

عامل دار کردن نانوذرات Fe_3O_4 از طریق پیوندزنی مرکاپتو بنزوئیک اسید برای حذف موثر جیوه از آب‌های آلوده

طاهره پورصابری، مصطفی حسنی سعدی، مرتضی رضاپور* و سید کامران ترکستانی

اعضای هیات علمی پژوهشگاه صنعت نفت

دریافت: اردیبهشت ۱۳۹۰، بازنگری: شهریور ۱۳۹۰، پذیرش: آبان ۱۳۹۰

چکیده: یک نانوجاذب مغناطیسی جدید از طریق اصلاح نانوذرات Fe_3O_4 با ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES) و ۴-مرکاپتو بنزوئیک اسید برای حذف یون‌های جیوه از محلول‌های آبی تهیه شد. ۴-مرکاپتو بنزوئیک اسید از طریق برهمکنش بین گروه‌های کربوکسیلیک ۴-مرکاپتو بنزوئیک اسید و گروه‌های آمین APTES به Fe_3O_4 پیوندزده شد. نانوجاذب به دست آمده با روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR) و آنالیز وزن سنجی گرمایی (TGA) بررسی شد. نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده برای جذب یون‌های جیوه از طریق برهم کنش با گروه‌های مرکاپتوی موجود بر سطح Fe_3O_4 مورد استفاده قرار گرفت. مطالعات جذب برحسب عوامل pH، زمان تماس و اثر برخی یون‌های موجود در محلول آبی انجام شد. بازیابی جیوه‌ی جذب شده تا ۹۹٫۳٪ توسط 1M-HCl امکان پذیر است و نانوجاذب پیشنهادی قابلیت استفاده‌ی مجدد را دارد.

واژه‌های کلیدی: متالوپورفیرین؛ مگنتایت؛ نمونه‌های آبی؛ اصلاح سطح؛ یون جیوه.

مقدمه

ایجاد می‌کند [۵ و ۶]. جیوه به عنوان یکی از اولویت‌های USEPA محسوب شده و بیشترین حد مجاز آن برای تخلیه آب‌های سطحی و آب‌های آشامیدنی به ترتیب $10 \mu\text{g/l}$ و $1 \mu\text{g/l}$ است [۷ و ۸]. برخی روش‌های مرسوم برای حذف جیوه در غلظت‌های بالا تدوین شده‌اند [۹] اما این روش‌ها در غلظت‌های زیر 100 ppm کارایی ندارند [۱۰]. روش‌های جذب سطحی برای پساب‌های با غلظت کم جیوه مورد توجه بوده و گستره‌ی وسیعی از جاذب‌ها

جیوه به طور طبیعی در پوسته‌ی زمین وجود دارد و طی فعالیت آتشفشانی آزاد می‌شود. Hg (II) از طریق پساب فرآیندهای صنعتی مانند صنایع کاغذ، پالایش نفت، معدن، آبکاری، رنگ، باتری، مواد دندانپزشکی، سموم، حشره‌کش‌ها و غیره وارد محیط زیست می‌شود [۱ تا ۴]. مشخص شده که حضور جیوه در محیط‌های آبی مشکلات جدی برای سلامت انسان و حیوانات

شرکت سیگما-آلدریج خریداری شد.

تجهیزات

الگوهای پراش XRD نمونه‌های جامد در گستره‌ی 2θ از 5° تا 80° با استفاده از پراش سنج PW-1840 ساخت شرکت فیلیپس با تابش $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ گرفته شد. اندازه و ریخت شناسی نمونه‌ها با دستگاه SEM مدل XL 30 از شرکت فیلیپس^(۳) مجهز به نرم افزار microstructure distance measurement بررسی شد. ترموگرام نمونه‌ها بین 20° و 1000° درجه سانتی‌گراد با سرعت گرمایش $10^\circ \text{Cmin}^{-1}$ با دستگاه TGA مدل 851 ساخت شرکت متلر تولدو^(۴) تهیه شد. طیف‌های FTIR با طیف سنج مدل 88IFS ساخت شرکت بروکر^(۵) گرفته شدند. آنالیز کربن، هیدروژن و نیتروژن به وسیله‌ی تجزیه‌گر عنصری واریو ماکس^(۶) انجام شد. اندازه‌گیری‌های pH با دستگاه pH متر مترام^(۷) 691 انجام شد. آنالیز عنصری گوگرد با دستگاه تجزیه‌گر کربن/گوگرد مدل لکو^(۸) CS-125 انجام شد. مقدار جیوه به وسیله‌ی دستگاه طیف سنجی جذب اتمی بخار سرد (CVAAS)^(۹) مدل FIMS-400 شرکت پرکین - المر و مقدار سایر فلزات به وسیله‌ی جذب اتمی شعله‌ای مدل 80-180 شرکت هیتاچی اندازه‌گیری شدند.

تهیه‌ی جاذب

سنتر نانوذرات Fe_3O_4 پیوند زده شده با گروه‌های مرکاپتو طی سه مرحله انجام شد:

تهیه‌ی نانوذرات مغناطیسی

از روش هم رسوبی شیمیایی بهبود یافته طبق روش مایتی^(۱۰) و همکارانش استفاده شد [۴۰]. مطابق این روش 0.028 مول آهن (III) کلرید شش آبه و 0.016 مول آهن (II) کلرید چهار آبه در 320 ml آب مقطر حل شدند. مخلوط به دست آمده تحت نیتروژن و دمای 80°C به مدت یک ساعت هم زده شد. سپس 40 ml محلول آمونیاک قطره قطره افزوده شد و همزدن یک ساعت دیگر ادامه یافت و سپس تا دمای اتاق خنک شد. در نهایت ذرات Fe_3O_4

توسط کریشنان^(۱) و آنبرودهان^(۲) مرور شده‌اند [۱۱].

