

Experimental Study on Removal of Mercury from Aqueous Solutions by Using Magnetite Carbon Nanotube (CNT) as Adsorbent

M. Hayati¹, S. Tourani²

1. MSc Student of Chemical Engineering, Dept. of Chemical Engineering, Mahshahr Branch, Islamic Azad University, Mahshahr, Iran
2. Assist. Prof., Dept. of Chemical Engineering, Mahshahr Branch, Islamic Azad University, Mahshahr, Iran
(Corresponding Author) somayeh_tcheming@yahoo.com

(Received July 2, 2018 Accepted Jan. 6, 2019)

To cite this article:

Hayati, M., Tourani, S., A 2019. "Experimental study on removal of mercury from aqueous solutions by using magnetite carbon nanotube (CNT) as adsorbent." Journal of Water and Wastewater, 30(6), 63-77.
Doi: 10.22093/wwj.2019.138327.2709. (In Persian)

Abstract

Removal of contaminants by adsorbent is a useful and effective way to remove heavy metals from wastewater and aqueous samples. Mercury is one of the heavy metals that is toxic to humans, animals and the environment. In this study, magnetic multi-walled carbon nanotube (MMWCNT) composite was synthesized and used to remove Hg(II) from aqueous solutions. This work was conducted on a laboratory scale and based on the design of experiment by the surface response methodology (RSM) and based on Box-Behnken design, and the effects of independent variables including pH, adsorbent dose, initial concentration of Hg and contact time in different levels were evaluated with the help of Design-Expert Stat-Ease Inc software. The properties of this magnetic adsorbent were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The results show that the adsorption of Hg(II) on magnetic MWCNT composite is strongly dependent on contact time and adsorbent dosage. The highest efficiency of removal mercury was about 85% and that occurred when pH=6, dose of adsorbent= 0.6 g/L, initial concentration of Hg(II)=10 ppm and contact time=150 minutes. The adsorption isotherm data was better fitted by Freundlich model, while kinetic data can be characterized by the pseudo-second-order rate kinetics. In general, it can be concluded that magnetic MWCNT adsorbent has a very high ability to remove mercury.

Keywords: Adsorption, Mercury, Magnetic carbon nanotube, Adsorption isotherms, Adsorption kinetics.

مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۰، شماره ۶، صفحه: ۶۳-۷۷

بررسی آزمایشگاهی حذف جیوه از محلول‌های آبی با استفاده از جاذب نانولوله کربنی مغناطیسی شده

مهدی حیاتی^۱، سمیه طورانی^۲

۱- کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، واحد ماهشهر،
دانشگاه آزاد اسلامی، ماهشهر، ایران
۲- استادیار، گروه مهندسی شیمی، واحد ماهشهر،
دانشگاه آزاد اسلامی، ماهشهر، ایران
somayeh_tcheming@yahoo.com (نویسنده مسئول)

(دریافت ۹۷/۴/۱۱ پذیرش ۹۷/۱۰/۱۶)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:
حیاتی، م.، طورانی، س.، ۱۳۹۸، "بررسی آزمایشگاهی حذف جیوه از محلول‌های آبی با استفاده از جاذب نانولوله کربنی مغناطیسی شده"
مجله آب و فاضلاب، ۳۰(۶)، ۶۳-۷۷. Doi: 10.22093/wwj.2019.138327.2709

چکیده

حذف آلودگی‌ها به وسیله جاذب، یک روش مفید و مؤثر برای حذف فلزات سنگین از نمونه‌های آبی است. جیوه یکی از انواع فلزات سنگین است که اثرات بسیار مخربی بر سلامت انسان و محیط زیست دارد. این پژوهش با هدف بررسی عملکرد نانولوله کربنی مغناطیسی شده، برای حذف جیوه از محلول‌های آبی انجام شد. از روش سطح پاسخ بر مبنای مدل باکس-بنکن برای ارزیابی اثر متغیرهای مستقل مانند pH محلول، غلظت اولیه جیوه، دز جاذب و زمان تماس بر عملکرد پاسخ (درصد حذف جیوه) استفاده شد. ابتدا نانولوله کربنی مغناطیسی شده سنتز شد و مشخصات جاذب به وسیله آنالیزهای SEM و FT-IR و XRD بررسی شد، سپس آزمایش‌های جذب بر اساس طراحی آزمایش انجام شد. نتایج حاصل از آنالیز مشخصات جاذب نشان داد که ذرات اکسید آهن به خوبی بر روی نانولوله‌های کربنی چند دیواره نشانده شده‌اند و جاذب خاصیت مغناطیسی پیدا کرده است. نتایج حاصل از انجام آزمایش‌ها توسط نرم‌افزار Design Expert آنالیز و تحلیل شد و مناسب‌ترین مدل برای رسم منحنی‌های سطح پاسخ که روش مرتبه دوم بوده است، مشخص شد. بر اساس نتایج آزمایش‌ها بیشترین راندمان حذف جیوه تحت شرایط pH برابر ۶، دز جاذب ۰/۶ گرم در لیتر، غلظت اولیه جیوه ۱۰ ppm و زمان تماس ۱۵۰ دقیقه حاصل شد که معادل ۸۵ درصد بود. با تطابق داده‌های آزمایشگاهی با مدل‌های ایزوترم و سینتیک مشخص شد که فرایند جذب از مدل ایزوترم فروندلیچ ($R^2 > 0/99$) و همچنین مدل سینتیک شبه مرتبه دوم ($R^2 > 0/99$) پیروی می‌کند. به‌طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که جاذب نانولوله کربنی مغناطیسی شده ظرفیت بسیار بالایی در حذف جیوه دارد.

واژه‌های کلیدی: جذب سطحی، جیوه، نانولوله کربنی مغناطیسی شده، ایزوترم جذب، سینتیک جذب

۱- مقدمه

صنایع تولید کود و صنایع تولید باتری است (Anagnostopoulos et al., 2012, Huang et al., 2016, Hadi et al., 2015) آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده^۱ مقدار غلظت جیوه در پساب خروجی را کمتر از ۱۰ میکروگرم در لیتر

یکی از فلزات سنگینی که از طریق صنعت وارد آب می‌شود، فلز سنگین جیوه است. انتشار مصنوعی جیوه ناشی از تخلیه پساب واحدهای صنعتی مانند واحدهای کلر آلکالی و پالایشگاه‌های نفت، احتراق سوخت‌های فسیلی مانند زغال سنگ، سوزاندن پسماندها در کوره‌های شهرداری، صنایع تولید لاستیک، صنایع تولید کاغذ،

¹ US Environmental Protection Agency (USEPA)

در پژوهشی توسط انبیا و امیرمحمودی، حذف جیوه با استفاده از نانوکربن متخلخل اشباع شده با سورفکتانت از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت که در آن، حداکثر جذب ۸۱/۶ درصد در زمان ۳۰۰ دقیقه، در pH برابر ۶ و غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم در لیتر جیوه گزارش شد (Anbia and Amirmahmoodi, 2016).

موندال و همکاران، برگ گیاه بامبو را به صورت پودری برای جداسازی جیوه از محلول‌های آبی به کار گرفتند. آن‌ها ظرفیت جذب بیشینه فلز جیوه بر روی جاذب را ۲۷/۱۱ میلی‌گرم بر گرم جاذب اندازه‌گیری کردند و نشان دادند که داده‌های تعادلی جذب منطبق بر ایزوترم فروندلیچ و سینتیک جذب با معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم سازگار است (Mondal et al., 2013).

در پژوهش دیگری، از نانولوله کربنی عامل‌دار با گروه کربوکسیل برای حذف فلز مس از محلول‌های آبی استفاده شده است. در شرایط بهینه شامل سطح ویژه جاذب برابر ۱۶۷ مترمربع بر گرم در pH برابر ۶ و مقدار جاذب ۲/۵ میلی‌گرم، حداکثر جذب ۶۸/۰۳ میلی‌گرم بر گرم گزارش شده است (Xiao et al., 2014).

در پژوهش‌های گذشته، تاکنون جذب جیوه با نانولوله کربنی مغناطیسی شده بررسی نشده است. در این پژوهش کامپوزیت نانولوله کربنی چند دیواره^۱ مغناطیسی شده سنتز شد و سپس برای حذف فلز جیوه از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفت. این کار در مقیاس آزمایشگاهی و بر اساس روش سطح پاسخ^۲ و طراحی باکس-بنکن^۳ صورت پذیرفت و اثرات متغیرهای مستقل از جمله pH، دز جاذب، غلظت اولیه جیوه و زمان تماس در سطوح مختلف مورد ارزیابی قرار گرفت و بهینه‌سازی با نرم‌افزار Design Expert انجام شد. خصوصیات جاذب، ایزوترم جذب و مدل سینتیک نیز بررسی شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد شیمیایی و تجهیزات

مواد شیمیایی مورد نیاز برای سنتز جاذب شامل کلرید آهن ۶ آبه ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) و سولفات آهن ۷ آبه ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)، اسید

(Nam et al., 2003) و برای آب آشامیدنی کمتر از ۱ میکروگرم در لیتر اعلام نموده است (Cui et al., 2012). قرار گرفتن در معرض جیوه اثرات مخربی در بدن ایجاد می‌کند مانند اختلالات عصبی و کلیوی، اختلال در عملکرد ریوی، درد قفسه سینه، آسیب مغزی و آسیب به سلول‌های جنینی (Berglund and Bertin, 1969, Dawlet et al., 2013, Jeon and Ha Park, 2005).

