



Xathate modified magnetic chitosan nanocomposite: a novel and sustainable approach for the adsorption of mercury (II) from aqueous solution

Seyed Mehdi Hosseini¹✉ | Robabeh Vajdi² | Sanaz Khammar³

1. Corresponding Author, Department of Basic Sciences, Faculty of Medicinal Plants, Amol University of Special Modern Technologies, Amol, Iran. E-mail: sm.hosseini@ausmt.ac.ir

2. Department of Environmental Sciences, Faculty of Environment, University of Tehran, Tehran, Iran. E-mail: vajdi.atrina@gmail.com

3. Department of Landscape Design Engineering, Faculty of Geography and Environmental Planning, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran. E-mail: sanaz_khammar@yahoo.com

Article Info	ABSTRACT
Article type: Research Article	Hg (II) is considered as one of the most dangerous elements being released excessively into the aqueous environment from various sources. Therefore, the aim of this study is the removal of Hg (II) from aqueous solution by synthesizing a Xanthate Modified magnetic chitosan nanocomposite. Synthesized nanocomposite was characterized by FTIR, VSM, XRD and SEM. The adsorbent was tested by a batch system for Hg (II) adsorption and the effect of various parameters, such as pH, contact time, adsorbent dosage, the initial concentration of mercury and temperature were investigated. The concentration of Hg (II) was determined by an atomic adsorption spectrometer. The optimum condition of mercury removal was observed at pH=7, adsorbent dosage of 0/2 g L ⁻¹ , the initial Hg (II) concentration of 50 mg L ⁻¹ and contact time of 90 minutes. The data fitted by Langmuir isotherm model (R ² =0.99) better than Freundlich model (R ² =0.86). The obtained maximum adsorption capacity (q _m) by Langmuir model was 332 mg g ⁻¹ . The results of kinetic studies showed that the adsorption process followed by pseudo-second-order kinetic model. The results of thermodynamics showed that the adsorption process was exothermic and spontaneous. Desorption study showed that adsorbed mercury could easily be desorbed from the adsorbent using 0/5 mol L ⁻¹ HCl. Reusability of adsorbent was investigated up to five cycles and desorption percentage of mercury ions decreased only about 7%. The result showed that the synthesized nanocomposite has a relatively high adsorption capacity for mercury adsorption, also according to recyclability and reusability, the application of this sustainable adsorbent in wastewater treatment system could be reasonable in terms of the economic aspect.
Article history: Received 09 June 2025 Received in revised form 06 July 2025 Accepted 27 August 2025 Published online 20 June 2025	
Keywords: Sustainable adsorbent, Mercury, Magnetic chitosan, Nanocomposite.	

Cite this article: Hosseini, M., Vajdi, R., & Khammar, S. (2025). Xathate modified magnetic chitosan nanocomposite: a novel and sustainable approach for the adsorption of mercury (II) from aqueous solution. *Journal of Natural Environment*, 78 (1), 125-139. DOI: <http://doi.org/10.22059/jne.2025.394731.2803>



نانو کامپوزیت کیتوسان مغناطیسی اصلاح شده با زانتات: راهکاری نوین و پایدار برای جذب جیوه (II) از محلول آبی

سید مهدی حسینی^۱ | ربابه وجدی^۲ | ساناز خمر^۳

۱. نویسنده مسئول، گروه علوم پایه، دانشکده گیاهان دارویی، دانشگاه تخصصی فناوری‌های نوین آمل، آمل، ایران. رایانامه: sm.hosseini@ausmt.ac.ir

۲. گروه محیط‌زیست، دانشکده محیط‌زیست، دانشگاه تهران، تهران، ایران. رایانامه: vajdi.atrina@gmail.com

۳. گروه مهندسی فضای سبز، دانشکده جغرافیا و برنامه‌ریزی محیطی، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران. رایانامه: sanaz_khammar@yahoo.com

اطلاعات مقاله	چکیده
نوع مقاله: مقاله پژوهشی	جیوه یکی از خطرناکترین عناصر در محیط آبی است که از منابع مختلف وارد آن می‌شود. بنابراین هدف از این مطالعه حذف (II) Hg از محلول آبی با سنتز نانو کامپوزیت کیتوسان مغناطیسی اصلاح شده با گروه عاملی زانتات است. به منظور تشخیص و بررسی ویژگی‌های نانو کامپوزیت سنتز شده آنالیزهای SEM، XRD، VSM، FTIR و انجام شد. جذب جیوه با استفاده از جاذب در سیستم ناپیوسته انجام شد و پارامترهای جذبی نظیر pH، زمان تماس، مقدار جاذب، غلظت اولیه یون جیوه و دما مورد بررسی قرار گرفتند. برای اندازه‌گیری غلظت یون جیوه از دستگاه جذب اتمی استفاده شد. براساس نتایج آزمایش‌ها، شرایط بهینه جذب در pH=۷، ۰/۲ گرم در لیتر جاذب، غلظت اولیه یون جیوه ۵۰ میلی گرم بر لیتر و زمان تماس ۹۰ دقیقه انتخاب شد. در برآزش داده‌ها با مدل‌های همدمای لانگمویر و فرنل‌لیخ، مشخص شد که مدل لانگمویر برآزش بهتری ($R^2=0/99$) نسبت به مدل فرنل‌لیخ ($0/86$) ارائه می‌دهد. بیشینه ظرفیت جذب (q_m) به دست آمده با مدل لانگمویر ۳۳۲ میلی گرم بر گرم بود. نتایج سینتیک جذب نشان داد که فرآیند جذب از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. نتایج ترمودینامیک نشان داد که فرآیند جذب یک فرآیند خودبه‌خودی و گرماده بوده و جاذب سنتز شده طی پنج چرخه متوالی توسط اسید کلریدریک ۰/۵ مولار بازیابی شد. همچنین درصد بازیابی یون جیوه برای ۵ چرخه جذب تنها حدود ۷٪ کاهش داشته است. نتایج نشان داد جاذب سنتز شده از ظرفیت جذب بالایی برخوردار بوده و قابلیت بازیابی و استفاده مجدد این جاذب پایدار بکارگیری آن را در سیستم تصفیه پساب از نظر اقتصادی توجیه می‌کند.
تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۳/۱۹	
تاریخ بازنگری: ۱۴۰۴/۰۴/۱۵	
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۶/۰۵	
تاریخ انتشار: ۱۴۰۴/۰۳/۳۰	
کلیدواژه‌ها: جاذب پایدار، جیوه، کیتوسان مغناطیسی، نانوکامپوزیت.	