به دلیل داشتن مساحت سطحی زیاد و آسانی جداسازی توسط میدان مغناطیسی خارجی، ذرات مغناطیسی با اندازه‌ی نانو به عنوان جاذب‌های توانمندی محسوب می‌شوند [۱۲ تا ۱۷]. اصلاح سطح جهت بهبود کارایی نانوذرات مغناطیسی ضروری است و استفاده از ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES) در این زمینه کاربرد فراوانی یافته است [۱۸ تا ۲۳]. در این حالت گروه‌های آمینی سطحی ایجاد شده عامل دار کردن را به آسانی انجام می‌دهند. در نتیجه تمایل به جذب گونه‌ی شیمیایی در نانوذره القا می‌شود که می‌تواند به طور گزینشی عمل نماید [۲۴]. در عمل، ترکیبات آلی پیچیده کننده‌ی یون‌ها برای عاملدار کردن سطح به کار می‌روند؛ این ذرات برای حذف یون‌های فلزی از محلول‌های آبی کاربرد دارند [۲۵ تا ۳۷]. تا آن جایی که مشخص است، Hg (II) تمایل زیادی به لیگندهای حاوی گوگرد دارد و این ترکیبات به طور موفقیت آمیزی برای ساخت الکترودهای جیوه‌گزين به کار رفته‌اند [۳۸ و ۳۹]. بنابراین تثبیت لیگندهای گوگردار بر سطح نانوذرات مغناطیسی جاذب ایده آلی را برای حذف گزینشی جیوه فراهم می‌آورد.

در این مقاله مگنتایت پوشش داده شده با ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان که با ۴-مرکاپتوبنزوئیک اسید عامل‌دار شده است برای حذف جیوه از محیط‌های آبی استفاده شد. همچنین اثر pH، زمان تماس و برخی کاتیون‌های موجود در محلول بر جذب جیوه بررسی شدند.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

آهن (III) کلرید شش آبه ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، آهن (II) کلرید چهار آبه ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)، ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES)، دی کلرومتان (DCM)، N و N-دی متیل فرمامید (DMF)، دی سیکلوهگزیل کربو دی ایمید (DCHC)، متانول، آمونیاک، جیوه نیترات و نیترات سایر یون‌های فلزی از شرکت شیمیایی مرک تهیه شدند. ۴-مرکاپتوبنزوئیک اسید ($99\% \leq$) از

1. Krishnan 2. Anirudhan 3. Philips 4. Mettler Toledo
8. Leco 9. Cold vapor atomic absorption spectrometry

5. Bruker 6. Vario MAX 7. Metrohm
10. Maity

DMF حل و قطره قطره به سوسپانسیون افزوده شد. مخلوط به مدت ۸ ساعت بازروانی شد [۴۲] و نانوذرات $Fe_3O_4/APTES/SH$ به وسیله آهنربا جدا شدند. برای حذف مرکاپتوبنزوتیک اسیدهایی که به طور الکترواستاتیک به $Fe_3O_4/APTES$ چسبیده اند، ذرات با DCM، DMF و متانول شسته شدند. شمایی از فرآیند اصلاح سطح در شکل ۱ آمده است. براساس گزارش‌های علمی اعلام شده، در مرحله اول بین گروه‌های آمینی APTES و گروه‌های OH نانوذرات آهن حذف آب صورت گرفته و پیوند کووالانسی تشکیل می‌شود [۴۳]. به طور مشابه در مرحله بعد بین گروه‌های آمینی APTES و گروه‌های کربوکسیلیک متالوپورفیرین واکنش تراکمی رخ داده و پیوند آمیدی تشکیل می‌شود که تشکیل این پیوندهای کووالانسی با طیف FTIR قابل ردیابی است.

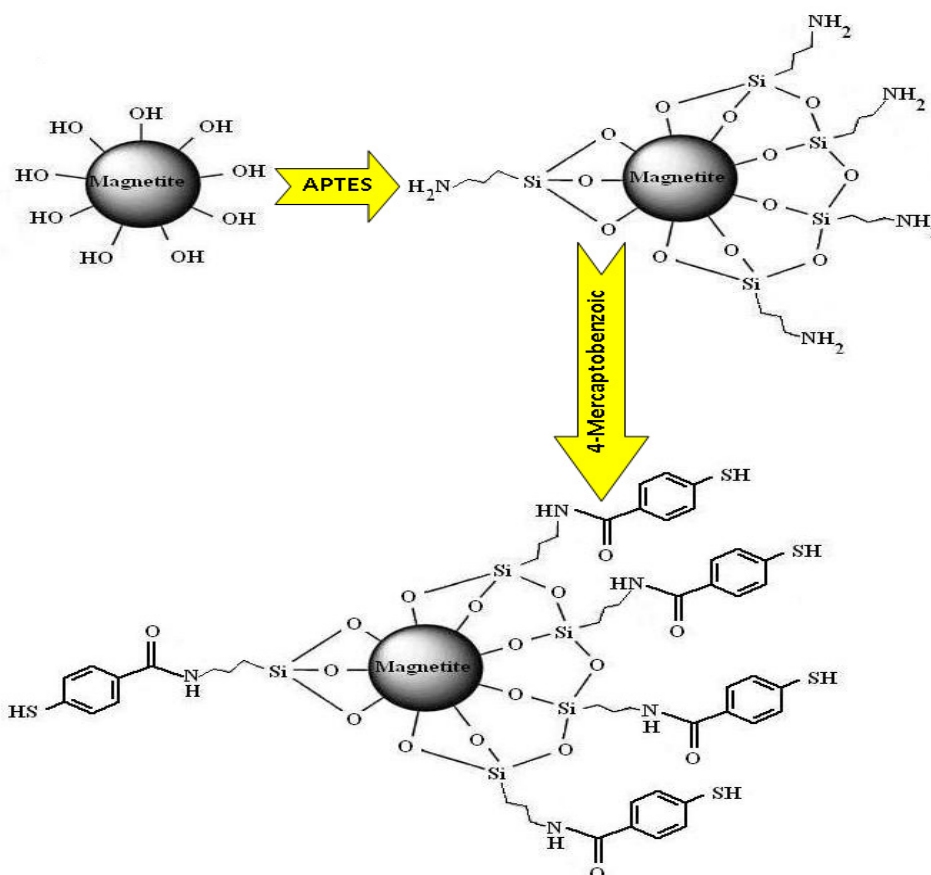
رسوب کرده و با آب داغ شسته و بوسیله آهنربا جدا و خشک شدند.

