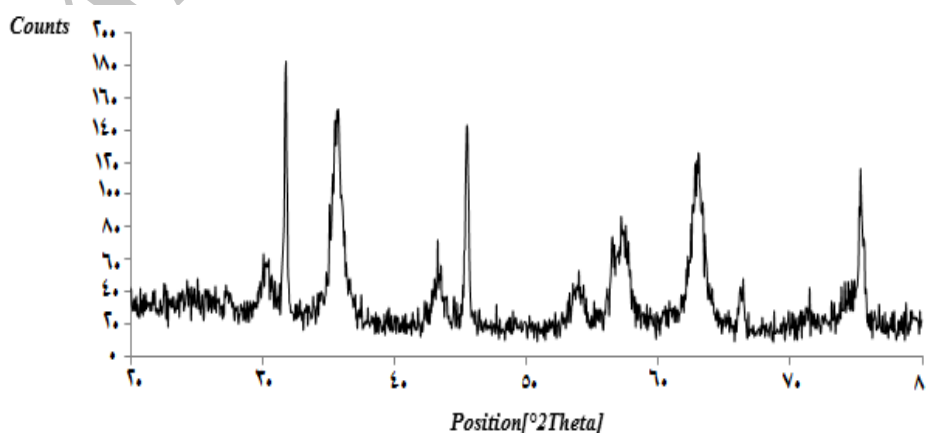


در این موقع به مدت یک ساعت عمل اختلاط ادامه یافت. بعد از کامل شدن واکنش به سوسپانسیون اجازه داده شد تا خشک شود. ابتدا محلول رویی خارج و سپس محصول به دست آمده به وسیله آهنربا جدا و به ترتیب به وسیله آب مقطر و اتانول آن را شستشو دادیم. ترکیب به دست آمده را در دستگاه اون و در ۱۰۰ درجه سانتی گراد برای مدت زمان ۲ ساعت قرار دادیم تا خشک شود (۱۴،۱۳). در ادامه برای تعیین مشخصات نانو کامپوزیت ساخته شده، از تفرق اشعه ی ایکس (X-Ray Diffraction) استفاده گردید (تصویر شماره ۱).

شیمیایی مورد استفاده مانند کلرید فریک ۶ آبه، کلرید فروس ۴ آبه، کلرید جیوه (HgCl<sub>2</sub>)، اسید نیتریک، اسید کلریدریک، هیدروکسید سدیم، هیدروکسید آمونیوم و اتانول با خلوص ۹۹٪ همگی از شرکت مرک آلمان تهیه شدند (۱۳،۹). در این بررسی برای سنجش مقدار جیوه از دستگاه جذب اتمی مدل Varian 240 و برای تفرق اشعه ایکس از دستگاه XRD مدل X'Pert Pro MPD استفاده شد.

برای بالا بردن میزان راندمان حذف نانو لوله های کربنی، باید نانو لوله ها را اکسید کرد. برای این کار نانو لوله های کربنی در اسید نیتریک غلیظ (۶۵٪) در درجه حرارت، ۷۰ درجه سانتی گراد و به مدت زمان ۱۲ ساعت قرار گرفتند؛ سپس به وسیله فیلتراسیون آن ها را جدا کرده و با آب مقطر شستشو داده و در دستگاه فور با درجه حرارت ۱۱۰ درجه سانتی گراد به مدت زمان ۶ ساعت قرار دادیم. در مرحله بعد نانو لوله های کربنی اکسید شده، برای خلوص بیشتر در اسید نیتریک، با غلظت ۵۰٪ و در درجه حرارت ۱۲۰ درجه سانتی گراد به مدت زمان ۱۲ ساعت قرار گرفتند و دوباره به وسیله فیلتراسیون نانو لوله های اکسید شده را جدا کرده و به وسیله آب مقطر شستشو داده و به مدت ۲۴ ساعت در دستگاه فور قرار دادیم تا خشک شدند (۱۳).

سپس نانو لوله های اکسید شده توسط نانو ذرات آهن پوشش داده شدند. برای این کار ابتدا محلول کلرید فریک ۶ آبه و کلرید فروس ۴ آبه با نسبت مولی دو به یک



تصویر شماره ۱: تفرق اشعه ایکس (XRD) از نانو لوله های ترکیب شده با اکسید آهن

از زمان تماس ۸۰ دقیقه میزان حذف تقریباً ثابت باقی مانده، به همین علت در این مطالعه زمان تماس بالاتر از ۸۰ دقیقه در نظر گرفته نشده است (۱، ۱۴، ۱۸، ۱۹). در نهایت نانو کامپوزیت، با استفاده از آهنربا جدا و محلول رویی، جهت تعیین جیوه ی باقی مانده توسط دستگاه جذب اتمی مورد سنجش قرار داده شد. لازم به ذکر است که کلیه آزمایش ها دو بار تکرار شدند.