استناد: حسینی، سیدمهدی؛ وجدی، ربابه؛ و خمر، ساناز (۱۴۰۴). نانو کامپوزیت کیتوسان مغناطیسی اصلاح شده با زانتات: راهکاری نوین و پایدار برای جذب جیوه

(II) از محلول آبی. محیط زیست طبیعی، ۷۸ (۱)، ۱۳۹-۱۲۵.

DOI: <http://doi.org/10.22059/jne.2025.394731.2803>



© نویسندگان.

ناشر: مؤسسه انتشارات دانشگاه تهران.

مقدمه

در حال حاضر، با توجه به رشد جمعیت و توسعه صنایع، آلودگی آب‌های سطحی به یکی از چالش‌های جدی محیط‌زیستی تبدیل شده است. یکی از منابع اصلی آلودگی آب، فلزات سنگین هستند که از طریق فعالیت‌هایی نظیر کشاورزی، تخلیه فاضلاب‌های خانگی و صنعتی به این آب‌ها وارد می‌شوند. این یون‌ها به دلیل ویژگی‌های شیمیایی خاص خود، قادر به تجزیه نیستند و در زنجیره غذایی تجمع یافته و به موجودات زنده آسیب وارد می‌کنند (Horst et al., 2016, Gan et al., 2016, Guo and Bulin, 2025). حتی مقادیر کم این فلزات می‌توانند تهدیدی برای سلامت انسان محسوب شوند؛ بنابراین، ضروری است که پیش از ورود آنها به آب‌های سطحی، اقدامات لازم برای حذف انجام شود. جیوه به عنوان یکی از خطرناک‌ترین فلزات سنگین شناخته می‌شود و سازمان بهداشت جهانی حداکثر غلظت مجاز آن در آب آشامیدنی را برابر با $0/006$ میلی گرم بر لیتر تعیین کرده است (Naushad et al., 2019). صنایع مختلفی نظیر کلر آلکالی، پالایش نفت، تولید رنگ، داروسازی و تولید باتری، از جمله منابع ورود جیوه به محیط‌های آبی به شمار می‌روند. اثرات سمی جیوه بر روی بدن شامل آسیب به سیستم عصبی مرکزی، تضعیف سیستم ایمنی و اختلال در عملکرد کبد و کلیه است. روش‌های مختلفی برای حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی وجود دارد که می‌توان به رسوب‌دهی شیمیایی، تعویض یونی، اسمز معکوس، فرایندهای غشایی، تبخیر، استخراج با حلال و جذب اشاره نمود (Yang et al., 2019).

در حال حاضر فرایند جذب سطحی فلزات به علت ظرفیت جذب بالا، تولید لجن کمتر، عملکرد راحت، مصرف انرژی پایین، هزینه کم، بازیابی آسان و کارایی بالا برای تصفیه آب و پساب به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته است (Zhang et al., 2016). بنابراین جذب سطحی از پرکاربردترین روش‌های حذف آلاینده‌ها از محیط‌های آلوده محسوب می‌شود (Qiu et al., 2009). بنابراین نیاز به توسعه جاذب‌های مؤثر و جدید ارزان قیمت برای حذف جیوه ضروری می‌باشد که در سال‌های اخیر توجه بسیاری از محققان به سمت استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت^۱ در جذب سطحی معطوف شده است (Caner et al., 2015, Guo and Bulin, 2025). استفاده از بیوجاذب‌ها مانند کیتوسان و یا زیست تودز سلول‌های باکتری، قارچ و جلبک در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته است. از قدیم پلیمر زیستی کیتوسان (پلی ساکارید طبیعی) از اهمیت خاصی برخوردار بوده و به دلیل تراکم زیاد گروه‌های آمینی در ساختار آن، هزینه کم، ایمنی زیستی، امکان استفاده مجدد جاذب، در دسترس بودن، ظرفیت جذب بالا، سهولت استفاده نسبت به زیست توده‌های دیگر، قابلیت استفاده در شرایط محیطی مختلف، زیست تخریب پذیر بودن و عدم تولید لجن بسیار مورد توجه است (Caner et al., 2015, Benguella and Benaissa, 2002). با این حال استفاده از کیتوسان به شکل پودر طبیعی^۲ به خاطر سطح ویژه و تخلخل پایین و همچنین استحکام ضعیف دارای کارایی بالا برای فرایند جذب نیست (Varma et al., 2004, Rahman et al., 2025).