تهیه‌ی نانوذرات اصلاح شده

نانوذرات Fe_3O_4 در محلول ۱:۱ اتانول- آب پراکنده شده و تحت نیتروژن، APTES به آن افزوده شد. برای دستیابی به اصلاح سطح بهینه، نسبت مولی APTES به Fe_3O_4 ، ۱:۴ انتخاب شد [۴۱]. سپس محلول تا دمای اتاق سرد شد. نانوذرات اصلاح شده با APTES با آهنربا جدا، با اتانول و آب مقطر شسته و در دمای $70^\circ C$ در خلأ خشک شدند.

تهیه‌ی نانوذرات عامل دار شده

نانوذرات $Fe_3O_4/APTES$ و DCHC به یک بالن ته گرد حاوی DMF تحت نیتروژن افزوده و سپس ۴- مرکاپتوبنزوتیک اسید در



شکل ۱ عامل دار کردن شیمیایی سطح مگنتایت با استفاده از APTES و ۴- مرکاپتوبنزوتیک اسید

فرایند جذب

با مخلوط کردن نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{APTES}/\text{SH}$ با محلول آبی حاوی جیوه به نسبت ۱:۱۰ (gl^{-1} ، جرم نانوجاذب / حجم محلول) بررسی‌ها انجام شد. در یک ظرف دردار ۱۰ ml محلول آبی Hg^{2+} با غلظت 10 mg l^{-1} و ۱۰۰ mg پودر خشک نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{APTES}/\text{SH}$ افزوده شدند. ظرف در دمای اتاق و با سرعت ۲۰۰ rpm به مدت ۲۰ min تکان داده شد. قبل از اندازه گیری جاذب جداسازی شد. بازده حذف جیوه براساس رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\text{بازده حذف جیوه (\%)} = \frac{C_R - C_0}{C_0} \times 100$$

که C_0 و C_R به ترتیب غلظت‌های اولیه و نهایی یون جیوه قبل و بعد از جداسازی هستند.

اثر کاتیون‌های موجود

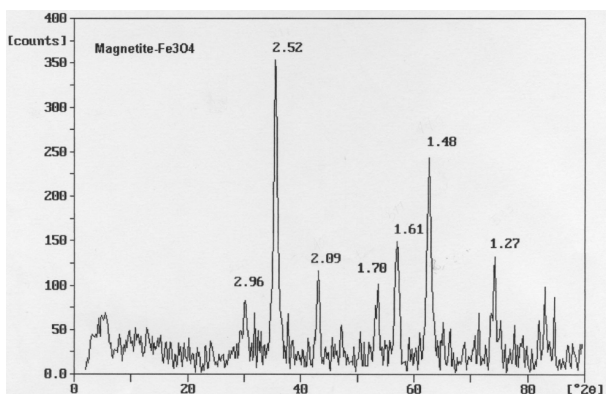
جذب دوکاتیونی (جیوه به همراه کاتیون دیگر موجود در محیط) بر روی نانوجاذب در حضور کاتیون‌هایی مانند یون‌های قلیایی و قلیایی خاکی و برخی یون‌های فلزات سنگین بررسی شد. این آزمایش‌ها در غلظت ثابت 20 mg l^{-1} Hg(II) و غلظت 40 mg l^{-1} سایر کاتیون‌ها انجام شد.

واجذب و احیا

به منظور بررسی برگشت پذیری واکنش جذب جیوه بر روی نانوجاذب، امکان احیای جاذب حاوی جیوه بررسی شد. ۱۰ ml محلول حاوی یون جیوه با غلظت 20 mg l^{-1} با 0.1 g نانوجاذب به مدت ۲۰ min همزده شد و نانوذرات به وسیله آهنربا جدا شدند. نانوذرات جدا شده به وسیله 5 mg l^{-1} HCl به عنوان محلول عاری ساز با غلظت‌های متفاوت (1 M - 0.25) با همزدن به مدت ۵ min شستشو شدند. غلظت یون جیوه در محلول صاف شده اندازه گیری و درصد واجذب محاسبه شد.