بعد از انجام آزمایشات با استفاده از روش تاگوجی تجزیه و تحلیل داده ها انجام و بهینه های آزمایش تعیین شدند. ملاک انتخاب پارامتر به عنوان بهینه نسبت Signal to Noise (S/N) بیشتر در آنالیز تاگوجی می باشد. این نسبت از فرمول ۱ و ۲ به دست می آید (۲۰). در ادامه با استفاده از بهینه های موجود آزمایش ها سه بار تکرار شدند و تأثیر آنیون های مداخله گر (نیترات و کلراید) بر روی میزان جذب جیوه مورد بررسی قرار گرفت.

فرمول ۱

$$MSD = \frac{\frac{1}{y_1} + \frac{1}{y_2} + \dots + \frac{1}{y_n}}{n}$$

فرمول ۲

$$S/N = -\log(MSD)$$

MSD = حداقل میانگین مربع انحرافات معیاری

n = تعداد تکرار آزمایش ها

y<sub>n</sub> = مقدار پاسخ اندازه گیری شده برای هر آزمایش

برای بررسی میزان حذف جیوه در شرایط واقعی نمونه برداری از رودخانه کر، محل خروج پساب پتروشیمی استان فارس انجام گرفت. آزمایش ها با شرایط بهینه نزدیک ترین غلظت جیوه به نمونه واقعی (غلظت ۲۰ میلی گرم در لیتر) انجام شد (دور ۱۵۰ دور در دقیقه، زمان ۲۰ دقیقه، نانو کامپوزیت ۴۰ میلی گرم و pH خنثی).

پراش اشعه ایکس توسط نرم افزار X'Pert High Score تجزیه و تحلیل شد. با داشتن پیک های موجود در نمودار تفرق اشعه ایکس و برازش پیک ها با استفاده از نرم افزار Sigma Plot و با استفاده از معادله شرر (معادله ۲)، میانگین اندازه ذرات نانو کامپوزیت ۲۳ نانومتر به دست آمد (۱۷-۱۵).

معادله ۲

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

در معادله فوق d = اندازه ذرات (نانومتر)؛

$\lambda$  = طول موج اشعه؛ X (نانومتر)؛  $\beta$  = پهنای پیک در

نصف ارتفاع آن (رادیان)؛  $\theta$  = زاویه تفرق (درجه).

برای انجام آزمایشات ابتدا پارامترهای pH، زمان تماس، سرعت اختلاط و مقدار نانو کامپوزیت به نرم افزار مینی تب جهت طراحی سطوح آزمایش داده شد. به دلیل زیاد بودن تعداد نمونه های آزمایش (۲۵۰۰ نمونه) برای کاهش تعداد و حجم نمونه ها و در نتیجه صرفه جویی در هزینه و زمان از روش تاگوجی برای طراحی داده ها استفاده شد؛ سپس بر اساس داده های به دست آمده از روش تاگوجی اقدام به انجام آزمایشات گردید. در ادامه محلول استوک با استفاده از کلرید جیوه (HgCl<sub>2</sub>) تهیه شد. به این ترتیب که ۱/۳۵۴ گرم کلرید جیوه را در ۱ بالن ریخته و با آب مقطر به حجم ۱۰۰۰ میلی لیتر رساندیم (۱۸). محلول استوک به صورت روزانه ساخته شد؛ سپس رقت های ۶۰، ۴۰، ۲۰ و ۸۰ میلی گرم در لیتر از آن تهیه گردید. در ادامه مقادیر ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ میلی گرم از کامپوزیت تهیه شده را به طور جداگانه در یک ارلن با حجم ۱۰۰ میلی لیتر اضافه کردیم و عمل اختلاط، با دورهای ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ دور در دقیقه، در pH های ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ و در مدت زمان تماس ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ دقیقه انجام گردید. در اکثر مطالعات مشابه، بعد

## یافته ها:

شدند که نتایج حاصل به صورت جدول شماره ۱ می باشد. در ادامه تأثیر عوامل مداخله گر (نیترات و کلراید) بر روی میزان حذف جیوه مورد بررسی قرار گرفت که نتایج حاصل در نمودار شماره ۵ نشان داده شده است. نتایج مربوط به آزمایشات نمونه واقعی در جدول شماره ۲ نشان داده شده است.

تأثیر متغیرهای زمان، سرعت اختلاط، pH و مقدار نانو کامپوزیت برای غلظت های ۶۰، ۴۰، ۲۰ و ۸۰ میلی گرم در لیتر جیوه به طور جداگانه مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج به دست آمده در نمودارهای شماره ۱ تا ۴ نشان داده شده است؛ سپس با داشتن پارامترهای بهینه آزمایش ها سه بار تکرار