تبادل یونی، ترسیب، انعقاد و لخته‌سازی، تصفیه الکتروشیمیایی، جداسازی غشایی و اسمز معکوس تعدادی از روش‌های جداسازی می‌باشد که برای حذف جیوه در محلول‌های آبی استفاده شده است (Manohar et al., 2002) اما بعضی از این روش‌ها مشکلاتی مانند هزینه‌های عملیاتی بالا و تولید لجن زیاد و سمی و مشکلات دفع آن‌ها، عدم توانایی کاهش آلاینده تا حد استاندارد و نیاز به فرایندهای جانبی مثل پیش تصفیه را به همراه دارند (Wang et al., 2010, R. Nabi Bidhendi et al., 2007, Cai et al., 2014).

فرایند جذب سطحی یک روش مؤثر و مقرون به صرفه است که برای حذف جیوه با موفقیت مورد استفاده قرار گرفته است. مزیت اصلی این روش، هزینه عملیات کم، حذف فلزات سنگین بدون توجه به سمیت آن، دسترسی گسترده و زمان عملیاتی کوتاه است (Wang et al., 2015, Cox et al., 2000).

نانولوله‌های کربنی به علت ساختارهای منحصر به فردی که دارند، به عنوان یکی از انواع جاذب‌های جدید توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده‌اند. نانولوله‌های کربنی دارای شکل و اندازه‌های مختلفی هستند و بر اساس تعداد لایه‌های اتم‌های کربن در دیواره شان به نانولوله‌های تک جداره و چند جداره تقسیم بندی می‌شوند. (Ren et al., 2011) سطح ویژه بسیار زیاد، ساختار متخلخل و تو خالی، چگالی کم، تعامل قوی بین کربن و مولکول‌های آلاینده، اندازه کوچک، مقاومت مکانیکی بالا، هدایت الکتریکی قابل توجه، از جمله خواص نانولوله‌های کربنی هستند (Chen et al., 2009, Gong et al., 2009, Hu et al., 2009).

تجمع و گرانوله شدن نانولوله‌ها در محلول، سایت‌های فعال جذب آلاینده را کاهش می‌دهد که اخیراً برای برطرف نمودن این مشکل پژوهش‌های زیادی انجام شده است (Gupta et al., 2011, Zhang et al., 2011, Hashemzadeh et al., 2018).

¹ Multi Walled Carbon Nanotube (MWCNT)

² Respond Surface Method (RSM)

³ Box-Behnken

شده توسط آون در دمای ۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

برای نشان دادن نانوذرات اکسید آهن بر روی نانولوله کربنی عامل دار شده، مقدار ۲/۹۸ گرم از $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ و ۱/۵۳ گرم $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ همراه ۱۵۰ میلی لیتر آب مقطر به ۱ گرم نانولوله کربنی عامل دار شده اضافه شد. تمام مراحل در دمای ۷۰ درجه سلسیوس و حضور گاز نیتروژن انجام شد. به محلول فوق به صورت قطره قطره مقدار ۳۰ میلی لیتر $NaOH$ نیم مولار اضافه شد تا pH به ۱۱ برسد. پس از هم زدن محلول به مدت یک ساعت، مخلوط حاصل در دمای ۷۰ درجه سلسیوس قرار گرفت. پس از چهار ساعت برای رساندن pH به ۷، محلول در چند مرحله با آب مقطر شستشو داده شد و در نهایت جاذب مغناطیسی $MWCNT/Fe_3O_4$ به دست آمده به مدت ۳ ساعت در آون و در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس قرار داده شد تا کاملاً خشک شود.

۲-۳- آزمایش های جذب سطحی جیوه

برای بررسی عملکرد جاذب نانولوله کربنی مغناطیسی شده، از یک سیستم ناپیوسته و از روش طراحی آزمایش استفاده شد. به همین منظور روش سطح پاسخ^۲ بر مبنای طراحی باکس-بنکن برای ۴ متغیر مستقل با ۳ سطح در نظر گرفته شد.

pH، دز جاذب، غلظت اولیه جیوه و زمان تماس به عنوان متغیرهای مستقل و درصد حذف به عنوان متغیر وابسته در نظر گرفته شد. در جدول ۱ متغیرهای مستقل و محدوده و سطوح تجربی آنها آورده شده است. تعداد مراحل آزمایش با استفاده از معادله ۱ تعیین شد (Amouei et al., 2016)

$$N = 2(K-1) + cp \quad (1)$$

که در این معادله N تعداد آزمایش ها، K تعداد متغیرهای مورد مطالعه و cp تعداد نقاط مرکزی است.

در جدول ۲ تعداد و شرایط آزمایش های طراحی شده توسط نرم افزار و مقدار درصد حذف جیوه اندازه گیری شده آورده شده است.

نیتریک و اسید سولفوریک و نیز محلول ppm ۱۰۰۰ استاندارد جیوه از شرکت مرک^۱ آلمان تهیه شد. نانولوله کربنی استفاده شده در این پژوهش ساخت شرکت US Research Nanomaterial کشور آمریکا بود که توسط شرکت پیشگامان نانو مواد ایرانیان تهیه شد.

در این پژوهش روش اسپکتروفتومتری برای اندازه گیری جیوه مورد استفاده قرار گرفت. به همین منظور از دستگاه اسپکتروفتومتر مرئی-فرابنفش مدل ۷۳۱۵ شرکت Jenway ساخت کشور انگلستان و برای تعیین pH محلول ها از pH متر مدل ۸۲۷ شرکت Metrohm سوئیس استفاده شد.

به منظور اختلاط مناسب و یکسان ماده جذب شونده و جاذب در محلول های مورد آزمایش، از دستگاه شیکر انکوباتور مدل Innova 4430 آمریکا با دور ۲۴۰ rpm استفاده شد و برای جداسازی جاذب از محلول نمونه از دستگاه سانتریفیوژ مدل z200 شرکت Hermle آلمان استفاده شد.

تعیین ترکیب شیمیایی نانولوله کربنی مغناطیسی شده توسط XRD مدل XPert PRO MPD شرکت PANalytical هلند انجام گرفت. همچنین برای مشخص نمودن خصوصیات و گروه های عاملی نانو جاذب از دستگاه FT-IR شرکت Perkin Elmer آمریکا استفاده شد.

مورفولوژی سطح جاذب سنتز شده و شکل و اندازه ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 روی جاذب توسط SEM مدل Te Scan-Mira III ساخت کشور جمهوری چک تعیین شد.

۲-۲- سنتز جاذب

نحوه تهیه کامپوزیت نانولوله کربنی مغناطیسی شده، با اندکی تغییرات در روش ارائه شده توسط چن و همکاران (Chen et al., 2009) انجام شد. ابتدا ۱۰۰ سی سی اسید نیتریک و ۳۰۰ سی سی اسید سولفوریک به ۵ گرم نانولوله کربنی خالص اضافه شد و در دمای ۶۰ درجه سلسیوس در حمام اولتراسونیک با فرکانس ۴۰ قرار داده شد. پس از گذشت ۳ ساعت برای از بین بردن حالت اسیدی، محتویات درون حمام اولتراسونیک از آن خارج و با آب مقطر شستشو شد تا pH آن خنثی شود و در نهایت جاذب عامل دار

^۱ Merck

^۲ Response Surface Methodology (RSM)

تمامی آزمایش‌ها در ارلن‌های شیشه‌ای به حجم ۵۰ میلی‌لیتر در دمای محیط ۲۵ درجه سلسیوس و دور شیکر ۲۴۰rpm انجام شد. محلول جیوه با غلظت مورد نیاز از طریق رقیق‌سازی محلول ۱۰۰۰ppm استاندارد جیوه با آب مقطر تهیه شد. تنظیم pH با استفاده از سود ۲ نرمال و اسید سولفوریک ۴ مولار انجام شد. بعد از اتمام زمان تماس، مخلوط صاف شد و جداسازی جاذب توسط دستگاه سانتریفیوژ انجام شد و در نهایت با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر، میزان جذب نهایی در طول موج ۴۹۴ nm قرائت و راندمان حذف جیوه طبق معادله ۲ تعیین شد (Foo and Hameed, 2010).

$$\%R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \quad (2)$$

که در آن

C_0 غلظت اولیه جیوه و C_e غلظت تعادلی در محلول برحسب ppm است. مقدار جیوه جذب شده در واحد جرم جاذب از معادله ۳ محاسبه می‌شود (Foo and Hameed, 2010)

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{M} \quad (3)$$

که در آن

V حجم محلول بر حسب لیتر و M جرم جاذب بر حسب گرم است.