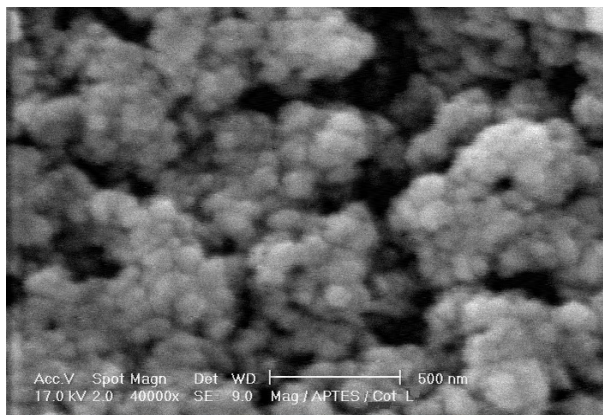
نتیجه‌ها و بحث

بررسی ساختار و اندازه‌ی ذرات توسط XRD و SEM Fe_3O_4 به منظور بررسی خلوص فاز الگوی پراش X، نانو ذرات Fe_3O_4 (شکل ۲) با الگوی مرجع مگنتایت (کارت شماره ۱۹-۶۲۹) از کمیته‌ی مشترک استانداردهای پراش پودری (JCPDS)^(۱) مقایسه شد. این مقایسه نشان داد که الگوی XRD نانوذرات مگنتایت سنتز شده همخوانی خوبی با الگوی Fe_3O_4 استاندارد دارد. ریخت شناسی نانوجاذب سنتز شده به وسیله SEM بررسی شد (شکل ۳). اندازه‌ی متوسط ذرات $172 \pm 44 \text{ nm}$ تعیین شد. به این منظور اندازه گیری آماری و میانگیری از ۳۰۰ ذره انجام پذیرفت.



شکل ۲ الگوی XRD نانوذرات مگنتایت سنتز شده

1. Joint Committee on Powder Diffraction Standards

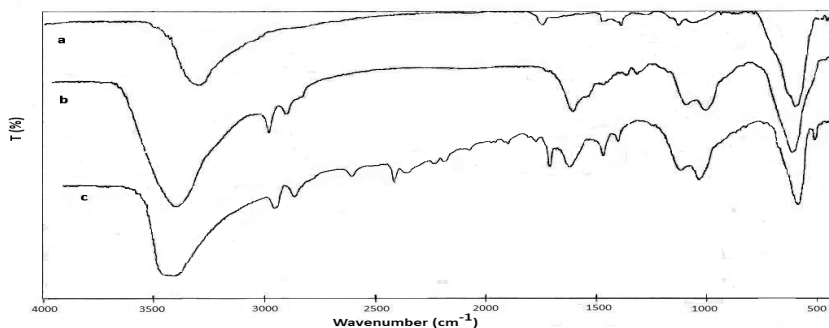


شکل ۳ تصویر SEM نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{APTES}/\text{SH}$

مطالعات FTIR

با مشاهده‌ی نوارهای 1030 و 1115 cm^{-1} که به ترتیب مربوط به Si-O-Si و SiO-H هستند اثبات می‌شود. دو نوار موجود در 3445 و 1640 cm^{-1} به ترتیب می‌توانند مربوط به ارتعاش کششی N-H و ارتعاش خمشی NH_2 باشند. طیف FTIR نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{APTES}/\text{SH}$ (شکل ۴-ب) پیکی در 1689 cm^{-1} نشان می‌دهد که مربوط به نوار کششی گروه آمید است. این پیک اثبات می‌کند که ۴- مرکاپتوبنزوئیک اسید به طور کووالانسی و از طریق تشکیل پیوند آمیدی به گروه‌های آمین APTES چسبیده است. این طیف همچنین ارتعاش کششی S-H گروه مرکاپتو را در 2540 cm^{-1} ، ارتعاش کششی C=C کربن‌های حلقه‌ی بنزنی را در 1500 cm^{-1} و ارتعاش کششی C-S را به صورت نوار ضعیفی در 560 cm^{-1} نشان می‌دهد.

برای اثبات اینکه گروه‌های مرکاپتو به سطح نانوذره پیوند زده شده‌اند؛ طیف FTIR نانوذرات Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{APTES}$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{APTES}/\text{SH}$ گرفته شد (شکل ۴). برای نانو ذره مغناطیسی مگنتایت، نوار جذبی قوی در 580 cm^{-1} مربوط به پیوند Fe-O مگنتایت است (شکل ۴-ا). این پیوند شاخص پس از اصلاح با APTES و مرکاپتوبنزوئیک اسید هم دیده می‌شود. در مقایسه با نانوذرات مغناطیسی، مگنتایت پوشیده شده با APTES نوارهای جذبی در 2930 و 2862 cm^{-1} دارند که مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-H گروه پروپیل آمین هستند (شکل ۴-ب). از آن جاکه شبکه‌ی سیلیکایی از طریق پیوند Fe-O-Si به سطح ذرات می‌چسبد، ورود APTES به سطح نانوذرات Fe_3O_4



شکل ۴ طیف‌های FTIR نانوذرات (a) Fe_3O_4 ، (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{APTES}$ و (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{APTES}/\text{SH}$

تجزیه‌ی عنصری

افزایش میزان کربن و همچنین حضور گوگرد به دلیل پیوند گروه‌های مرکاپتو به سطح ذرات مگنتایت اصلاح شده هستند (جدول ۱). لازم به ذکر است که به دلیل طبیعت شیمیایی این ماده‌ها برخی مشکل‌های عملی در تجزیه‌ی عنصری کمی وجود دارد و این نتیجه‌ها به عنوان شاخصی از حضور عنصرهای مورد بررسی، در نظر گرفته می‌شود.