**جدول شماره ۱: میانگین درصد حذف جیوه با اعمال شرایط بهینه**

میانگین درصد حذف جیوه $\pm$ انحراف معیار	pH	مقدار نانو کامپوزیت (میلی گرم)	زمان تماس (دقیقه)	میزان اختلاط (دور در دقیقه)	غلظت اولیه جیوه (mg/l)
۸۱ $\pm$ ۵	۷	۴۰	۲۰	۱۵۰	۲۰
۸۷ $\pm$ ۳/۵	۷	۴۰	۴۰	۱۵۰	۴۰
۹۱ $\pm$ ۵/۳	۷	۶۰	۴۰	۱۵۰	۶۰
۹۳ $\pm$ ۳	۷	۶۰	۶۰	۱۵۰	۸۰

**جدول شماره ۲: نتایج آزمایش درصد حذف جیوه، از رودخانه کر محل خروج پتروشیمی شیراز**

محل نمونه برداری	pH	غلظت اولیه (mg/l)	غلظت خروجی (mg/l)
محل خروج پساب	۶/۵	۰/۰۱۷	۰/۰۰۲
نتایج آزمایش تکرار اول		۰/۰۱۷	۰/۰۰۲
نتایج آزمایش تکرار دوم		۰/۰۱۷	۰/۰۰۲۴
نتایج آزمایش تکرار سوم		۰/۰۱۷	۰/۰۰۲۲
میانگین درصد حذف جیوه $\pm$ انحراف معیار	۸۷ $\pm$ ۱/۱		

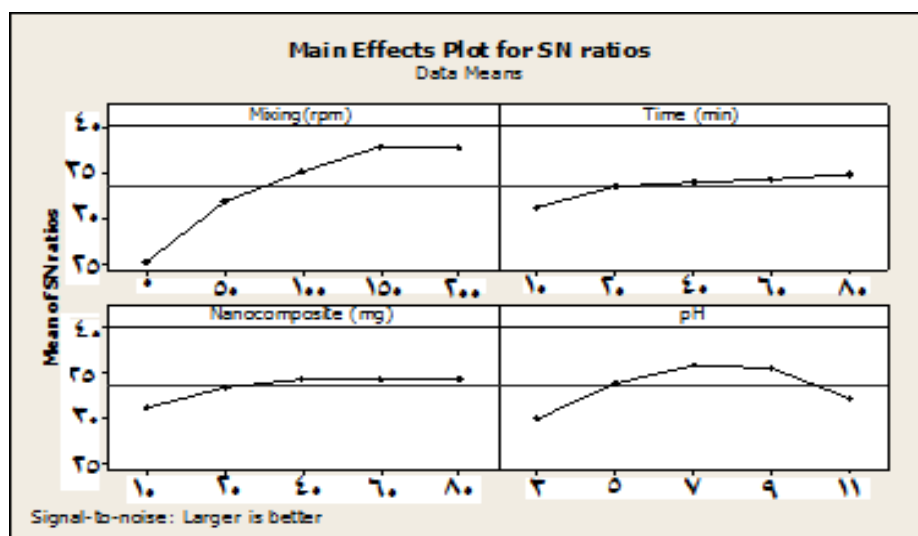
## بحث:

دقیقه افزایش کمی در مقدار S/N مشاهده شد. از نظر اقتصادی این میزان اختلاط به صرفه نمی باشد. بنابراین مناسب ترین میزان اختلاط ۱۵۰ دور در دقیقه در نظر گرفته شد. به طور کلی با افزایش سرعت اختلاط از صفر تا ۱۵۰ دور در دقیقه میزان جذب جیوه افزایش می یابد

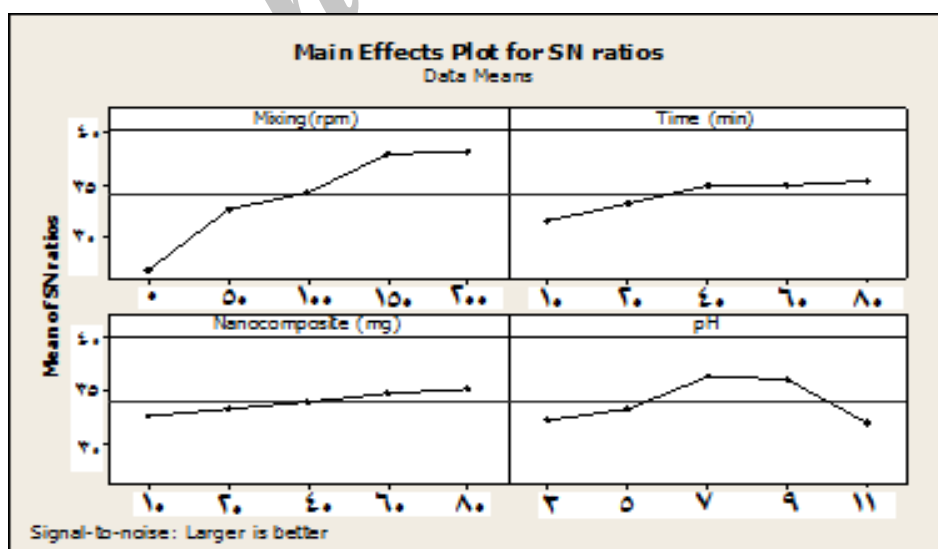
بر اساس نتایج این مطالعه در همه غلظت های ورودی جیوه (۶۰، ۴۰، ۲۰ و ۸۰ میلی گرم در لیتر) با توجه به نمودارهای شماره ۱ تا ۴ با افزایش سرعت اختلاط از صفر تا ۱۵۰ دور در دقیقه، میزان حذف جیوه افزایش یافت. با افزایش سرعت اختلاط از ۱۵۰ تا ۲۰۰ دور در