پژوهشگران در واقع در تلاشند تا با اصلاح شیمیایی کیتوسان، جاذبی بهبود یافته و با کارایی و مقاومت بیشتر بسازند. همچنین هدف آنها جداسازی این جاذب از محلول‌های آبی و جلوگیری از ایجاد آلودگی ثانویه در طراحی جاذب‌های زیستی است که به منظور ارتقای جداسازی فازی و بالابردن بازدهی جذب، استفاده از نانوذرات مغناطیسی آهن (Fe_3O_4) و پیوند آن با کیتوسان از روش‌هایی است که امروزه مورد استفاده قرار می‌گیرد و جایگزین فرایند نسبتاً دشوار ساترنیفوژ گردیده است. به این ترتیب که پس از پایان عملیات جذب سطحی، با ایجاد میدان مغناطیسی در محیط هدف، جاذب مغناطیسی به راحتی از محلول جدا می‌شود (Zhao et al., 2015, Muddin et al., 2024). مطالعات مشابهی برای جذب یون‌های فلزی به خصوص جیوه از محلول‌های آبی و پساب‌های مختلف سنتز و استفاده شده است. در تحقیقی که Azari و همکاران (۲۰۱۷) بر عملکرد کیتوسان مغناطیسی پیوند عرضی شده با گلو تار آلدئید برای حذف جیوه از پساب سنتزی داشته‌اند، حداکثر ظرفیت جذب جیوه در pH برابر با ۵ و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد ۹۶ میلی گرم بر گرم به دست آمد. نتایج حاصل از این مطالعه بیشترین همبستگی را با مدل ایزوترم لانگمایر ($R^2 > 0/996$) را نشان داد و سنتیک جذب نیز از معادله درجه دوم ($R^2 > 0/981$) پیروی نمود، همچنین فرایند جذب از نوع گرمازا و واکنش به صورت

¹Low-cost sorbents²Pristine Powder

خودبه‌خودی انجام گرفت. در تحقیقی که Zhou و همکاران (۲۰۱۰) به‌منظور حذف جیوه از کیتوسان مغناطیسی پیوند عرضی شده با گلوٲارآلدئید و اصلاح شده با اتیلن دی‌آمین انجام دادند، تأثیر پارامترهایی نظیر pH، غلظت فلز، زمان تماس و دما مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین خاصیت مغناطیسی جاذب با استفاده از آنالیز VSM برابر با ۱۵/۴ الکترومغناطیس بر گرم (emu/g) تعیین شد. pH بهینه برای این جاذب ۵ به‌دست آمد. ایزوترم جذب با مدل لانگمایر تطابق بالاتری داشته و حداکثر ظرفیت جذب ۲۰۸ میلی‌گرم بر گرم گزارش شد. سنتتیک جذب نیز از معادله درجه دوم پیروی نموده و فرآیند جذب از نوع گرمازا اعلام شد. Gupta و همکاران (۲۰۱۵) نیز به‌منظور جذب جیوه با کیتوسان پیوند عرضی شده با گلوٲارآلدئید و اصلاح شده با کربن دی‌سولفید در سیستم ناپیوسته استفاده کردند که نتایج نشان داد حداکثر جذب جیوه توسط جاذب سنتز شده، ۴۲۵/۵ میلی‌گرم در گرم و pH بهینه ۴ بوده است. همچنین مطالعه تعادلی جذب در این پژوهش نشان داد که جذب جیوه با مدل هم‌دمای لانگمایر تطابق بیشتری دارد. در مطالعه‌ای دیگر، نانوکامپوزیتی بر پایه پودر جلبک اسپیرولینا و کیتوسان سنتز شد که توانست با کارایی بالا یون‌های Hg (II) را از محلول آبی حذف کند. این نانوکامپوزیت توانست بیشینه ظرفیت جذب ۵۸/۸ میلی‌گرم بر گرم را برای Hg (II) تحت شرایط بهینه pH ۴/۲۵، زمان تماس ۳۵ دقیقه، غلظت اولیه ۵۵ میلی‌گرم بر لیتر و دوز ۲۵ میلی‌گرم در گرم ارائه دهد. این پژوهش ضمن تأکید بر مزیت‌های محیط‌زیستی و ساختار بهینه این نانوکامپوزیت، کاربرد گسترده کیتوسان در حوزه تصفیه آب را برجسته می‌سازد (Fathipoor et al., 2024).

در مطالعه Meena و همکاران (۲۰۱۵)، نانوکامپوزیت GCS-Fe₃O₄ با استفاده از کیتوسان و عصاره گیاه کرچک تهیه و برای حذف یون‌های سمی سرب از محلول‌های آبی با موفقیت به‌کار گرفته شد، که نشان‌دهنده ظرفیت بالای این ترکیب در حذف آلاینده‌ها از محیط‌های آبی بوده است. نانوکامپوزیت مغناطیسی کیتوسان-مگنتیت سنتز شده، توانست با بازدهی ۹۹/۲٪ یون‌های Pb (II) را در شرایط بهینه pH ۶/۸، دما ۳۰ درجه سانتی‌گراد و زمان تماس ۶۰ دقیقه جذب کند و ظرفیت جذب آن ۴۸/۶۴ میلی‌گرم در گرم گزارش شد. جذب از نوع شیمیایی بوده و داده‌ها به مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و ایزوترم فروندلیخ انطباق خوبی نشان دادند.