۲-۴- ایزوترم جذب سطحی

در این پژوهش به منظور بررسی تحلیل داده‌های تجربی و توصیف رفتار جاذب و تعیین الگوی پیش‌بینی جذب از مدل‌های ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ استفاده شد. معادله خطی این دو ایزوترم تعادلی به صورت زیر است (Ertugay and Bayhan, 2008).

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_{max} b}\right)\left(\frac{1}{C_e}\right) + \frac{1}{q_{max}} \quad (4)$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

که در این معادلات

جدول ۱- محدوده و سطوح متغیرهای مستقل برای طرح باکس- بنکن

Table 1. Levels of independent variables for Box-Behnken design

Independent variables	Symbols	Low	Middle	High
		-1	0	+1
pH	X ₁	3	6	9
Dose of adsorbent (g/L)	X ₂	0.2	0.6	1
Initial concentration (ppm)	X ₃	10	25	40
Contact time (min)	X ₄	30	90	150

جدول ۲- شرایط و نتایج آزمایش‌های جذب جیوه توسط جاذب نانولوله کربنی مغناطیسی شده

Table 2. Experimental results for Hg(II) removal by magnetic MWCNT

Run	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	%Removal
1	6(0)	1(1)	25(0)	30(-1)	32
2	3(-1)	0.6(0)	10(-1)	90(0)	71
3	6(0)	0.6(0)	25(0)	90(0)	47
4	6(0)	1(1)	25(0)	150(1)	74
5	6(0)	0.2(-1)	25(0)	30(-1)	14
6	6(0)	0.6(0)	40(1)	150(1)	39
7	9(1)	0.6(0)	40(1)	90(0)	34
8	6(0)	0.6(0)	10(-1)	30(-1)	39
9	6(0)	1(1)	10(-1)	90(0)	82
10	9(1)	0.2(-1)	25(0)	90(0)	28
11	9(1)	0.6(0)	25(0)	150(1)	51
12	6(0)	1(1)	40(1)	90(0)	37
13	3(-1)	1(1)	25(0)	90(0)	43
14	6(0)	0.6(0)	10(-1)	150(1)	85
15	6(0)	0.2(-1)	40(1)	90(0)	13
16	3(-1)	0.2(-1)	25(0)	90(0)	27
17	6(0)	0.6(0)	40(1)	30(-1)	15
18	3(-1)	0.6(0)	25(0)	30(-1)	23
19	6(0)	0.6(0)	25(0)	90(0)	49
20	6(0)	0.6(0)	25(0)	90(0)	44
21	9(1)	1(1)	25(0)	90(0)	54
22	6(0)	0.6(0)	25(0)	90(0)	51
23	3(-1)	0.6(0)	40(1)	90(0)	31
24	9(1)	0.6(0)	10(-1)	90(0)	73
25	6(0)	0.2(-1)	10(-1)	90(0)	63
26	6(0)	0.6(0)	25(0)	90(0)	44
27	6(0)	0.2(-1)	25(0)	150(1)	19
28	3(-1)	0.6(0)	25(0)	150(1)	41
29	9(1)	0.6(0)	25(0)	30(-1)	39

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ویژگی‌ها و مشخصات جاذب سنتز شده

در شکل ۱ تصویر مربوط به آنالیز SEM برای نانولوله کربنی چند دیواره خالص و نانولوله چند دیواره مغناطیسی شده در ۲۰ keV نشان داده شده است. در این تصویر جاذب سنتز شده به صورت لوله‌های درهم پیچیده و با قطر متوسط ۲۰ نانومتر نمایان است. ذرات سفید و براق در شکل ۱-b نشان دهنده اکسید آهن در سطح کربن نانولوله چند جداره است و همچنین مشاهده می‌شود که توزیع عنصر آهن روی سطح جاذب تقریباً یکنواخت است.

در شکل ۲ آنالیز XRD برای نانولوله کربنی چند دیواره خالص و نانولوله کربنی مغناطیسی شده با استفاده از پرتو Cu Ka محدود زوایه $2\theta = 80^\circ \sim 20^\circ$ تحت دمای محیط ارائه شده است. در شکل ۲-a پیک ایجاد شده در زوایه $2\theta = 23/463^\circ$ مربوط به کربن موجود در ساختار نانولوله کربنی است (Yegane Badi et al., 2015). شکل ۲-b، چهار پیک اصلی را در پیک‌های $57/29^\circ$ ، $30/29^\circ$ ، $35/654^\circ$ ، $43/35^\circ$ نشان می‌دهد که بیانگر وجود مگنتیت و ماژیمت بر روی نانولوله کربنی چند دیواره است (Chen et al., 2009, Imai and Gloyna, 1990). در شکل ۳ الگوی پراش XRD مربوط به نانولوله کربنی مغناطیسی سنتز شده با الگوی پراش مرجع مگنتیت مقایسه شده است.

C_e غلظت تعادلی جیوه برحسب ppm، q_e مقدار جیوه جذب شده در زمان تعادل برحسب میلی‌گرم بر گرم، q_{max} حداکثر ظرفیت جذب برحسب میلی‌گرم بر گرم و b ثابت لانگمیر برحسب لیتر بر میلی‌گرم است. n و K_f ثوابت تجربی ایزوترم فروندلیچ هستند که به ترتیب ظرفیت جذب توسط جاذب و شدت جذب را نشان می‌دهند و هر دو به دما وابسته‌اند.

۲-۵- بررسی سینتیک جذب سطحی

در این پژوهش از معادلات سینتیکی پرکاربرد شبه درجه اول و شبه درجه دوم استفاده شد. فرم خطی این دو مدل سینتیکی به صورت زیر است (Ho and Mckay, 1998).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (6)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

که در این معادلات

q_e و q_t به ترتیب ظرفیت جذب در زمان تعادل و زمان t برحسب میلی‌گرم بر گرم و k_1 ضریب سرعت واکنش شبه درجه اول برحسب min^{-1} و k_2 ثابت سرعت واکنش شبه درجه دوم برحسب گرم بر میلی‌گرم دقیقه است.

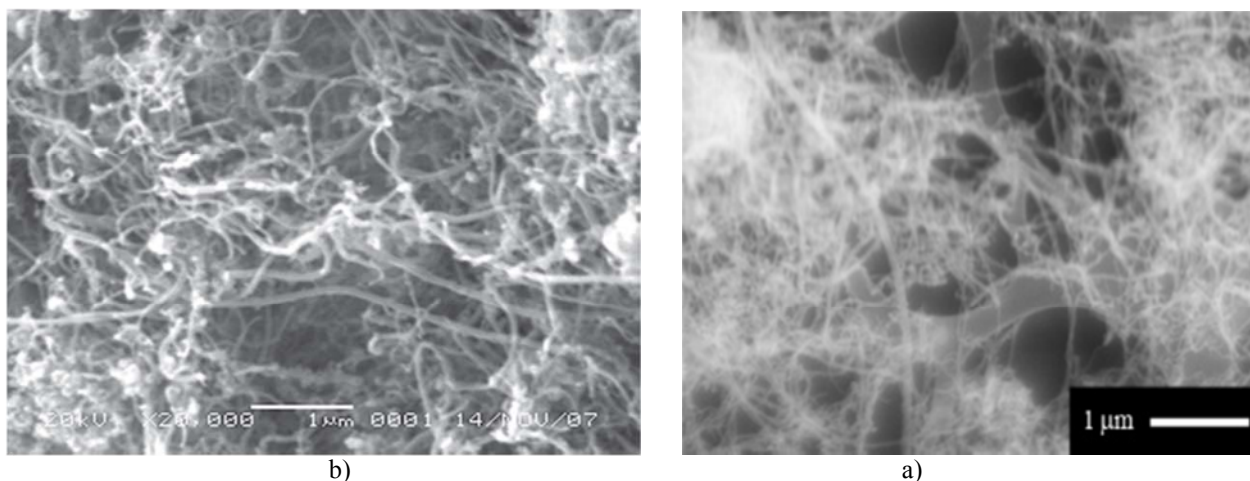


Fig. 1. SEM images of (a) MWCNT (b) Magnetic MWCNT

شکل ۱- تصویر آنالیز SEM مربوط به (a) نانولوله کربنی چند دیواره خالص و (b) نانولوله کربنی چند دیواره مغناطیسی شده