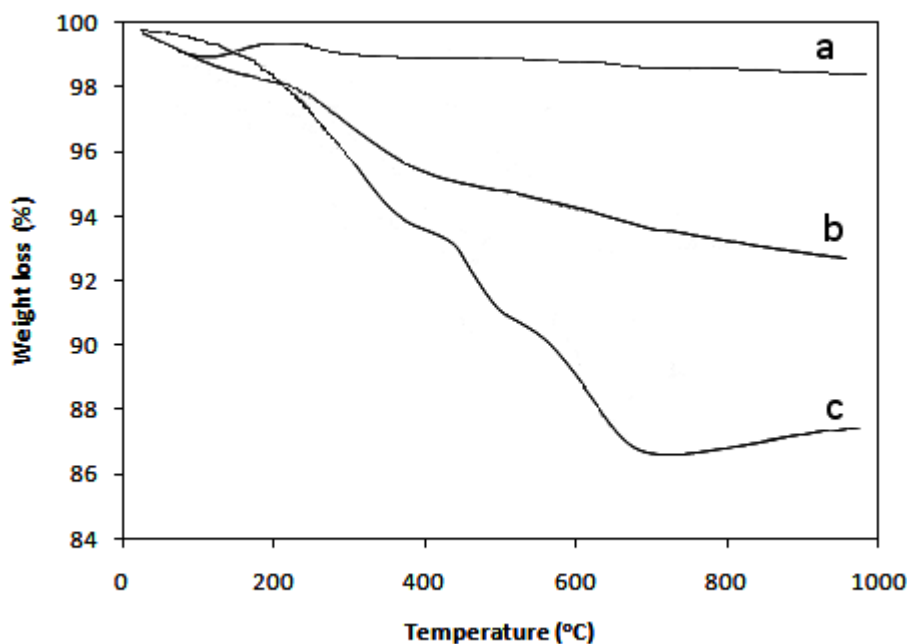
بررسی نمودارهای TGA نمونه‌ها

مقایسه‌ی نسبی بین کاهش وزن هر نمونه با نمونه‌ی قبلی برای

ارزیابی ماده‌ی آلی پوشش داده شده بر سطح ماده‌ی سنتزی در این بررسی انجام شده است (شکل ۵). در نمودار TGA مگنتایت خالص در حدود 120°C کاهش وزنی مشاهده می‌شود که مربوط به تبخیر حلال جذب شده بر سطح نانو ذرات است. کاهش وزنیهای مشاهده شده در گستره‌های 250°C تا 380°C و 440°C تا 620°C به ترتیب مربوط به تجزیه APTES و گروه مرکاپتو است. با نگاهی دقیق تر می‌توان دریافت که کاهش وزن (و یا به عبارت دیگر میزان واکنش اصلاح و عامل دار کردن) برای $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{APTES}$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{APTES}/\text{SH}$ به ترتیب در حدود 7% و 5% بوده است.

جدول ۱ تجزیه‌ی عنصری (% مگنتایت، مگنتایت اصلاح شده و مگنتایت عاملدار شده)

مواد	کربن	هیدروژن	نیتروژن	گوگرد
Fe_3O_4	-	-	-	-
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{APTES}$	۱٫۸	۰٫۶۳	۰٫۴۷	-
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{APTES}/\text{SH}$	۵٫۶	۰٫۸۷	۰٫۴۷	۰٫۵۲

شکل ۵ نمودار تجزیه وزن سنجی گرمایی نانوذرات (a) Fe_3O_4 ، (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{APTES}$ و (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{APTES}/\text{SH}$

مطالعات جذب

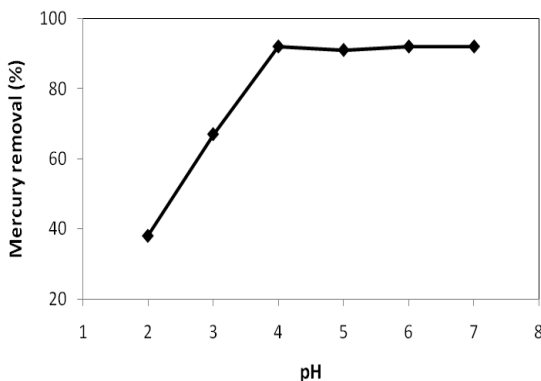
اثر pH

مرکاپتو پوشیده شده است. در pH پایین چون گروه‌های مرکاپتو پروتونه می‌شوند؛ مکان‌های جذبی غیر فعال شده و میزان جذب جیوه کاهش می‌یابد. به دلیل امکان ته نشین شدن یون‌های مرکوریک، اثر pH در محیط قلیایی انجام نشد.