از سویی دیگر، نانوکامپوزیت‌های پایه کیتوسان به‌عنوان جاذب‌هایی کارآمد در حذف آلاینده‌های آلی نیز مطرح شده‌اند. به‌عنوان نمونه، در مطالعه‌ای توسط Rezagholizade-Shirvan و همکاران (۲۰۲۴)، نانوکامپوزیت مغناطیسی کیتوسان/دی‌سولفید مولیبدن/اکسید آهن (CS/MoS₂/Fe₃O₄) با موفقیت برای حذف هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAHs) از محصولات لبنی سنتز و به‌کار گرفته شد که نشان‌دهنده پتانسیل بالای این ترکیبات در کاربردهای محیط‌زیستی است. علاوه بر این مشخص شد که اصلاح سطح نانوکامپوزیت‌های کیتوسان با گروه گوگردی نتایج قابل توجهی در بهبود ظرفیت جذب و پایداری نشان داده‌اند. در مطالعه Asgari و همکاران (۲۰۲۰)، نانوذرات مغناطیسی کیتوسان (CTS-MNPs) برای حذف مترونی‌دازول سنتز و ارزیابی شدند و در شرایط بهینه pH برابر ۳، دوز ۲ گرم بر لیتر و زمان تماس ۹۰ دقیقه کارایی جذب ۱۰۰٪ را نشان دادند. نتایج این تحقیق ضمن تأکید بر نقش مهم ساختار مغناطیسی و مدل‌های سینتیکی مناسب، پتانسیل بالای نانوکامپوزیت‌های کیتوسانی را در حذف آلاینده‌های آلی تأیید می‌کند. در پژوهش Salari و همکاران (۲۰۱۹)، نانوکامپوزیت کیتوسان با بهره‌گیری از تکنیک‌های پیشرفته مدل‌سازی CCD-RSM و الگوریتم ژنتیک برای حذف فنول مورد استفاده قرار گرفت و در شرایط بهینه، تا ۹۷٪ بازدهی حذف به‌دست آمد. ویژگی‌هایی چون انطباق با ایزوترم فروندلیچ و مدل نفوذ درون‌ذره‌ای، نشان‌دهنده سازوکار پیچیده جذب سطحی در این سامانه بوده و استفاده از کیتوسان مغناطیسی را در کاربردهای محیط‌زیستی مؤثر نشان می‌دهد.

نانوکامپوزیت‌های پایه کیتوسان به‌ویژه در ترکیب با نانوذرات مغناطیسی مانند Fe₃O₄، به‌دلیل قابلیت جداسازی آسان، ساختار متخلخل، و عملکرد جذب بالا، توجه بسیاری را در زمینه تصفیه پساب‌های رنگی جلب کرده‌اند. در یک مطالعه، نانوکامپوزیت کیتوسان/Fe₃O₄ با روش ساده‌ای سنتز و برای جذب رنگ‌های ملاشیت‌گرین و متیلن‌بلو به‌کار گرفته شد. این نانوکامپوزیت در شرایط بهینه، ظرفیت جذب قابل توجهی (تا ۷۶/۳۴ میلی‌گرم بر گرم) از خود نشان داد و امکان استفاده مجدد در چند چرخه جذب/واحد را نیز دارا بود، که نشان‌دهنده پتانسیل بالای آن در تصفیه پایدار فاضلاب‌های رنگی است (Mashkoor et al., 2024).

همانطور که در مطالعات بالا مشخص است، ضروری است که فرآیند مؤثری برای ایجاد خاصیت مغناطیسی در کیتوسان به منظور تولید کیتوسان مغناطیسی با استحکام بالاتر که دسترسی مناسبی به یون فلزی مورد نظر داشته و قابلیت استفاده مجدد چندین باره را دارا باشد، مورد توجه قرار گیرد. از سویی دیگر، امروزه بیشتر توجه دانشمندان از سمت سنتز کیتوسان مغناطیسی به سوی عامل دار کردن آنها معطوف شده است. عامل دار کردن باعث افزایش سطح تماس، بالا رفتن ظرفیت جذب و افزایش انتخاب پذیری در کیتوسان مغناطیسی می شود (Muddin et al., 2024). همچنین باعث افزایش استحکام و مقاومت (Owens, 2007) و بهبود قابلیت پخش در محیط آبی می شود (Zhao et al., 2004). بنابراین هدف از تحقیق حاضر سنتز نانو کامپوزیت کیتوسان مغناطیسی اصلاح شده با زانتات به عنوان یک گروه عاملی قوی و اختصاصی برای کیت لیت کردن فلز جیوه است که این ترکیب جدید می تواند کارایی فرآیند جذب جیوه از پساب را افزایش دهد (Seidi et al., 2021, Wang et al., 2022). همچنین با بکار بردن روش های مؤثر برای بازجذب و استفاده مجدد جاذب و با اصلاح فرآیند سنتز جاذب در مقیاس صنعتی، از نظر اقتصادی می تواند مقرون به صرفه باشد.