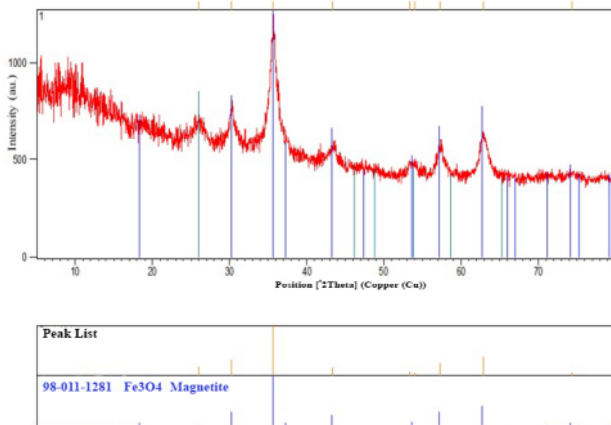


Fig. 3. Comparison of the XRD Pattern of magnetic MWCNT in this study with Magnetite Reference Diffraction Pattern (Imai and Gloyna, 1990)

شکل ۳- مقایسه الگوی پراش XRD نانولوله کربنی مغناطیسی شده در این پژوهش با الگوی پراش مرجع مگنتیت (Imai and Gloyna, 1990)

همچنین پیک موجود در نزدیکی 930 cm^{-1} نشان دهنده حضور باند O-H است که می تواند متعلق به گروه کربوکسیلیک اسید باشد. محدوده 1580 cm^{-1} مربوط ساختار سیلندری کربنی نمونه (صفحات گرافن لوله شده) است (Sadegh et al., 2014). ارتعاشات کششی C-H گروه آلدئید در محدوده 2700 cm^{-1} ظاهر شده است (Hadavifar et al., 2014). پیک ایجاد شده در محدوده $3416/99\text{ cm}^{-1}$ نشان از ارتعاش کششی O-H (گروه های هیدروکسیل و نیز آب جذب شده به صورت شیمیایی) در سطح جاذب دارد (Hu et al., 2009). با توجه به تحلیل های ارائه شده می توان به این اطمینان رسید که ذرات اکسید آهن به خوبی روی سطح جاذب نانولوله کربنی چند دیواره قرار گرفته اند و خاصیت مغناطیسی در نانولوله ایجاد شده است.

۲-۳- آنالیز آماری

مدل های پیش بینی شده جذب جیوه توسط جاذب نانولوله های کربنی مغناطیسی شده با استفاده از روش سطح پاسخ و نرم افزار Design Expert در جدول ۳ نشان داده شده است. همان طور که در جدول ۳ مشاهده می شود از بین چهار مدل مطالعه شده، مدل مرتبه دوم انطباق بیشتری با داده ها داشت. در نهایت با به کارگیری روش

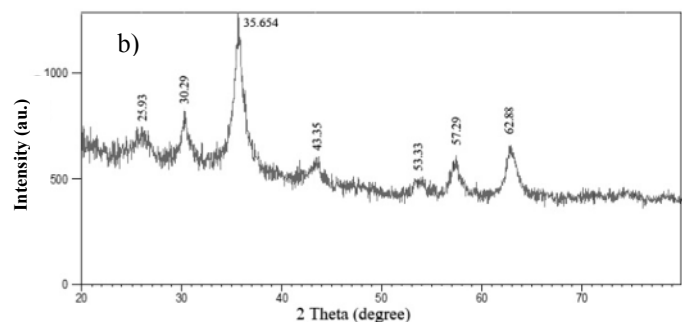
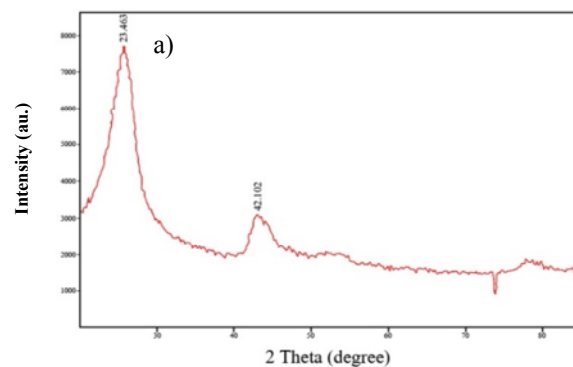


Fig. 2. XRD patterns of (a) MWCNT (b) Magnetic MWCNT (b)

شکل ۲- آنالیز X-Ray مربوط به (a) نانولوله کربنی چند دیواره خالص (b) نانولوله کربنی مغناطیسی شده

دیگر پیک های مشاهده شده در شکل ۲- b مانند $62/88^\circ$ ، $2\theta = 53/33^\circ$ مربوط به هماتیت^۱ است (Hu et al., 2005). لذا این آنالیز نشان می دهد که به طور موفقیت آمیزی نانوذرات اکسید آهن روی نانولوله کربنی چند دیواره خالص نشانده شده اند و جاذب خاصیت مغناطیسی پیدا کرده است.

در ادامه به منظور تأیید تشکیل اکسید آهن در ساختار جاذب مورد مطالعه از آنالیز FTIR نیز استفاده شد. شکل ۴ نشان دهنده آنالیز FTIR برای نانولوله کربنی چند دیواره خالص و نانولوله کربنی چند دیواره مغناطیسی شده است. بر اساس استانداردهای موجود، پهنای باند اطراف 580 cm^{-1} نشان دهنده پیوند Fe-O در ساختار نمونه است که در جاذب سنتز شده در این پژوهش نیز پیک ایجاد شده در $576/61\text{ cm}^{-1}$ مربوط به حضور ذرات Fe_3O_4 (نانوذره مغناطیسی مگنتیت) است (Fan and Li, 2012).

¹ Hematite

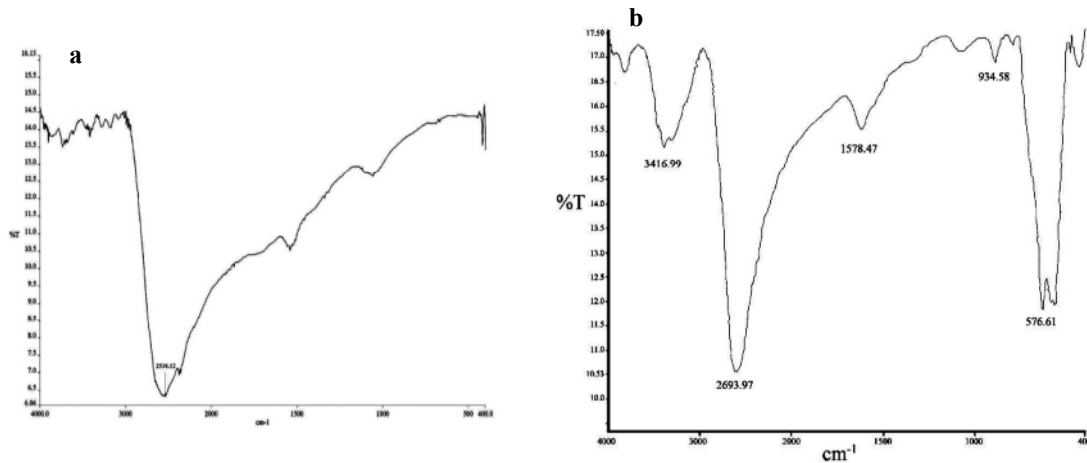


Fig. 4. FTIR spectrum of (a) MWCNT (b) Magnetic MWCNT

شکل ۴- آنالیز FTIR مربوط به (a) نانولوله کربنی چند دیواره خالص و (b) نانولوله کربنی مغناطیسی شده

Table 3. The predicted models of adsorption of mercury by magnetic MWCNT using RSM method
 جدول ۳- مدل‌های پیش‌بینی شده جذب جیوه توسط جاذب نانولوله‌های کربنی مغناطیسی شده با استفاده از روش سطح پاسخ

Source	P- value	Lack of fit P- value	Adjusted R ²	Predicted R ²	Suggested equation
Linear	<0.0001	0.0170	0.7839	0.7142	
2F1	0.4665	0.0154	0.7829	0.5568	
Quadratic	0.0046	0.0574	0.8985	0.7220	Suggested
Cubic	0.0254	0.3257	0.9719	0.6218	

P-Value نشان‌دهنده اهمیت بیشتر ضرایب مربوطه است. همانطور که مشاهده می‌شود عواملی همچون زمان و مقدار جاذب مصرفی، بیشترین تأثیر را در فرایند جذب داشته‌اند. با توجه به جدول ۴ اثرات متقابل پارامترهای زمان-مقدار جاذب به دلیل P-Value کم و F-Value زیاد، نسبت به سایر اثرات متقابل متغیرها از اهمیت بیشتری برخوردارند. مقدار P کوچک‌تر از ۰/۰۵ نشان می‌دهد که فاکتور مربوطه در مدل مهم است. مقدار فاکتورهای مربوط به P بزرگ‌تر از ۰/۱، تأثیر معنی‌داری بر روی مدل ندارند و با حذف آنها می‌توان مدل را اصلاح نمود.