می شود (۲۱). مطالعات Gupta و همکاران و همچنین Tawabini و همکاران به نتایج مشابهی دست یافتند. در این مطالعات با افزایش میزان اختلاط از صفر تا ۱۵۰ دور در دقیقه میزان حذف کروم و جیوه افزایش یافت (۱۳، ۲۲). در این مطالعات سرعت اختلاط بیشتر از ۱۵۰ دور در دقیقه مورد بررسی قرار نگرفت.

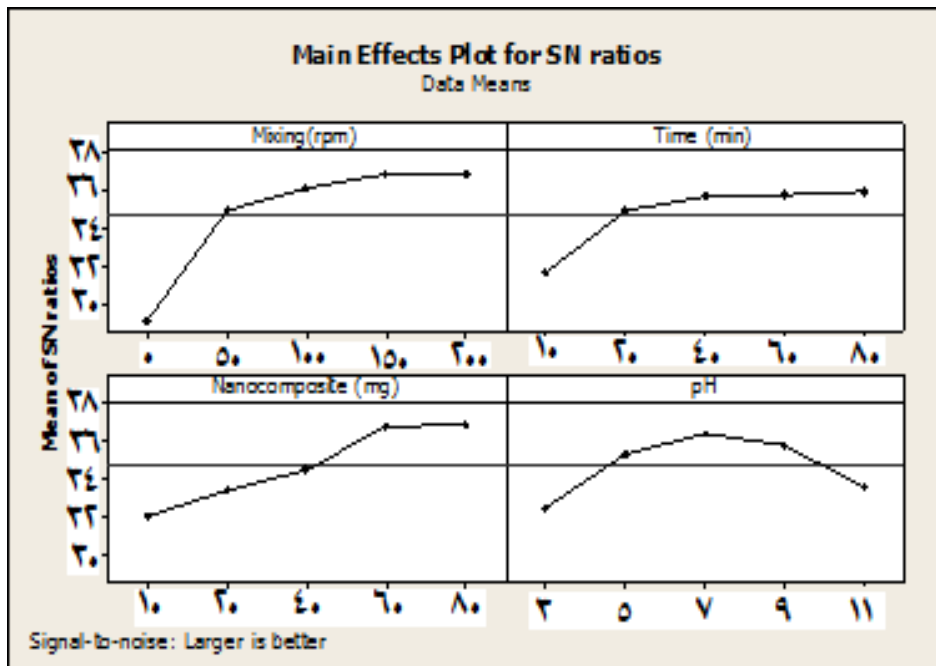
که این به دلیل تغییر در ضخامت لایه مرزی اطراف ذرات جاذب است. با افزایش سرعت اختلاط ضخامت این لایه کاهش یافته و در نتیجه میزان جذب جیوه افزایش می یابد (۱۳)؛ همچنین افزایش سرعت اختلاط، سبب بهبود انتشار یون های جیوه روی سطح نانو کامپوزیت و در نتیجه افزایش جذب جیوه توسط نانو کامپوزیت



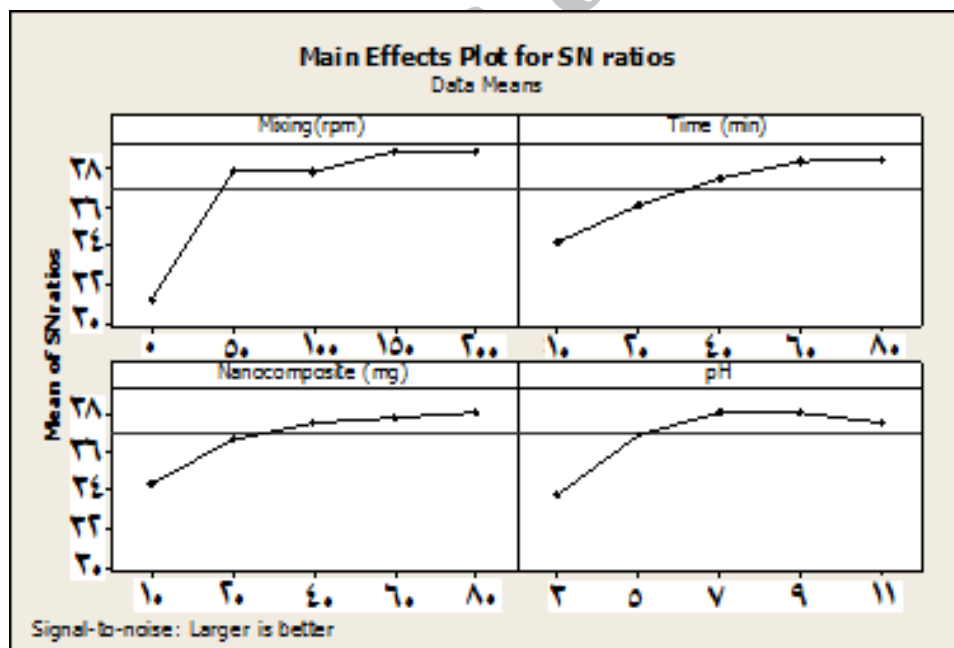
**نمودار شماره ۱:** تعیین شرایط بهینه در میزان حذف جیوه، در غلظت جیوه ورودی ۲۰ میلی گرم در لیتر، با استفاده از آزمون تاگوچی و با انتخاب حالت سیگنال/ نویز (S/N) بزرگ ترین، بهترین (larger is better)