روش شناسی پژوهش

پودر کیتوسان با وزن مولکولی متوسط (درجه استیلاسیون ۸۵٪) از شرکت سیگما آلد ریچ و کربن دی سولفید از دیاجونگ کره خریداری گردید. اسید استیک، گلو تار آل دئید ۲۵٪، اسید کلریدریک (HCl)، سدیم هیدروکسید (NaOH)، نمک کلرید جیوه (HgCl_2) از شرکت مرک خریداری شدند. به منظور اندازه گیری غلظت یون جیوه از دستگاه جذب اتمی^۳ (AAS) شرکت GBC مدل SAVANTAA ساخت کشور استرالیا استفاده شده است. به منظور شناسایی ویژگی های فیزیکی و شیمیایی جاذب سنتز شده، آنالیزهای FTIR، VSM، XRD و SEM به ترتیب با دستگاه های معتبر (PerkinElmer FTIR-100, USA)، (LakeShore Cryotronics, USA)، (X'Pert PRO MPD PANalytical Company) و (SEM, SEMLEO) صورت پذیرفت.

سنتز کیتوسان مغناطیسی پیوند عرضی با گلو تار آل دئید: در ابتدا نانوذرات آهن مغناطیسی به روش Baghdadi و همکاران (۲۰۱۶) سنتز شدند. سپس ۰/۷ گرم کیتوسان به مدت ۲۴ ساعت در ۵۰ میلی لیتر محلول ۰/۵ درصد اسید استیک حل گردید. در این مرحله ۰/۳ گرم از نانوذرات Fe_3O_4 که در مرحله قبل سنتز شدند به محلول کیتوسان در حال چرخش اضافه و به مدت یک ساعت توسط همزن مغناطیسی مخلوط گردیدند. در مرحله بعد، برای تشکیل نانوذرات کامپوزیت کیتوسان مغناطیسی، محلول آماده شده به ۲۰۰ میلی لیتر محلول سدیم هیدروکسید یک مولار به صورت قطره قطره اضافه گردیده و به مدت یک ساعت روی همزن مغناطیسی قرار گرفته است (Yong et al., 2013). سپس ظرف حاوی نانو کامپوزیت کیتوسان مغناطیسی روی آهنربا قرار گرفته و تا خنثی شدن pH محلول، برای چندین بار با اتانول و آب مقطر شسته شد. در مرحله بعد برای پیوند عرضی و تثبیت ساختار کیتوسان در ساختار نانو کامپوزیت و تشکیل پیوند عرضی با ساختار سه بعدی، ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر به آن اضافه شد و ۲۴۰ میکرو لیتر گلو تار آل دئید ۲۵ درصد اضافه گردید. این مخلوط به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق با همزن مغناطیسی همزده شد. سپس جاذب سنتز شده روی آهنربا قرار گرفت و محلول رویی جدا گردید و چندین بار با اتانول و آب مقطر شسته شده تا در مرحله بعدی مورد استفاده قرار گیرد.

اصلاح شیمیایی کیتوسان مغناطیسی با استفاده از کربن دی سولفید: برای بهبود و اصلاح شیمیایی سطح جاذب سنتز شده در مرحله قبلی، از روش ارائه شده توسط Liu و همکاران (۲۰۱۶) با اندکی تغییرات استفاده شد. در این مرحله به جاذب سنتز شده، ۳۰ میلی لیتر محلول سدیم هیدروکسید ۰/۵ مولار، ۳۰ میلی لیتر اتانول و مقدار ۵ میلی لیتر کربن دی سولفید اضافه شد و به مدت ۱۲ ساعت تحت همزن مغناطیسی قرار گرفت. در انتها با استفاده از آهنربا، جاذب سنتز شده چندین بار با اتانول و آب مقطر شسته و به مدت ۲۴ ساعت در فریز درایر (Operon OPR-FDU-7012, Korea) قرار گرفت تا به طور کامل خشک شود.

^۳Atomic Absorption Spectroscopy

مطالعات جذب در سیستم ناپیوسته: مطالعات جذب جیوه توسط نانوکامپوزیت کیتوسان مغناطیسی اصلاح شده در سیستم ناپیوسته^۴ انجام شده است. برای ساخت محلول استاندارد جیوه، از کلرید جیوه استفاده گردید. آزمایش‌ها در دمای اتاق و در ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتر به‌عنوان ظرف واکنش صورت گرفت. فاکتورهای pH محلول، دوز جاذب، زمان تماس، مطالعات تعادلی جذب، مدل‌های سینتیک و ترمودینامیک جذب مورد بررسی دقیق قرار گرفته‌اند. پس از اتمام هر آزمایش جذب، ابتدا دو فاز مایع و جامد از یکدیگر جدا و پس از آن غلظت یون فلز در فاز مایع اندازه‌گیری گردید. به‌دلیل اینکه ذرات جاذب خاصیت مغناطیسی دارند برای جداسازی از یک آهنربای مغناطیسی قوی استفاده شده است. در هر آزمایش دو پارامتر اصلی اندازه‌گیری عبارتند از ظرفیت جذب تعادلی (q_e) بر حسب میلی‌گرم بر گرم جاذب و درصد حذف ($\%R$)، که به‌ترتیب به کمک رابطه ۱ و ۲ به‌دست می‌آیند.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad \text{رابطه (۱)}$$

$$\text{Removal efficiency} = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \quad \text{رابطه (۲)}$$

C_o : غلظت اولیه و C_e : غلظت تعادلی بر حسب میلی‌گرم بر گرم هستند. V : حجم محلول بر حسب لیتر و m : وزن جاذب بر حسب گرم است (Hadavifar et al., 2014).