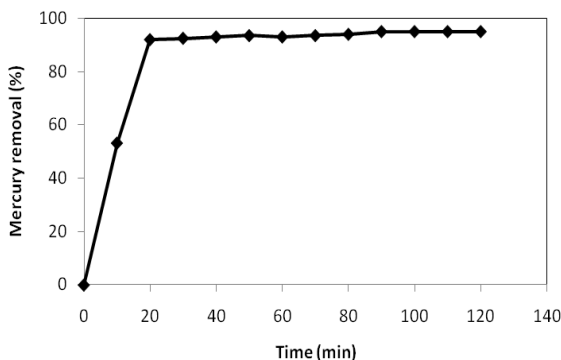
اثر زمان تماس

وابستگی زمانی حذف جیوه از محلول‌های آبی به زمان تماس در گستره‌ی ۱ تا ۱۲۰ دقیقه بررسی و نتیجه‌ها در شکل ۷ نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود، قبل از ۲۰ دقیقه حذف جیوه با زمان تماس به طور خطی افزایش می‌یابد و پس از آن با شیب ملایمی تا زمان ۹۰ دقیقه به بیشترین میزان (۹۵٪) می‌رسد و سپس به تقریب ثابت می‌ماند. به این ترتیب زمان تماس بهینه را می‌توان ۲۰ دقیقه در نظر گرفت که در آن به تقریب ۹۲٪ جیوه حذف شده است.

حلالیت گونه‌ی فلزی موجود در محلول و یونش گروه‌های عاملی موجود بر سطح جاذب با pH محلول کنترل می‌شود [۴۴ و ۴۵]. کارایی جاذب در گستره‌ی pH ۷-۲۱۰ بررسی شد (شکل ۶). منحنی جذب جیوه ابتدا با افزایش pH دارای یک شیب تند صعودی و از pH ۴ به بعد به صورت افقی در می‌آید. مطالعات شیمی سطح در فاز آبی این روند pH را توجیه می‌کند. بر اساس نظریه‌ی اسید و باز سخت و نرم پیرسون (HSAB), Hg (II) یک یون فلزی نرم محسوب می‌شود [۴۶] و با اتم‌های نیترون و گوگرد مولکول‌ها به طور انتخابی واکنش می‌دهد [۴۷ و ۴۸]. از طرفی مشخص شده که بار سطحی جاذب که به شدت به pH محلول وابسته است یک عامل اساسی در جذب یون‌های فلزی است [۴۹ تا ۵۲]. سطح نانوذرات عامل دار شده با گروه‌های



شکل ۶ اثر pH بر حذف جیوه



شکل ۷ اثر زمان تماس بر حذف جیوه

اثر کاتیون‌های رقیب

یون‌های فلزی سمی به ندرت به تنهایی در پساب‌ها وجود دارند و بیشتر به همراه سایر یون‌های فلزی مشاهده می‌شوند. با توجه به این که حضور این فلزات می‌تواند بر حذف آلاینده‌ی موردنظر تاثیرگذار باشد، اثر برخی کاتیون‌های همزیست بر حذف جیوه با نانوجاذب پیشنهادی بررسی شد (جدول ۲).

مقدار نزدیک به ۹۵٫۲٪ است که به محلول فقط حاوی جیوه تعلق دارد. بنابراین کاتیون‌های مذکور اثر اندکی بر حذف جیوه با نانوجاذب پیشنهادی دارند که می‌تواند به دلیل واکنش انتخابی گروه‌های مرکاپتو با جیوه باشد.

جدول ۳ داده‌های واجذب Hg^{2+} با استفاده از غلظت‌های متفاوت HCl به عنوان

شوینده

HCl (M)	درصد بازیافت $Hg(II)$
۰٫۲۵	۴۷٫۵
۰٫۵۰	۷۴٫۲
۰٫۷۵	۹۲٫۳
۱٫۰	۹۹٫۳

پس از نخستین احیا، مطالعات جذب تکرار شد. پس از پنج تکرار متوالی عملیات احیا و بررسی جذب، میزان حذف جیوه تغییر چندانی نداشت (شکل ۸) که نشان دهنده‌ی امکان بازیافت و استفاده‌ی مکرر این نانوجاذب است.

حذف جیوه از پساب

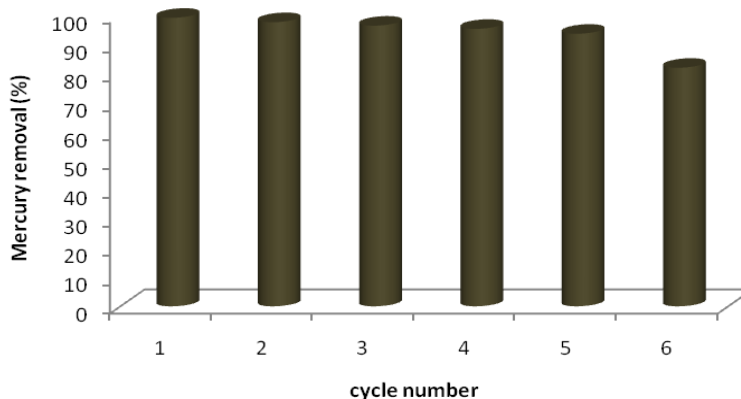
برای بررسی توانایی نانوجاذب پیشنهادی در حذف جیوه، یک نمونه پساب آزمایشگاه پژوهشی که حاوی 5 mg l^{-1} جیوه بود انتخاب شد. نتیجه‌های استخراج نشان می‌دهد که تحت شرایط بهینه میزان جیوه‌ی استخراج شده ۹۵٫۲٪ است.