**نمودار شماره ۲:** تعیین شرایط بهینه در میزان حذف جیوه، در غلظت جیوه ورودی ۴۰ میلی گرم در لیتر، با استفاده از آزمون تاگوچی و با انتخاب حالت سیگنال/ نویز (S/N) بزرگ ترین، بهترین (larger is better)



نمودار شماره ۳: تعیین شرایط بهینه در میزان حذف جیوه، در غلظت جیوه ورودی ۶۰ میلی گرم در لیتر، با استفاده از آزمون تاگوچی و با انتخاب حالت سیگنال/ نویز (S/N) بزرگ‌ترین، بهترین (larger is better)



نمودار شماره ۴: تعیین شرایط بهینه در میزان حذف جیوه، در غلظت جیوه ورودی ۸۰ میلی گرم در لیتر، با استفاده از آزمون تاگوچی و با انتخاب حالت سیگنال/ نویز (S/N) بزرگ‌ترین، بهترین (larger is better)

تماس از ۲۰ تا ۸۰ دقیقه افزایش چندانی در مقدار نسبت S/N و در نتیجه میزان حذف جیوه مشاهده نگردید. به

در این مطالعه برای غلظت ۲۰ میلی گرم در لیتر جیوه ورودی، با توجه به نمودار شماره ۱ با افزایش زمان

زیادی را می دهد. ترکیباتی مانند  $HgCl_2$ ،  $HgCl_3$  و  $HgCl_4$  که سبب کاهش میزان جذب جیوه می شود (۲۴)؛ همچنین در pH های اسیدی یون  $H^+$  برای جذب روی سطح نانو کامپوزیت با  $Hg^{+2}$  رقابت می کند و همین امر موجب کاهش جذب  $Hg^{+2}$  می شود (۲۶،۲۵).

در pH بیشتر از ۴ تقریباً همه جیوه موجود در محلول به صورت هیدروکسید جیوه ( $Hg(OH)_2$ ) می باشد (۲۵). جذب این ترکیب روی سطح نانو کامپوزیت زیاد است؛ ولی با افزایش pH و در pH بیشتر از ۷ ترکیبات پایدار هیدروکسو جیوه (mercuric hydroxo complexes) مانند ( $Hg(OH_4^-)$ ) و ( $Hg(OH_3^-)$ ) تشکیل می شوند. این ترکیبات در آب محلول بوده و با سطح نانو کامپوزیت واکنش نمی دهند؛ همچنین در pH های قلیایی، با افزایش گروه عامل  $OH^-$  رقابت بین یون های جیوه و این گروه شروع می شود و  $OH^-$  سایت های فعال ماده جاذب را اشغال می کند. به همین علت در pH های قلیایی میزان جذب جیوه روی سطح نانو کامپوزیت کاهش می یابد (۲۸،۲۷،۱).

در این مطالعه تأثیر عوامل مداخله گر نیترات و کلراید بر روی میزان حذف، مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نمودارهای شماره ۴ و ۵، کلراید و نیترات سبب کاهش میزان حذف جیوه می شوند. و یون کلراید نسبت به نیترات تأثیر بیشتری روی کاهش میزان حذف جیوه دارد. حداکثر درصد حذف جیوه بدون عوامل مداخله گر، ۹۳٪ می باشد. در صورتی که با افزودن کلراید و نیترات این درصد حذف به ترتیب به ۸۴ و ۹۱٪ کاهش یافت. در حضور یون کلراید، این یون با جیوه ترکیبات پایدار  $HgOHCl$ ،  $HgCl^+$ ،  $HgCl_2^-$ ،  $HgCl_3^-$  و  $HgCl_4^-$  را تشکیل می دهد. این ترکیبات سبب کاهش جذب جیوه می شوند. در pH برابر ۷ (pH بهینه) تأثیر این ترکیبات بر روی حذف جیوه نسبت به pH های اسیدی کمتر می باشد، ولی با این حال، با توجه به نمودار شماره ۵، کلراید بر روی