۳-۳- بررسی متغیرهای عملیاتی مؤثر بر جذب سطحی

نمودار آشفتگی^۱ رسم شده در شکل ۵ بیانگر این موضوع است که هر متغیر به تنهایی چه تأثیری بر راندمان جذب دارد. لازم به توضیح است که در نمودار آشفتگی برای بررسی اثر هر پارامتر، بقیه

آمارای سطح پاسخ، فرم معادله پیشنهادی به صورت معادله ۸ که نشان‌دهنده ارتباط تجربی متغیرهای آزمایش و درصد راندمان به صورت کدگذاری شده است، به دست آمد

(۸)

$$\begin{aligned} \% \text{Removal} = & 30.7349 + 3.1111 X_1 + \\ & 22.0833 X_2 - 2.3990 X_3 + 0.5465 X_4 \\ & + 2.08333 X_1 X_2 + 0.00555 X_1 X_3 - 0.008333 X_1 X_4 \\ & + 0.2083 X_2 X_3 + 0.3854 X_2 X_4 - 0.00611 X_3 X_4 \\ & - 0.2129 X_1^2 - 34.6354 X_2^2 + 0.028704 X_3^2 - 0.0020601 X_4^2 \end{aligned}$$

با توجه به پارامترهای آمارای ذکر شده در جدول ۳، مقدار بالای R² بیانگر این است که حذف جیوه توسط نانولوله‌های کربنی مغناطیسی شده می‌تواند به وسیله این مدل تعریف شود. به منظور تعیین اثرهای اصلی و برهمکنش‌های مهم از نظر آمارای و از لحاظ تأثیرگذاری در بازدهی جذب فلز سنگین جیوه، از تحلیل واریانس آنالیز ANOVA استفاده شد. مقدار زیاد F-value و مقدار کم

¹ Perturbation

جدول ۴- نتایج رگرسیون مدل حذف جیوه توسط جاذب نانولوله‌های کربنی مغناطیسی شده

Table 4. The ANOVA results for the response surface quadratic model for adsorption of Hg(II)

Source	Coefficient estimate	Standard error	F-value	P-value (probability> F)
Model	47.00	2.83	18.70	< 0.0001
X ₁	3.58	1.83	3.85	0.0700
X ₂	13.17	1.83	51.95	< 0.0001
X ₃	-20.33	1.83	123.90	< 0.0001
X ₄	12.25	1.83	44.97	< 0.0001
X ₁ X ₂	2.50	3.16	0.62	0.4426
X ₁ X ₃	0.25	3.16	0.00624	0.9381
X ₁ X ₄	-1.50	3.16	0.22	0.6427
X ₂ X ₃	1.25	3.16	0.16	0.6987
X ₂ X ₄	9.25	3.16	8.55	0.0111
X ₃ X ₄	-5.50	3.16	3.02	0.1041
X ₁ ²	-1.92	2.48	0.60	0.4533
X ₂ ²	-5.54	2.48	4.97	0.0426
X ₃ ²	6.46	2.48	6.76	0.0210
X ₄ ²	-7.42	2.48	8.91	0.0098

پارامترها ثابت در نظر گرفته می‌شوند. همانطور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، افزایش عامل pH موجب افزایش حدود ۵ درصد راندمان حذف جیوه شده است. در pHهای اسیدی وجود یون H⁺ مانع از جذب یون جیوه روی سطح جاذب شده و به علت مثبت بودن بار سطح جاذب، رقابتی میان یون جیوه و سطح جاذب در پیوند با H⁺ به وجود می‌آید و مانع از جذب کامل یون می‌شود (Hashemzadeh et al., 2018)

در pHهای قلیایی به علت کاهش بار مثبت، سطح رقابت بین پروتون و یونهای جیوه برای سایت‌های فعال جاذب کم شده و بازده جذب تا حدودی افزایش می‌یابد ولی وجود یون OH⁻ باعث واکنش یونهای جیوه و هیدروکسید و تشکیل رسوب جیوه نیز می‌شود که این رسوبات در محلول پایداراند و روی سطح جاذب، جذب نمی‌شوند (Zhang et al., 2017)، بنابراین می‌توان گفت تغییرات pH تقریباً ثابت و خطی است و تأثیر قابل توجهی بر جذب جیوه ندارد. این نتایج با دیگر پژوهش‌هایی که از جاذب‌هایی مثل نانولوله کربنی عامل‌دار شده (Zhang et al., 2017) و نانولوله کربنی چند جداره (Moustafa et al., 2014) برای جذب سطحی جیوه استفاده نموده‌اند نیز هم‌خوانی دارد. همچنین مشخص شد که افزایش مقدار جاذب مصرفی موجب افزایش ۲۰ درصدی حذف جیوه شده است. به همان مقدار که میزان جاذب افزایش می‌یابد، در واقع سایت‌های فعال موجود در سطح نانولوله کربنی و در نتیجه کارایی فرایند جذب بیشتر می‌شود. نتایج مشابهی توسط سایر پژوهشگران گزارش شده است (Kosa et al., 2012).

همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت اولیه جیوه، راندمان جذب از ۷۰ به ۳۰ درصد کاهش می‌یابد. با افزایش تعداد یونهای فلزی در محلول‌های آبی، رقابت برای دسترسی به سایت‌های فعال افزایش می‌یابد و تمامی این مکان‌ها در مواجهه با برخورد با یون‌ها قرار می‌گیرند. در نهایت می‌توان به این نتیجه رسید که با افزایش غلظت جیوه، سطح نانولوله‌های کربنی سریع اشباع می‌شود و جذب یونهای فلزی و درصد حذف کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر ثابت بودن تعداد جایگاه‌های فعال سطح جاذب در مقابل افزایش میزان یونهای جیوه، علت اصلی کاهش راندمان حذف در برابر افزایش غلظت آلاینده می‌باشد. نتایج پژوهش حاضر با پژوهش جهان تیغ و همکاران در حذف جیوه با استفاده از

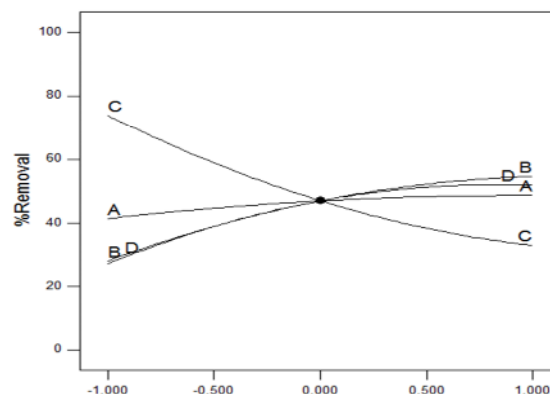
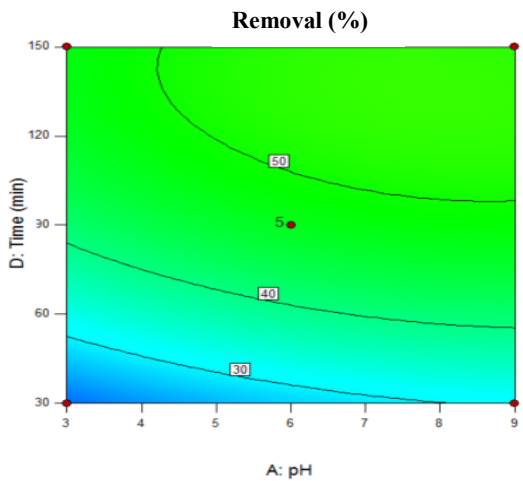


Fig. 5. Perturbation plot for Hg(II) removal by magnetic MWCNT; (A) pH, (B) Adsorbent dosage (C) Initial concentration, (D) contact time

شکل ۵- تأثیر متغیرهای مستقل بر راندمان جذب جیوه بر روی نانولوله‌های کربنی مغناطیسی شده: (A) pH، (B) مقدار جاذب مصرفی، (C) غلظت اولیه جیوه، (D) زمان تماس

راندمان حذف جیوه ندارد اما در زمان تماس ۳۰ دقیقه، با افزایش عامل pH، راندمان حذف جیوه تنها در حدود ۱۰ درصد افزایش داشته است. در مقدار ثابت pH با افزایش زمان تماس، میزان حذف جیوه از ۳۰ به بیشتر از ۵۰ درصد تغییر می‌کند. شکل ۷ تأثیر دو عامل میزان جاذب مصرفی و غلظت اولیه جیوه را نشان می‌دهد. در غلظت اولیه ۱۰ ppm افزایش مقدار جاذب مصرفی موجب افزایش ۴۰ درصدی حذف جیوه شده است اما در غلظت‌های زیاد، افزایش جاذب مصرفی منجر به افزایش حدود ۲۰ درصد جذب جیوه شده است. در یک مقدار ثابت جاذب، راندمان حذف جیوه با افزایش غلظت اولیه در حدود ۴۰ درصد کاهش یافته است. توجه به این نکته بسیار مهم است که با افزایش مقدار جاذب و کاهش غلظت اولیه محلول جیوه به صورت همزمان، حذف جیوه به میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد.