جدول ۲ اثر کاتیون‌های همزیست بر حذف Hg^{2+} به وسیله‌ی نانوجاذب

پیشنهادی

میزان حذف Hg^{2+} (%)	کاتیون‌های موجود در محلول
۹۵٫۲	فقط Hg^{2+}
۹۲٫۸	$Hg^{2+} + Na^+$
۹۱٫۶	$Hg^{2+} + K^+$
۹۰٫۳	$Hg^{2+} + Mg^{2+}$
۸۹٫۲	$Hg^{2+} + Pb^{2+}$
۸۸٫۳	$Hg^{2+} + Ni^{2+}$
۸۹٫۵	$Hg^{2+} + Cd^{2+}$
۸۷٫۶	$Hg^{2+} + Cu^{2+}$

همان‌طور که مشاهده می‌شود درصد حذف Hg^{2+} در حضور کاتیون‌های همزیست در گستره‌ی ۸۷٫۶٪ تا ۹۲٫۸٪ است. این



شکل ۸ بازده حذف جیوه پس از پنج تکرار متوالی احیا و جذب

نتیجه گیری

حذف شد و در زمان ۹۰ دقیقه به بیشترین مقدار خود (۹۵٪) رسید. حذف جیوه به pH وابسته است به طوری که در گستره‌ی ۲ تا ۴ حذف جیوه افزایش داشته و پس از آن ثابت می‌ماند. حضور کاتیون‌های هم‌زیست اثر قابل توجهی بر بازده حذف جیوه ندارد. نانوجاذب حاوی جیوه تا پنج مرحله قابل بازیابی و استفاده مجدد است.

در این مطالعه نانوجاذب $Fe_3O_4/APTES/SH$ تهیه شد که تمایل خوبی نسبت به یون جیوه از خود نشان می‌داد. نتیجه‌های اصلی این مطالعه به صورت زیر فهرست می‌شوند:
حذف جیوه سریع بوده به طوری که بیشتر جیوه (۹۵٪) طی ۲۰ دقیقه

مراجع

- [1] Berglund, F., Bertin, M.; Chemical Fallout, Thomas Publisher, Springfield; 1969.
- [2] Litter, M.I.; Appl. Catal. B; 23. 89-114; 1999.
- [3] Lau, L.D.; Rodriguez, R.; Henery, S.; Manuel, D.; Environ. Sci. Technol.; 32. 670-675; 1998.
- [4] Botta, S.G.; Rodriguez, D.J.; Leyva, A.G.; Litter, M.I.; Catal. Today; 76. 247-258; 2002.
- [5] Kurkland, L.T.; Shibko, S.I.; Kolbye, A., Shapiro, R.; Hazard. Mercury Environ. Res.; 4. 9-22; 1971.
- [6] Irukayama, K.; Adv. Water Pollut. Res.; 3. 153-165; 1966.
- [7] Tolerance limits for industrial effluents, Indian Standards Institution, ISI; p. 2490; 1981.
- [8] Drinking water specifications, Indian Standards Institution, ISI; p. 10500; 1991.
- [9] Cohen, J.M.; Technology Transfer, U.S. Environment Protection Agency, Washington, D.C.; 1977.
- [10] Matheichal, J.T.; Yu, Q.; J. Feltham, Environ. Technol.; 18. 25; 1997.
- [11] Krishnan, K.A.; Anirudhan, T.S.; J. Hazard. Mater; 92. 161-183; 2002.
- [12] Siegel, R.W.; Hu, E.; and Roco, M.C.; Nanostructure Science and Technology, A Worldwide Study, WTEC, Loyola College Kluwer Academic, Baltimore, MD; 1999.
- [13] Shin, S.; Jang, J.; Chem. Commun.; 41. 4230-4232; 2007.
- [14] Oliveira, L.C.A.; Petkowicz, D.I.; Smaniotto, A.; Pergher, S.B.C.; Water Res.; 38. 3699-3704; 2004.
- [15] Hu, J.; Lo, M.C.; Chen, G.H.; Water Sci. Technol.; 50. 139-143; 2004.
- [16] Hu, J.; Chen, G.; Lo, I.M.C.; Water Res.; 39. 4528-4536; 2005.
- [17] Yavuz, C.T.; Mayo, J.T.; Yu, W.W.; Prakash, A.; Falkner, J.C.; Yean, S.; Cong, L.; Shipley, H.J.; Kan, A.; Tomson, M.; Natelson, D.; Colvin, V.L.; Science; 314. 964-967; 2006.
- [18] Giri, S.; Trewyn, B.G.; Stellmaker, M.P.; Lin, V.S.; Angew. Chem. Int. Ed.; 44. 5038-; 2005.
- [19] Selim, K.M.K.; Ha, Y.; Kim, S.; Chang, Y.; Kim, T.; Lee, G.; Kang, I.; Biomaterials; 28. 710-716; 2007.
- [20] Herve', K.; Douziech-Eyrolles, L.; Munnier, E.; Cohen-Jonathan, S.; Souce', M.; Marchais, H.; Limelette, P.; Warmont, F.; Saboungi, M.L.; Dubois, P.; Chourpa, I.; Nanotechnology; 19. 465608; 2008.
- [21] Wu, W.; He, Q.; Chen, H.; Tang, J.; Nie, L.; Nanotechnology; 18. 145609; 2007.
- [22] He, Y.P.; Wang, S.Q.; Li, C.R.; Miao, Y.M.; Wu, Z.Y.; Zou, B.S.; J. Phys. D: Appl. Phys.; 38. 1342;