علت این که میزان غلظت جیوه نسبت به جاذب و سایت های جذب پایین می باشد، زمان کمتری برای جذب جیوه در این غلظت (۲۰ میلی گرم در لیتر) نیاز می باشد. بنابراین بهترین زمان تماس برای این غلظت ۲۰ دقیقه در نظر گرفته شد. با توجه به نمودارهای شماره ۲ و ۳ و با توجه به این که با افزایش زمان تماس از ۴۰ دقیقه تا ۸۰ دقیقه، افزایش چندانی در میزان حذف جیوه مشاهده نگردید؛ بنابراین برای غلظت ۴۰ و ۶۰ میلی گرم در لیتر جیوه، زمان تماس مناسب ۴۰ دقیقه در نظر گرفته شد. این زمان تماس از نظر اقتصادی نیز به صرفه می باشد. برای غلظت ۸۰ میلی گرم در لیتر جیوه زمان تماس مناسب ۶۰ دقیقه در نظر گرفته شد.

در مطالعه ای که توسط Kosa و همکاران صورت گرفت نتایج یکسانی به دست آمد. در این مطالعه، زمان تماس از ۱۰ دقیقه تا ۲۰۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت، با افزایش زمان تماس تا مدت زمان ۶۰ دقیقه میزان حذف افزایش یافت و سپس ثابت ماند (۱۹).

با توجه به نمودارهای شماره ۱ و ۲ مقدار بهینه نانو کامپوزیت برای غلظت های ۲۰ و ۴۰ میلی گرم در لیتر جیوه، ۴۰ میلی گرم به دست آمد و برای غلظت های ۶۰ و ۸۰ میلی گرم در لیتر جیوه (نمودارهای شماره ۳ و ۴) ۶۰ میلی گرم در نظر گرفته شد. به طور کلی با افزایش مقدار نانو کامپوزیت، میزان جذب جیوه افزایش یافت که این به دلیل افزایش سطح جاذب و همچنین امکان دسترسی بیشتر به مکان های جذب می باشد (۱۹).

pH یکی از مهم ترین فاکتورها در فرآیند جذب می باشد. با توجه به نمودارهای شماره ۱ تا ۴ در غلظت های اولیه جیوه ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ میلی گرم در لیتر بهترین pH برای حذف جیوه ۷ در نظر گرفته شد. در مطالعه مشابهی که توسط مهدی جمشیدی و همکاران صورت گرفت نتایج مشابهی به دست آمد (۲۳).

دلایل کاهش ظرفیت جذب جیوه در pH های برابر ۳ یا کمتر از آن، این است که در pH های پایین کلراید موجود در محلول، تشکیل ترکیبات با پایداری



پایداری تشکیل می دهد. برعکس نیترات، تمایل کمتری برای تشکیل کمپلکس با جیوه دارد. به همین دلیل روی میزان حذف جیوه توسط نانو کامپوزیت تأثیر کمتری می گذارد (۳۰، ۱۵).

میزان حذف جیوه تأثیر منفی دارد (۲۹). آنیون کلراید نسبت به نیترات بیشتر تمایل دارد که با جیوه کمپلکس تشکیل دهد، به همین علت به محض افزودن کلراید سریعاً با جیوه ترکیب شده و ترکیبات



نمودار شماره ۵: تأثیر عوامل مداخله گر (نیترات و کلراید) بر روی میزان حذف جیوه در شرایط بهینه

که این تصویر در حقیقت پوشش نانو لوله های کربنی با اکسید آهن را تأیید می کند.

### نتیجه گیری:

نتایج این مطالعه نشان می دهد که کاربرد نانو لوله های پوشش داده شده با اکسید آهن می تواند به عنوان یک جاذب آسان و قوی برای جذب سریع جیوه از آب آشامیدنی و فاضلاب صنعتی به کار رود. نتایج نشان داد که در pH معادل ۷، سرعت اختلاط ۱۵۰ دور در دقیقه، زمان تماس ۶۰ دقیقه، مقدار نانو کامپوزیت ۶۰ میلی گرم و غلظت اولیه جیوه ۸۰ میلی گرم در لیتر می توان به حذف ۹۳ درصدی جیوه دست یافت. در این تحقیق با افزودن عوامل مداخله گر (نیترات و کلراید)، میزان حذف جیوه ۱۰٪ کاهش یافت. میزان حذف جیوه در نمونه واقعی توسط این نانو کامپوزیت ۸۷٪ می باشد؛ بنابراین

نتایج نمونه واقعی در جدول شماره ۲ نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که این نانو کامپوزیت قادر است، غلظت های جیوه زیر ۱ میلی گرم در لیتر را تا مقدار کمتر از استاندارد WHO (۰/۰۰۶ mg/l) کاهش دهد (۸۷٪ حذف). دلیل استفاده از نمونه واقعی در واقع بررسی میزان حذف جیوه در شرایط واقعی می باشد. با توجه به این که در نمونه واقعی احتمال وجود مداخله کننده ها در واکنش و همچنین وجود فلزات سنگین دیگر در نمونه می باشد. در حقیقت آزمایش بر روی نمونه واقعی استفاده از این روش را در شرایط واقعی محک می زند.