نانولوله کربنی عامل دار شده، مطابقت دارد (Jahantigh et al., 2018). پارامتر زمان نیز اثری مشابه با پارامتر مقدار جاذب مصرفی دارد. افزایش زمان تماس سبب می‌شود یون‌های جیوه بیشتری با جاذب برخورد کرده و جذب شوند. در پژوهش هاشم‌زاده و همکاران نیز حذف برخی از فلزات سنگین با استفاده از نانولوله کربنی اصلاح شده با عامل کیتوزان از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفته و در آن، بازده حذف با افزایش زمان تماس افزایش یافته است که با نتایج پژوهش حاضر مطابقت دارد (Hashemzadeh et al., 2018).

شکل ۶ تأثیر همزمان دو عامل pH و زمان تماس را بر میزان جذب جیوه نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود در زمان تماس بیشتر از ۹۰ دقیقه، افزایش عامل pH هیچ تأثیری بر

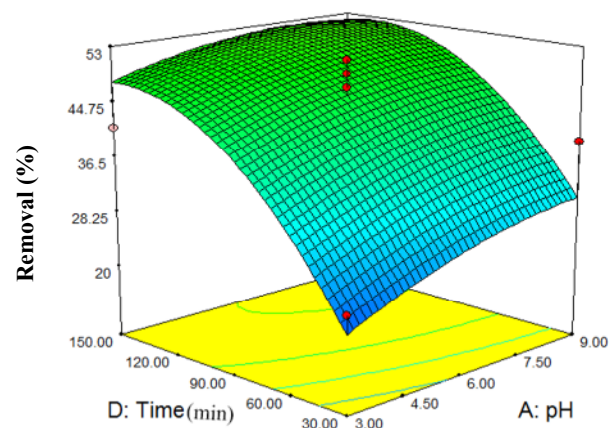


Fig. 6. Contour and 3D plots for Hg(II) removal vs. pH and contact time

شکل ۶- نمای سه بعدی و دو بعدی راندمان حذف جیوه با تغییرات زمان و pH

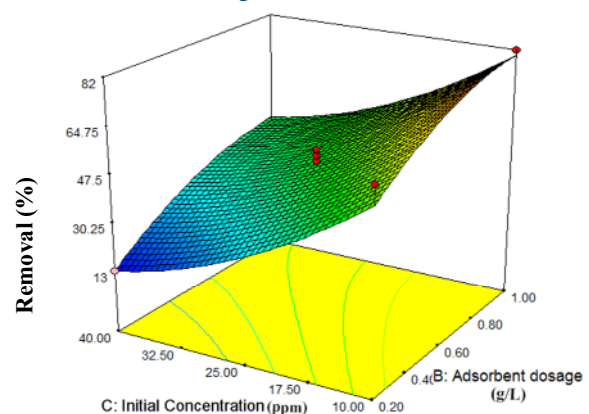
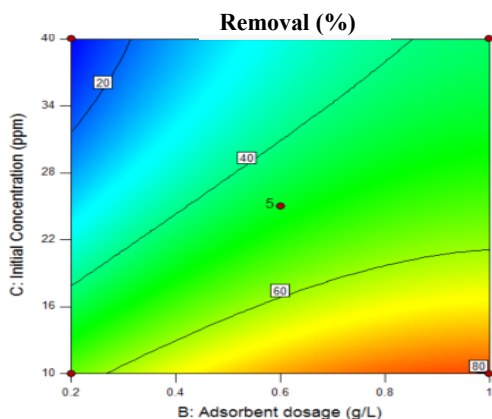


Fig. 7. Contour and 3D plots for Hg(II) removal vs. Initial concentration and Adsorbent dosage

شکل ۷- نمای سه بعدی و دو بعدی راندمان حذف جیوه با تغییرات غلظت اولیه جیوه و میزان جاذب مصرفی

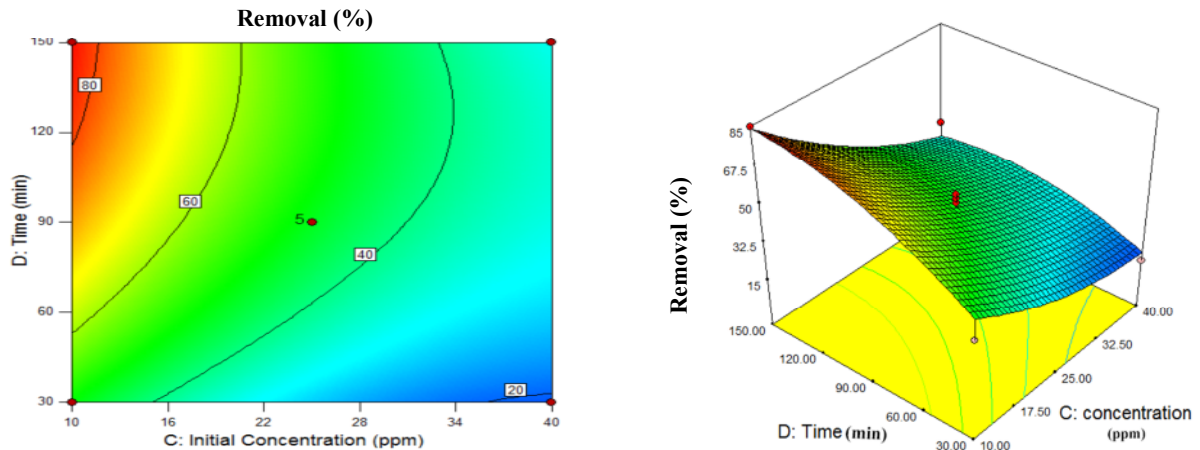


Fig. 8. Contour and 3D plots for Hg(II) removal vs. Contact time and Initial concentration

شکل ۸- نمای سه بعدی و دو بعدی راندمان حذف جیوه با تغییرات زمان تماس و غلظت اولیه

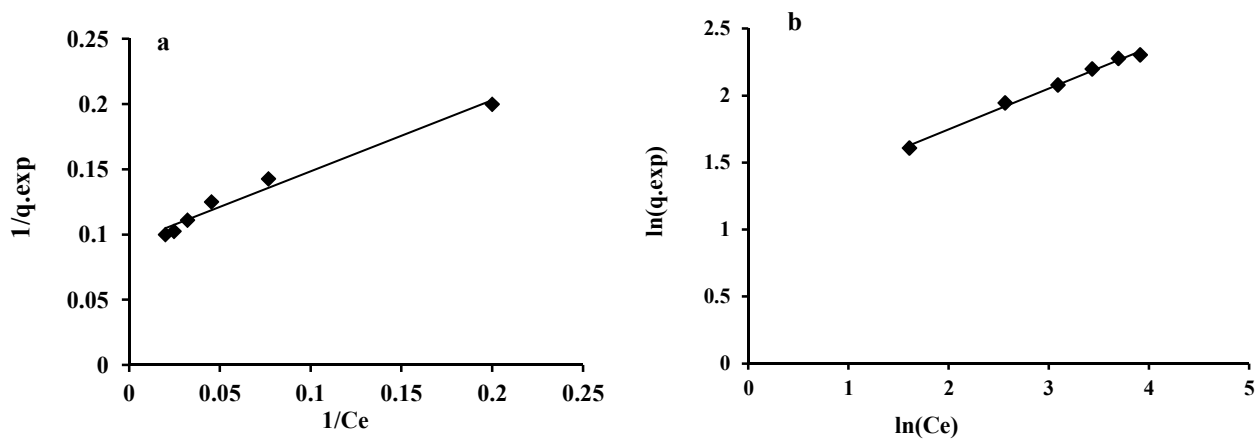


Fig. 9. Adsorption isotherm plots (a) Langmuir isotherm and (b) Freundlich isotherm

شکل ۹- منحنی تعادلی ایزوترم (a) لانگمیر و (b) فروندلیچ جذب سطحی جیوه به وسیله نانولوله کربنی مغناطیسی شده

۳-۴- بررسی ایزوترم جذب سطحی

در شکل ۹ نمودارهای حاصل از دو مدل ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ آورده شده است. همچنین مقدار پارامترهای مربوط به این مدل‌ها در جدول ۵ ارائه شده است.

جدول ۵- پارامترهای محاسبه شده برای مدل‌های ایزوترمی

Table 5. The parameters of isotherm models for Hg(II) adsorption by magnetic MWCNT

Isotherm	Parameters	Values	R ²
Langmuir	q _{max} (mg/g)	10.639	0.95
	b (L/mg)	0.1726	
Freundlich	K _f	3.112	0.99
	n	3.2687	

همانطور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، در غلظت اولیه کم جیوه، زمان تماس تأثیر بسزایی در فرایند حذف جیوه دارد به طوری که در این ناحیه و در مقدار ثابت غلظت اولیه جیوه، با افزایش زمان تماس راندمان حذف جیوه تا بیش از ۴۰ درصد افزایش می‌یابد. با افزایش زمان تماس مولکول‌های جیوه زمان کافی برای جذب بر روی جاذب را دارند.