مطالعه ایزوترم جذب: برای بررسی ایزوترم‌های جذب، در شرایط بهینه جذب، نمونه‌برداری از محلول فلزی جیوه در غلظت‌های مختلف آن انجام و مدل‌های لانگمویر و فرن‌دلیخ مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند که به‌ترتیب در روابط ۳ و ۴ نشان داده شده‌اند.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{رابطه (۳)}$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{رابطه (۴)}$$

در مدل لانگمویر، q_m : بیشینه ظرفیت جذب سطحی یون بر حسب میلی‌گرم بر گرم و K_L : ثابت تعادل تجربی است. لانگمویر بر حسب میلی‌گرم بر گرم می‌باشند که انرژی جذب سطحی و میل ترکیبی برای اتصال یون‌های فلزی (انرژی تشکیل پیوند) را نشان می‌دهند. با رسم نمودار C_e/q_e بر حسب C_e ، به‌ترتیب مقادیر بیشینه ظرفیت جذب یون فلزی و ثابت تعادلی جذب قابل محاسبه است. همچنین در فرن‌دلیخ K_F ثابت فرن‌دلیخ بوده که وابسته به ظرفیت جذب جاذب است و بر حسب لیتر بر میلی‌گرم بیان می‌گردد. n ثابت فرن‌دلیخ (فاکتور ناهمگنی سطح) ثابت تجربی است که مرتبط با شدت جذب است و با میزان ناهمگنی جاذب تغییر می‌نماید که هرچه مقدار بیشتری داشته باشد نشان‌دهنده مطلوب بودن فرآیند جذب و ظرفیت بیشتر جاذب می‌باشد (Dursun, 2006). با رسم نمودار $\ln(q_e)$ بر حسب $\ln(C_e)$ ، به‌ترتیب مقادیر n و K_F قابل محاسبه است.

مطالعه سینتیک جذب: برای پیش‌بینی مکانیسم جذب یون جیوه بر روی نانوجاذب سنتز شده، در فواصل زمانی ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه، در شرایط بهینه جذب، از محلول نمونه‌برداری شده و سینتیک جذب برای معادله‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم بررسی گردید که به‌ترتیب در رابطه‌های ۵ و ۶ نشان داده شده است.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1 t}{2.303} \quad \text{رابطه (۵)}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e} \right) t \quad \text{رابطه (۶)}$$

q_e و q_t : مقادیر آلاینده جذب شده به‌ترتیب در زمان t و زمان تعادل، k_1 : ثابت سرعت شبه درجه اول بر حسب دقیقه (min^{-1}) می‌باشد. با رسم نمودار خطی $\log(q_e - q_t)$ بر حسب t مقادیر q_e و k_1 به‌دست می‌آید، k_2 : ثابت سرعت واکنش شبه مرتبه دوم بر حسب گرم بر میلی‌گرم بر دقیقه و t زمان بر حسب دقیقه است. با رسم نمودار خطی t/q_t بر حسب t ، (q_e) و (k_2) به‌دست می‌آید.

مطالعه ترمودینامیک: به‌منظور بررسی اثر دما بر فرآیند جذب، شرایط بهینه جذب در دماهای ۱۵، ۲۵، ۳۰، ۴۵ درجه سانتی‌گراد مورد ارزیابی قرار گرفت و پارامترهای ترمودینامیک طبق رابطه‌های ۷، ۸ و ۹ محاسبه شد.

^۴Batch

$$K_e = \frac{q_e}{C_e} \quad \text{رابطه (۷)}$$

$$\ln(K_e) = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \text{رابطه (۸)}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{رابطه (۹)}$$

در رابطه‌های فوق، ΔS° : تغییر آنتروپی بر حسب ژول بر مول بر کلین، ΔH° : تغییر آنتالپی بر حسب کیلوژول بر مول است، ΔG° : انرژی آزاد گیبس بر حسب ژول بر مول. با رسم نمودار $\ln k_d$ بر حسب $1/t$ ، می‌توان مقادیر ΔH° (شیب) و ΔS° (عرض از مبدا) را محاسبه نمود.

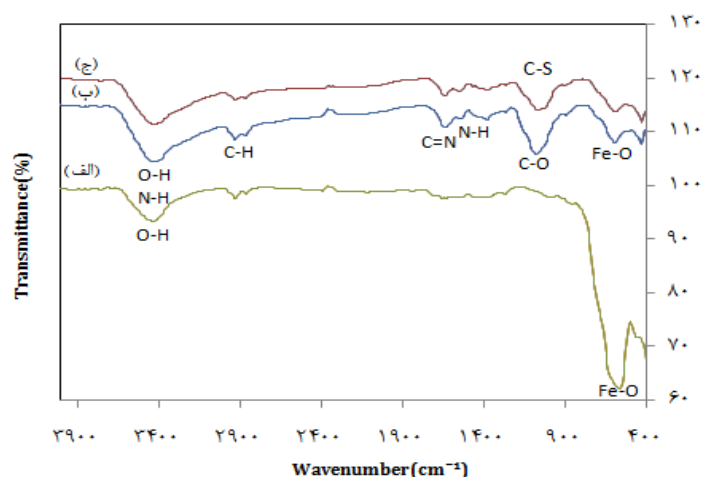
بازیابی جاذب: از ویژگی‌های اساسی یک جاذب قابلیت بازیابی و استفاده مجدد آن می‌باشد. آزمایش‌های واجذب با غلظت ۰/۵ مولار از محلول HCl انجام گرفت؛ به این ترتیب که ابتدا فرآیند جذب در شرایط بهینه آن انجام و پس از اتمام فرآیند جذب، جاذب از محلول جدا شده و به مدت ۹۰ دقیقه به وسیله اسید مورد نظر با حجم ۲۵ میلی‌لیتر بر روی همزن قرار داده شد تا یون‌های فلزی از سطح جاذب آزاد شود. سپس جاذب سه مرتبه با آب مقطر شسته شد تا به pH اولیه خود بازگردد. پس از شستشو با آب مقطر جاذب برای دومین بار به محلول فلزی اضافه گردیده و میزان جذب اندازه‌گیری شد و این روند تا ۵ مرتبه ادامه یافت تا در نهایت درصد بازیابی فلز با استفاده از رابطه (۱۰) محاسبه گردید.