با بررسی فازهای الگوی XRD نانو لوله های کربنی چند جداره پوشش داده شده با اکسید آهن (تصویر شماره ۱) الگوهای کریستالی اکسید آهن ( $Fe_2O_3$ ) همراه با نانو لوله های کربنی شبیه مطالعات Chen و همکاران و Gupta و همکاران می باشد (۳۱، ۱۳)

دهنده ترکیب صحیح نانو لوله ها با اکسید آهن می باشد.

می توان نتیجه گرفت که این ترکیب برای حذف جیوه در غلظت های بالا و پایین جیوه بازده خوبی دارد. نتایج XRD نشان می دهد که اندازه ذرات کامپوزیت در حد نانو می باشد (۲۳ نانومتر)؛ همچنین در بررسی فازهای الگوی XRD نانو لوله های کربنی ترکیب شده با اکسید آهن، وجود کریستال های  $Fe_3O_4$  مشهود است که این نشان

### تشکر و قدردانی:

نویسندگان مقاله مراتب تقدیر و تشکر خود را از کلیه افرادی که در نوشتن این مقاله همکاری و مساعدت داشتند، ابراز می دارند.

### منابع:

1. Sumesh E, Bootharaju MS, Anshup, Pradeep T. A practical silver nanoparticle-based adsorbent for the removal of  $Hg^{+2}$  from water. *J Hazard Mater*. 2011; 189(1-2): 450-7.
2. Wang J, Chen C. Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnol Adv*. 2009; 27(2): 195-226.
3. Tang WW, Zeng GM, Gong JL, Liang J, Xu P, Zhang C, et al. Impact of humic/fulvic acid on the removal of heavy metals from aqueous solutions using nanomaterials: a review. *Sci Total Environ*. 2014; 468-469: 1014-27.
4. Holmes P, James KA, Levy LS. Is low-level environmental mercury exposure of concern to human health? *Sci Total Environ*. 2009; 408(2): 171-82.
5. Manohar DM, Krishnan KA, Anirudhan TS. Removal of mercury (II) from aqueous solutions and chlor-alkali industry wastewater using 2-mercaptobenzimidazole-clay. *Water Res*. 2002; 36(6): 1609-19.
6. Organization WH. Guidelines for drinking-water quality. Available from: [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/guidelines/en](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/guidelines/en).
7. Eckenfelder WW. *Industrial water pollution control*: McGraw-Hill; 2000.
8. Bahrami M, Broomand S. [Application of nanoparticles for heavy metals removal from water and wastewater. 11th National Seminar on Irrigation and Evapotranspiration, Iran; 2011.
9. Dong C-K, Li X, Zhang Y, Qi J-Y, Yuan Y-F.  $Fe_3O_4$  nanoparticles decorated multi-walled carbon nanotubes and their sorption properties. *Chem Res Chin Univ*. 2009; 25: 936-40.
10. Hu J, Shao D, Chen C, Sheng G, Ren X, Wang X. Removal of 1-naphthylamine from aqueous solution by multiwall carbon nanotubes/iron oxides/cyclodextrin composite. *J Hazard Mater*. 2011; 185(1): 463-71.
11. Ren X, Chen C, Nagatsu M, Wang X. Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: a review. *Chem Eng J*. 2011; 170(2): 395-410.
12. Kashitarash Isfahani Z, Samadi MT, Alavi M, Manucherpoor N, Bakhani M. Efficiency of carbon nanotubes in municipal Solid Waste Landfill leachate (case study: treatment of Hamadan Landfill Leachate). *Water and Wastewater*. 2012; 82: 67-72.
13. Gupta VK, Agarwal S, Saleh TA. Chromium removal by combining the magnetic properties of iron oxide with adsorption properties of carbon nanotubes. *Water Res*. 2011; 45(6): 2207-12.
14. Liu Y, Feng X, Shen J, Zhu JJ, Hou W. Fabrication of a novel glucose biosensor based on a highly electroactive polystyrene/polyaniline/Au nanocomposite. *J Phys Chem B*. 2008; 112(30): 9237-42.