همانطور که مشاهده می‌شود افزایش عامل غلظت اولیه جیوه باعث کاهش میزان راندمان حذف جیوه به مقدار ۲۰ درصد شده است و در زمان‌های زیاد با افزایش غلظت اولیه راندمان بیش از ۶۰ درصد کاهش داشته است.

بر مبنای مدل لانگمیر برابر با $10/639$ میلی‌گرم بر گرم حاصل شد. در مطالعه چن و همکاران برای جذب نیکل و استرانسیوم با جاذب نانولوله کربنی عامل‌دار شده، این پارامتر $9/18$ میلی‌گرم بر گرم گزارش شده است (Chen et al., 2009). در حالی که مقدار این پارامتر در پژوهش انبیا و همکاران برای جذب جیوه توسط نانوکربن متخلخل اشباع شده با سورفکتانت، $7/4$ میلی‌گرم بر گرم بوده است (Anbia and Amirmahmoodi, 2016). بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که نانولوله کربنی مغناطیسی شده در پژوهش حاضر نسبت به نانوکربن متخلخل اشباع شده با سورفکتانت در پژوهش‌های مذکور از کارایی بهتری برخوردار است.

۳-۵- بررسی سینتیک جذب سطحی

در جدول ۶ مقدار مربوط به هر یک از مدل‌های سینتیکی با استفاده از تطابق بین داده‌های آزمایشگاهی با مدل‌های سینتیکی برای غلظت اولیه 10 ppm و در شکل ۱۰ تطابق میان داده‌ها و مدل‌های سینتیکی آورده شده است. پس از تطابق میان داده‌ها و با توجه به مقدار $R^2 = 0/99$ مشخص شد که فرایند جذب از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند. همچنین مقدار R^2 برای مدل شبه مرتبه اول برابر با $0/94$ به دست آمد. مقدار ظرفیت جذب تعادلی به دست آمده از داده‌های آزمایشگاهی $q_{e(\text{exp})}$ همخوانی بیشتری با ظرفیت جذب تعادلی به دست آمده از مدل شبه مرتبه دوم $q_{e(\text{cal})}$ دارد.

بنابراین می‌توان نتیجه گرفت فرایند جذب جیوه از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی کرده و مشخص شد که جذب شیمیایی، مرحله محدود کننده در فرایند جذب بوده است. در پژوهشی که توسط تانگ و همکاران برای حذف همزمان آترازین و فلز مس از پساب به وسیله جاذب نانولوله مغناطیسی انجام گرفت، مشاهده شد که سینتیک فرایند جذب از معادله سینتیکی درجه دوم پیروی می‌کند (Tang et al., 2012).

همان‌طور که در جدول ۵ مشاهده می‌شود، ضریب همبستگی برای مدل فروندلیچ بیشتر از مدل لانگمیر است هر چند که مقادیر ضریب تعیین هر دو ایزوترم بیشتر از $0/9$ است و این موضوع نشان می‌دهد که هر دو ایزوترم، فرایند جذب را به خوبی بررسی می‌کنند اما ضریب تعیین برای مدل فروندلیچ بیشتر از مدل لانگمیر است؛ پس می‌توان نتیجه گرفت که فرایند جذب جیوه به وسیله نانولوله‌های کربنی مغناطیسی شده از ایزوترم فروندلیچ پیروی می‌کند. این مطلب بیانگر این است که فلز جیوه به صورت چند لایه‌ای و ناهمگن روی جاذب جذب شده است.

حداکثر مقدار ظرفیت جذب به دست آمده با استفاده از مدل ایزوترم لانگمیر در دمای 30 کلوین برابر با $10/639$ میلی‌گرم بر گرم است. به کمک ایزوترم لانگمیر می‌توان مشخص کرد که یک سیستم جذبی، سیستمی مطلوب یا غیر مطلوب است. این خصوصیت سیستم به وسیله پارامتر بدون بعد ضریب جداسازی یا پارامتر تعادلی (R_L) مشخص می‌شود. R_L با معادله ۹ بیان می‌شود

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (9)$$

که در این معادله C_0 غلظت اولیه بر حسب میلی‌گرم در لیتر b ثابت لانگمیر بر حسب لیتر بر میلی‌گرم و R_L بیانگر مطلوب یا غیر مطلوب بودن سیستم جذب است.

اگر $R_L = 0$ باشد، سیستم جذبی برگشت ناپذیر، اگر R_L بین صفر و یک باشد مطلوب و اگر $R_L = 1$ باشد، سیستم جذبی خطی یا نامطلوب است (Ertugay and Bayhan, 2008). در این پژوهش مقدار R_L برابر $0/367$ و مقدار $1/n$ برابر $0/306$ به دست آمد که نشانگر مطلوب و سودمند بودن سیستم جذب است (Naiya et al., 2008). در پژوهش حاضر حداکثر ظرفیت جذب

جدول ۶- پارامترهای محاسبه شده از مدل‌های سینتیکی

Table 6. Kinetic parameters of Hg(II) adsorption on magnetic MWCNT

Initial concentration (ppm)	$q_{e,\text{exp}}$ (mg/g)	Pseudo-first-order model			Pseudo-second-order model		
		$q_{e,\text{cal}}$ (mg/g)	K_1 (min^{-1})	R^2	$q_{e,\text{cal}}$ (mg/g)	K_2 (g/mg min)	R^2
10	10.639	8.71	0.025	0.94	11.91	0.0029	0.99

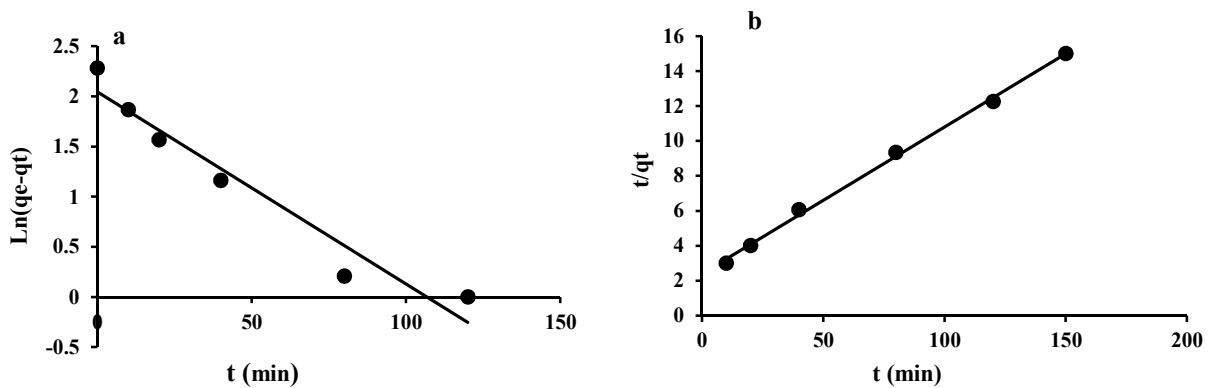


Fig. 10. Kinetic plots of (a) Pseudo-first-order model, (b) Pseudo-second-order model
شکل ۱۰- منحنی سینتیکی (a) مدل شبه مرتبه اول و (b) مدل شبه مرتبه دوم جذب سطحی جیوه

۱۰ ppm و زمان ۱۵۰ دقیقه به دست آمد. نتایج حاصل از بررسی‌های تعادلی نشان داد که فرایند جذب از مدل ایزوترم فروندلیچ پیروی می‌کند. همچنین با مطالعه مدل‌های مختلف سینتیکی مشخص شد که فرایند جذب از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند. در مجموع نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که جذب سنتز شده می‌تواند به عنوان جاذبی مناسب برای حذف جیوه از محیط‌های آبی در نظر گرفته شود.

۵- قدردانی

به این وسیله از حمایت دانشگاه آزاد اسلامی واحد ماهشهر در انجام این پژوهش قدردانی می‌شود.

۴- نتیجه‌گیری

مطابق نتایج این پژوهش، درصد حذف فلز جیوه با افزایش مقدار جاذب و زمان تماس افزایش و با افزایش غلظت اولیه جیوه، کاهش می‌یابد. همچنین نتایج نشان داد که عامل pH اثر چندانی بر فرایند جذب ندارد و با افزایش این پارامتر درصد حذف جیوه تنها به مقدار خیلی جزئی افزایش پیدا خواهد کرد و از آنجایی که pH بهینه در محدوده pH آب‌های طبیعی قرار دارد، بنابراین نیازی به تغییرات pH در حین کار با جاذب نیست که این امر باعث کاهش هزینه‌ها در صنعت خواهد شد. با توجه به نتایج محاسبات، بیشترین بازدهی جذب برابر ۸۵ درصد به دست آمد. بهترین شرایط برای حذف جیوه در pH برابر ۶، دز جاذب ۰/۶ گرم در لیتر، غلظت اولیه جیوه

References

- Amouei A., Asgharnia H.A., Karimian K., Mahdavi Y., Balarak D. & S.M., G. 2016. Optimization of dye reactive orange 16 (RO16) adsorption by modified sunflower stem using response surface method from aqueous solutions. *Journal of Rafsanjan University of Medical Sciences*, 14, 813-826. (In Persian)
- Anagnostopoulos, V. A., Manariotis, I. D., Karapanagioti, H. K. & Chrysikopoulos, C. V. 2012. Removal of mercury from aqueous solutions by malt spent rootlets. *Chemical Engineering Journal*, 213, 135-141.
- Anbia, M. & Amirmahmoodi, S. 2016. Removal of Hg (II) and Mn (II) from aqueous solution using nanoporous carbon impregnated with surfactants. *Arabian Journal of Chemistry*, 9, S319-S325.
- Berglund, F. & Bertin, M. 1969. *Chemical fallout*, Springfield, Tomas Publisher, USA.
- Cai, J., Shen, B., Li, Z., Chen, J. & He, C. 2014. Removal of elemental mercury by clays impregnated with KI and KBr. *Chemical Engineering Journal*, 241, 19-27.
- Chen, C., Hu, J., Shao, D., Li, J. & Wang, X. 2009. Adsorption behavior of multiwall carbon nanotube/iron oxide magnetic composites for Ni (II) and Sr (II). *Journal of Hazardous Materials*, 164, 923-928.