$$D\% = \frac{Cd_{de}}{Cd_{ad}} \times 100\% \quad \text{رابطه (۱۰)}$$

یافته‌های پژوهش و بحث

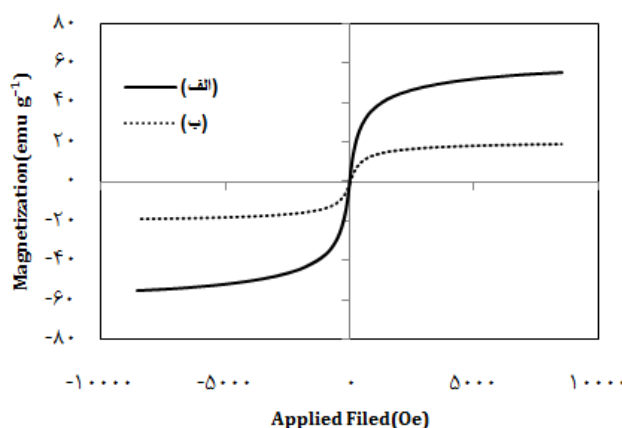
طیف FTIR

همانطور که در شکل ۱ مشخص است، پیک مشاهده شده در ناحیه ۵۷۸ سانتی‌متر (cm^{-1}) مربوط به ارتعاش کششی Fe-O برای نانوذرات اکسید آهن می‌باشد. همچنین یک پیک دیگر در محدوده ۳۴۳۳ مربوط به ارتعاشات O-H می‌باشد (Sun et al., 2016). پس از پوشش دادن اکسید آهن با کیتوسان، پیک در ناحیه ۵۹۵ سانتی‌متر مربوط به Fe-O، در ساختار نانوکامپوزیت کیتوسان مغناطیسی مشاهده شد همچنین در محدوده ۳۴۲۷ سانتی‌متر ارتعاشات کششی مربوط به O-H و N-H مشاهده می‌گردد. پیک ناحیه ۱۰۷۵ سانتی‌متر نشان‌دهنده ارتعاش کششی C-O-C می‌باشد (Kuo et al., 2012). ارتعاشات خمشی مربوط به N-H در محدوده ۱۵۸۰ سانتی‌متر و پیک ۲۸۲۴ و ۲۹۲۶ سانتی‌متر مربوط به پیوند C-H قابل مشاهده است (Sun et al., 2016). همه موارد فوق پوشش نانوذرات اکسید آهن توسط کیتوسان را تأیید می‌نماید. از سویی دیگر، بعد از اتصالات عرضی کیتوسان با گلوکارآلدئید، ایجاد پیک مربوط به C=N در ناحیه ۱۶۵۰ سانتی‌متر نشان می‌دهد که واکنش با گلوکارآلدئید به خوبی انجام شده است (Liu et al., 2016). همچنین بعد از اصلاح سطح نانوکامپوزیت کیتوسان مغناطیسی با گروه کربن دی‌سولفید، طیف ارتعاش کششی C=S در محدوده ۱۰۶۰ سانتی‌متر ایجاد شد که با طیف C-O همپوشانی دارد (Liu et al., 2016).



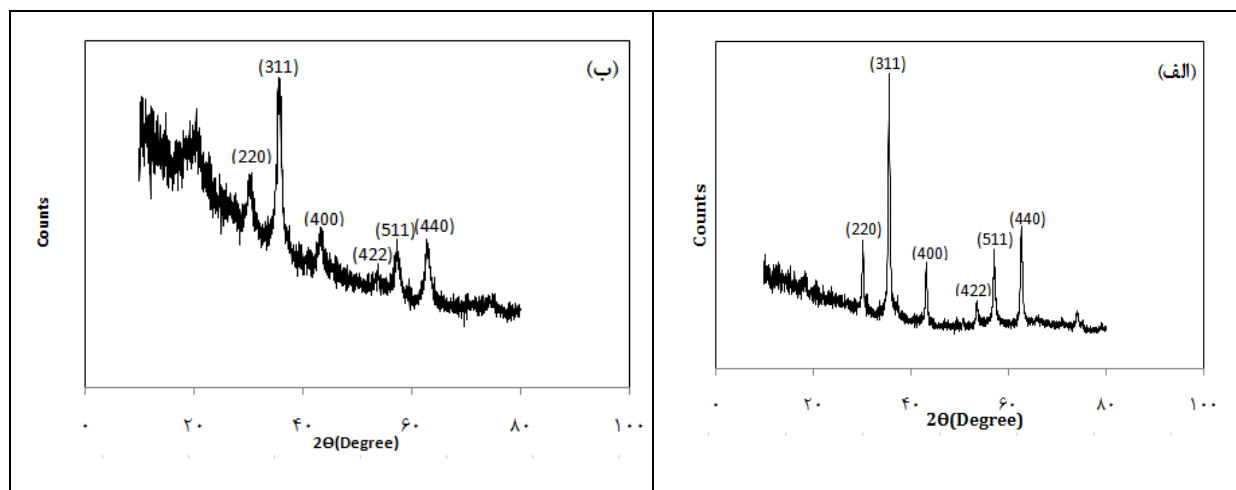
شکل ۱- طیف بینی FTIR (الف) Fe_3O_4 ، (ب) نانو کامپوزیت کیتوسان مغناطیسی و (ج) نانو کامپوزیت کیتوسان مغناطیسی اصلاح شده