15. Yu CH, Al-Saadi A, Shih S-J, Qiu L, Tam KY, Tsang SC. Immobilization of BSA on silica-coated magnetic iron oxide nanoparticle. *J Physic Chem C*. 2008; 113(2): 537-43.
16. Zak AK, Majid WA, Abrishami ME, Yousefi R, Parvizi R. Synthesis, magnetic properties and X-ray analysis of Zn 0.97 X 0.03 O nanoparticles (X= Mn, Ni, and Co) using Scherrer and size-strain plot methods. *Solid State Sci*. 2012; 14(4): 488-94.
17. Monshi A, Foroughi MR, Monshi MR. Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD. *J Nano Sci Engin*. 2012; 2(3):154.
18. Rice EW, Association APH. Standard methods for the examination of water and wastewater: American Public Health Association. USA: Washington, DC; 2012.
19. Kosa SA, Al-Zhrani G, Salam MA. Removal of heavy metals from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes modified with 8-hydroxyquinoline. *Chem Engin J*. 2012; 181: 159-68.
20. Roy RK. Design of experiments using the Taguchi approach: 16 steps to product and process improvement: John Wiley & Sons; 2001.
21. Atieh MA. Effect of functionalized carbon nanofibers with carboxylic function group on the removal of zinc from water. *Int J Environ Sci Technol*. 2011; 2: 142-5.
22. Tawabini B, Al-Khaldi S, Atieh M, Khaled M. Removal of mercury from water by multiwalled carbon nanotubes. *Water Sci Tech*. 2010; 61(3).
23. Shadbad MJ, Mohebbi A, Soltani A. Mercury (II) removal from aqueous solutions by adsorption on multi-walled carbon nanotubes. *Korean J Chem Engin*. 2011; 28(4): 1029-34.
24. Inbaraj BS, Wang JS, Lu JF, Siao FY, Chen BH. Adsorption of toxic mercury (II) by an extracellular biopolymer poly (gamma-glutamic acid). *Bioresour Technol*. 2009; 100(1): 200-7.
25. 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 Engin J*. 2014; 237: 217-28.
26. Chiarle S, Ratto M, Rovatti M. Mercury removal from water by ion exchange resins adsorption. *Water Res*. 2000; 34(11): 2971-8.
27. Zabihi M, Ahmadpour A, Asl AH. Removal of mercury from water by carbonaceous sorbents derived from walnut shell. *J Hazard Mater*. 2009; 167(1-3): 230-6.
28. Green DW. Perry's chemical engineers' handbook: McGraw-hill New York; 2008.
29. Datsyuk V, Kalyva M, Papagelis K, Parthenios J, Tasis D, Siokou A, et al. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*. 2008; 46(6): 833-40.
30. Yu T, Zeng C, Ye M, Shao Y. The adsorption of Sb (III) in aqueous solution by Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>-</sup> modified carbon nanotubes. *Water Sci Technol Res*. 2013; 68(3): 658-64.
31. Chen C, Hu J, Shao D, Li J, Wang X. Adsorption behavior of multiwall carbon nanotube/iron oxide magnetic composites for Ni(II) and Sr(II). *J Hazard Mater*. 2009; 164(2-3): 923-8.

## Removal of mercury ( $Hg^{+2}$ ) from aqueous solutions by Coating multiwalled carbon nanotubes with iron oxide

Khodabakhshi A<sup>1</sup>, Asghareyan H<sup>1\*</sup>, Fdai A<sup>1</sup>, Sedehi M<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Health Engineering Dept., Shahrekord University of Medical Sciences, Shahrekord, I.R. Iran;

<sup>2</sup>Statistics and Epidemiology Dept., Shahrekord University of Medical Sciences, Shahrekord, I.R. Iran.

Received: 27/Jan/2015 Accepted: 18/Jun/2015

**Background and aims:** Heavy metal pollution is one of the most important environmental problems. Mercury is a highly toxic among the heavy metals which can cause impairment of pulmonary function and kidney. The main aim of this work was to evaluate the effectiveness of multi-walled carbon nanotubes combined with iron oxide to remove mercury in aqueous solutions.

**Methods:** In this experimental study was used to oxidize multi-walled carbon nanotubes combined with iron oxide to remove mercury. Effect of parameters was investigated such as pH solution, contact time, stirring speed, amount of nano-composite and interference (nitrate and chloride). Optimum conditions were determined by Taguchi statistical method.

**Results:** The results showed that was removed mercury 93% at pH= 7, stirring speed 150 rpm, 60 minutes contact time, initial concentration of mercury 80 mg/l and 60 mg amount of nano-composite. The study found mercury removal decrease 10% of by adding interfering factors (nitrate and chloride).

**Conclusion:** The results showed that can be used nanotubes coated with iron oxide as an easily and powerful absorbent for removal mercury from the drinking water and industrial wastewater.

**Keywords:** Absorption of mercury, Absorption, Carbon nanotubes, Nano-iron oxide.

**Cite this article as:** Khodabakhshi A, Asghareyan H, Fdai A, Sedehi M, Shakeri K. Removal of mercury ( $Hg^{+2}$ ) from aqueous solutions by Coating multiwalled carbon nanotubes with iron oxide. J Shahrekord Univ Med Sci. 2016; 17(6): 33-44.

---

**\*Corresponding author:**

Health Engineering Dept., Shahrekord University of Medical Sciences, Shahrekord, I.R. Iran;  
Tel: 00989133808272, E-mail: h.asghareyan1360@gmail.com