- Cox, M., El-Shafey, E. I., Pichugin, A. A. & Appleton, Q. 2000. Removal of mercury (II) from aqueous solution on a carbonaceous sorbent prepared from flax shive. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 75, 427-435.
- Cui, H., Qian, Y., Li, Q., Zhang, Q. & Zhai, J. 2012. Adsorption of aqueous Hg (II) by a polyaniline/attapulgite composite. *Chemical Engineering Journal*, 211-212, 216-223.
- Dawlet, A., Talip, D., Mi, H. & Malikezhati, Y. 2013. Removal of mercury from aqueous solution using sheep bone charcoal. *Procedia Environmental Sciences*, 18, 800-808.
- Ertugay, N. & Bayhan, Y. K. 2008. Biosorption of Cr (VI) from aqueous solutions by biomass of *Agaricus bisporus*. *Journal of Hazardous Materials*, 154, 432-439.
- Fan, X.-J. & Li, X. 2012. Preparation and magnetic property of multiwalled carbon nanotubes decorated by Fe₃O₄ nanoparticles. *New Carbon Materials*, 27, 111-116.
- Foo, K. Y. & Hameed, B. H. 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156, 2-10.
- Gong, J.-L., Wang, B., Zeng, G.-M., Yang, C.-P., Niu, C.-G., Niu, Q.-Y. et al. 2009. Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 1517-1522.
- Gupta, V. K., Agarwal, S. & Saleh, T. A. 2011. Synthesis and characterization of alumina-coated carbon nanotubes and their application for lead removal. *Journal of Hazardous Materials*, 185, 17-23.
- Hadavifar, M., Bahramifar, N., Younesi, H. & Li, Q. 2014. Adsorption of mercury ions from synthetic and real wastewater aqueous solution by functionalized multi-walled carbon nanotube with both amino and thiolated groups. *Chemical Engineering Journal*, 237, 217-228.
- Hadi, P., To, M.-H., Hui, C.-W., Lin, C. S. K. & Mckay, G. 2015. Aqueous mercury adsorption by activated carbons. *Water Research*, 73, 37-55.
- Hashemzadeh, F., Hasani, A., Ahmad Panahi, H. & Borghei, S. M. 2018. Evaluation of the removal of heavy metals (cadmium, lead, and zinc) from aqueous solutions using multi-walled carbon nanotubes modified with chitosan. *Journal of Water and Wastewater* 29 (3), 31-41. (In Persian)
- Ho, Y. S. & Mckay, G. 1998. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Safety and Environmental Protection*, 76, 183-191.
- Hu, J., Chen, C., Zhu, X. & Wang, X. 2009. Removal of chromium from aqueous solution by using oxidized multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 1542-1550.
- Hu, J., Chen, G. & Lo, I. M. C. 2005. Removal and recovery of Cr (VI) from wastewater by maghemite nanoparticles. *Water Research*, 39, 4528-4536.
- Huang, S., Ma, C., Liao, Y., Min, C., Du, P. & Jiang, Y. 2016. Removal of mercury (II) from aqueous solutions by adsorption on poly(1-amino-5-chloroanthraquinone) nanofibrils: equilibrium, kinetics, and mechanism Studies. *Journal of Nanomaterials*, Vol. 2016, Article ID: 7245829.
- Imai, A. & Gloyna, E. F. 1990. Effects of pH and oxidation state of chromium on the behavior of chromium in the activated sludge process. *Water Research*, 24, 1143-1150.
- Jahantigh, F., Mortazavi, S. M. & Qoreishy, S. M. B. 2018. Mercury removal from contaminated water resources using modified multi walled carbon nanotubes. *Journal of Water and Wastewater*. 29(3), 42-53. (In Persian)
- Jeon, C. & Ha Park, K. 2005. Adsorption and desorption characteristics of mercury (II) ions using aminated chitosan bead. *Water Research*, 39, 3938-3944.

- Kosa, S. A., Al-Zhrani, G. & Abdel Salam, M. 2012. Removal of heavy metals from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes modified with 8-hydroxyquinoline. *Chemical Engineering Journal*, 181-182, 159-168.
- Manohar, D. M., Anoop Krishnan, K. & Anirudhan, T. S. 2002. Removal of mercury (II) from aqueous solutions and chlor-alkali industry wastewater using 2-mercaptobenzimidazole-clay. *Water Research*, 36, 1609-1619.
- Mondal, D. K., Nandi, B. K. & Purkait, M. K. 2013. Removal of mercury (II) from aqueous solution using bamboo leaf powder: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 891-898.
- Moustafa, Y. M. M., Morsi, R. & Hassan, M. 2014. Mercury removing capacity of multiwall carbon nanotubes as detected by cold vapor atomic absorption spectroscopy: kinetic and equilibrium studies. *International Journal of Chemical, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, 8(7), 690-696.
- Nam, K., H. Gomez-Salazar, S. & Tavlarides, L. 2003. Mercury (II) adsorption from wastewaters using a thiol functional Adsorbent. *Industrial and Chemistry Research*, 42 (9), 1955-1964.
- Naiya, T. K., Bhattacharya, A. K. & Das, S. K. 2008. Removal of Cd (II) from aqueous solutions using clarified sludge. *Journal of Colloid and Interface Science*, 325, 48-56.
- Nabi Bidhendi, G. R., Torabian, A., Ehsani, H. & Razmkhah, N. 2007. Evaluation of industrial dyeing wastewater treatment with coagulants and polyelectrolyte as a coagulant aid. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 4(1), 29-36.
- Ren, X., Chen, C., Nagatsu, M. & Wang, X. 2011. Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: a review. *Chemical Engineering Journal*, 170, 395-410.
- Sadegh, H., Shahryari-Ghoshekandi, R. & Kazemi, M. 2014. Study in synthesis and characterization of carbon nanotubes decorated by magnetic iron oxide nanoparticles. *International Nano Letters*, 4, 129-135.
- Tang, W.-W., Zeng, G.-M., Gong, J.-L., Liu, Y., Wang, X.-Y. Liu, Y.-Y., et al. 2012. Simultaneous adsorption of atrazine and Cu (II) from wastewater by magnetic multi-walled carbon nanotube. *Chemical Engineering Journal*, 211-212, 470-478.
- Wang, L. K., Tay, J.-H., Tay, S. T. L. & Hung, Y.-T. 2010. *Handbook of environmental bioengineering*, Springer Science & Business Media, Berlin.
- Wang, Y., Zhang, Y., Hou, C., Qi, Z., He, X. & Li, Y. 2015. Facile synthesis of monodisperse functional magnetic dialdehyde starch nano-composite and used for highly effective recovery of Hg(II). *Chemosphere*, 14, 26-33
- Xiao, D.-L., Li, H., He, H., Lin, R. & Zuo, P.-L. 2014. Adsorption performance of carboxylated multi-wall carbon nanotube-Fe₃O₄ magnetic hybrids for Cu (II) in water. *New Carbon Materials*, 29, 15-25.
- Yegane Badi, M., Azari, A., Esrafil, A., Ahmadi, E. & Gholami, M. 2015. Performance evaluation of magnetized multiwall carbon nanotubes by iron oxide nanoparticles in removing fluoride from aqueous solution. *Journal of Mazandaran University of Medical Science*, 25, 128-142. (In Persian)
- Zhang, D., Pan, B., Wu, M., Wang, B., Zhang, H., Peng, H. et al. 2011. Adsorption of sulfamethoxazole on functionalized carbon nanotubes as affected by cations and anions. *Environmental Pollution*, 159, 2616-2621.
- Zhang, D., Yin, Y. & Liu, J.-F. 2017. Removal of Hg²⁺ and methylmercury in waters by functionalized multi-walled carbon nanotubes: adsorption behavior and the impacts of some environmentally relevant factors. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 29(1), 161-169.