- 2005.
- [23] Smith, E.A.; Chen, W.; *Langmuir*; 24. 12405-12409; 2008.
- [24] Minier, M.; Salmain, M.; Yacoubi, N.; Barbes, L.; Methivier, C.; Zanna, S.; Pradier, C.M.; *Langmuir*; 21. 5957-5965; 2005.
- [25] Mak, S.Y.; Chen, D.H.; *Dyes Pigments*; 61. 93-98; 2004.
- [26] Chang, Y.C.; Chen, D.H.; *Gold Bull.*; 39 (3). 98-102; 2006.
- [27] Chang, Y.C.; Chen, D.H.; *J. Colloid Interf. Sci.*; 283. 446-451; 2005.
- [28] Xu, C.; Xu, K.; Gu, H.; Zhong, X.; Guo, Z.; Zheng, R.; Zheng, X.; Xu, B.; *J. Am. Chem. Soc.*; 126. 3392-3393; 2004.
- [29] Huang, S.H.; Liao, M.H.; Chen, D.H.; *Sep. Purif. Technol.*; 51. 113-117; 2006.
- [30] Huang, C.; Hu, B.; *Spectrochim. Acta B*; 63. 437-444; 2008.
- [31] Li, G.Y.; Huang, K.L.; Jiang, Y.R.; Ding, P.; Yang, D.L.; *Biochem. Eng. J.*; 40. 408-414; 2008.
- [32] Hai, B.; Wu, J.; Chen, X.; Protasiewicz, J.D.; Scherson, D.A.; *Langmuir*; 21. 3104-3105; 2005.
- [33] Hu, J.; Lo, M.C.; Chen, G.H.; *Sep. Purif. Technol.*; 58. 76-82; 2007.
- [34] Liu, J.F.; Zhao, Z.S.; Jiang, G.B.; *Environ. Sci. Technol.*; 42. 6949-6954; 2008.
- [35] Yantasee, W.; Warner, C.L.; Sangvanich, T.; Addleman, R.S.; Carter, T.G.; Wiacek, R.J.; Fryxell, G.E.; Timchalk, C.; Warner, M.G.; *Environ. Sci. Technol.*; 41. 5114-5119; 2007.
- [36] Zhou, Y.T.; Nie, H.L.; Branford-White, C.; He, Z.Y.; *J. Colloid Interface Sci.*; 330. 29-37; 2009.
- [37] Goya, G.F.; Berquo, T.S.; Fonseca, F.C.; *J. Appl. Phys.*; 94. 3520-3528; 2003.
- [38] Castro, M.; Cruz, J.; Otazo-S´anchez, E.; Perez-Mar´ın, L.; *J. Phys. Chem. A*; 107. 9000-9007; 2003.
- [39] Perez-Mar´ın, L.; Castro, E.; Otazo-S´anchez, M.; Cisneros, G.A.; *Int. J. Quantum Chem.*; 80. 609-622; 2000.
- [40] Maity, D.; Agrawal, D.C.; *J. Magn. Magn. Mater.*; 308. 46-55; 2007.
- [41] Shen, X.C.; Fang, X.Z.; Zhou, Y.H.; Liang, H.; *Chem. Lett.*; 33. 1468-1469; 2004.
- [42] Merrifield, R.B.S.; *J. Am. Chem. Soc.*; 85. 2149-2156; 1963.
- [43] Yamaura, M.; Camilo, R.L.; Sampaio, L.C.; Macedo, M.A.; Nakamura, M.; Toma, H.E.; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*; 279 . 210-217; 2004.
- [44] Fourest E.; Volesky. B.; *Environ. Sci. Technol.*; 30. 277-302; 1996.
- [45] Gardea-Torresdey, J.; Hejazi, M.; Tiemann, K.; Parsons, J.G.; Duarte-Gardea M.; Henning, J.; *J. Hazard. Mater. B*; 91. 95-112; 2002.
- [46] Pearson, R.G.; *J. Am. Chem. Soc.*; 85. 3533-3539; 1963.
- [47] Jeon, C.; H´oll, W.H.; *Water Res.*; 37. 4770-4780; 2003.
- [48] Denizli, A.; Bektas, S.; Arica, M.Y.; Genc, O.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 97. 1213-1219; 2005.
- [49] Hilson, G.; *Sci. Total Environ.*; 362. 1-14; 2006.
- [50] Sreedhar, M.K.; Madhukumar, A.; Anirudhan, T.S.; *Indian J. Eng. Mater. Sci.*; 6. 279-285; 1999.
- [51] Srivastava, S.K.; Tyagi, R.; Pant, N.; *Water Res.*; 23. 1161-1165; 1989.
- [52] Huang, C.P.; *Carbon Adsorption Handbook*, Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, 281-329; 1978.

Functionalization of Fe₃O₄ nanoparticles by grafting of mercaptobenzoic acid for efficient mercury removal from contaminated waters

T.Poursaberi, M. Hassanisadi, M. Rezapour* and K. Torkestani

Research institute of petroleum industry

Received: May 2011, Revised: September 2011, Accepted: December 2011

Abstract: A new magnetic nanoadsorbent was prepared by treating Fe₃O₄ nanoparticles with 3-aminopropyltriethoxysilane and 4-mercaptobenzoic acid was added to remove excessive mercury from aqueous solutions. 4-mercaptobenzoic acid was attached to Fe₃O₄ via the interaction between the carboxylic groups of 4-mercaptobenzoic acid and the amine groups of APTES. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), elemental analysis, X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), and Thermogravimetric Analysis (TGA) were used to characterize the synthesized nanoparticles. The effect of pH, contact time, and some co-existing cations present in aqueous solutions, were investigated. Regeneration of adsorbed mercury could be possible up to 99.3 % by 1 M HCl and the modified magnetic nanoparticles can be re-used.

Keywords: Magnetic nanoparticles; water samples; surface modification; Mercury ion