آنالیز VSM: خاصیت مغناطیسی Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت مغناطیسی اصلاح شده توسط آنالیز VSM اندازه‌گیری شد. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، قدرت مغناطیسی نانوذرات Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت مغناطیسی اصلاح شده به ترتیب ۵۵ و ۱۹ الکترومغناطیس بر گرم (emu/g) به دست آمد. در واقع قدرت مغناطیسی نانوذرات Fe_3O_4 پس از ترکیب شدن با کیتوسان و عامل‌دار شدن با گروه گوگردی، کاهش یافته است که این به دلیل نشان دادن موفقیت آمیز کیتوسان و گروه عاملی گوگردی بر سطح نانوذرات Fe_3O_4 می‌باشد.



شکل ۲- قدرت مغناطیسی (الف) Fe_3O_4 و (ب) نانو کامپوزیت کیتوسان مغناطیسی اصلاح شده

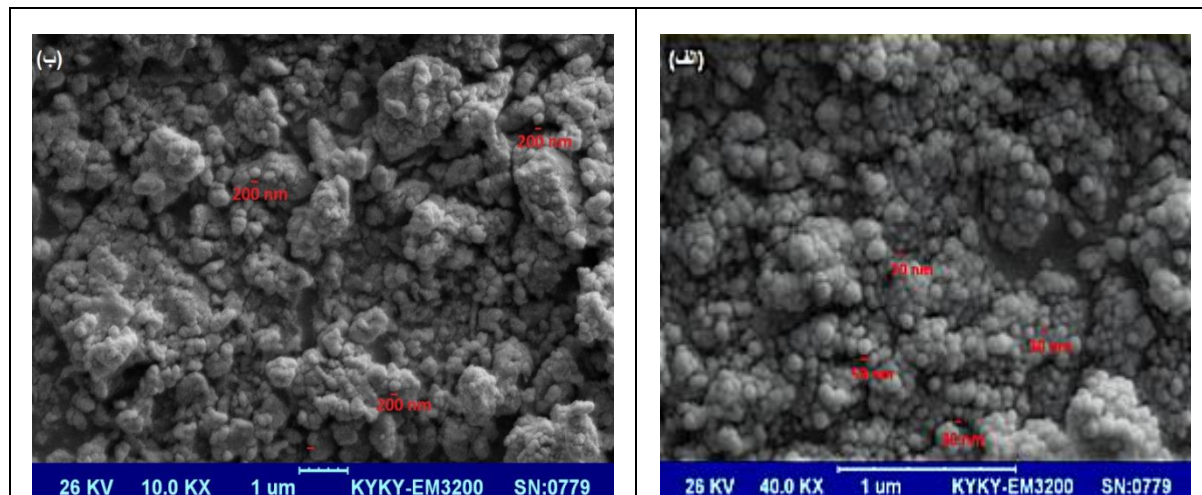
آنالیز XRD: آنالیز XRD برای نمونه نانوذرات Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت مغناطیسی اصلاح شده انجام شد. در شکل ۳، الف، (۲۲۰)، (۳۰۲)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۳۲)، (۵۱۱)، (۵۷۲) و (۶۲۰) پیک‌های مربوط به نانوذرات Fe_3O_4 قابل مشاهده است (Baghdadi *et al.*, 2016). در شکل ۳ ب، پیک‌های نانوذرات Fe_3O_4 مجدداً تکرار شده است اما به علت حضور کیتوسان و ترکیب شدن با نانوذرات Fe_3O_4 و عامل‌دار شدن با کربن دی سولفید، ارتفاع پیک‌ها کاهش یافته که دال بر سنتز موفق جاذب می‌باشد (dos Santos Menegucci *et al.*, 2015). در بازه 2θ حدود ۲۰ درجه، یک پیک پهن مشاهده می‌شود که به فاز آمورف کیتوسان نسبت داده شده است. این پیک مربوط به بخش غیر کریستالی زنجیره‌های پلیمری بوده و بیانگر وجود ساختار بی‌نظم در ماتریس کیتوسان است (Asgari *et al.*, 2020).



شکل ۳- آنالیز XRD (الف) Fe_3O_4 و (ب) نانو کامپوزیت کیتوسان مغناطیسی اصلاح شده

آنالیز SEM: نتایج آنالیز SEM به منظور بررسی مورفولوژی نانوذرات Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت کیتوسان مغناطیسی اصلاح شده (شکل ۴)، نشان داد که نانوذرات آهن (Fe_3O_4) در شکل ۴ الف کروی و بدون تجمع بوده ولی اندازه ذرات نانوکامپوزیت کیتوسان مغناطیسی اصلاح شده در شکل ۴ ب به طور چشمگیری بالاتر از نانوذرات Fe_3O_4 است که به دلیل پوشش سطح نانو ذرات

Fe_3O_4 با لایه کیتوسان است. این یافته‌ها نشان می‌دهد که هر دو نانو ذرات Fe_3O_4 و نانو کامپوزیت کیتوسان مغناطیسی اصلاح شده با موفقیت در مقیاس نانو سنتز شدند.



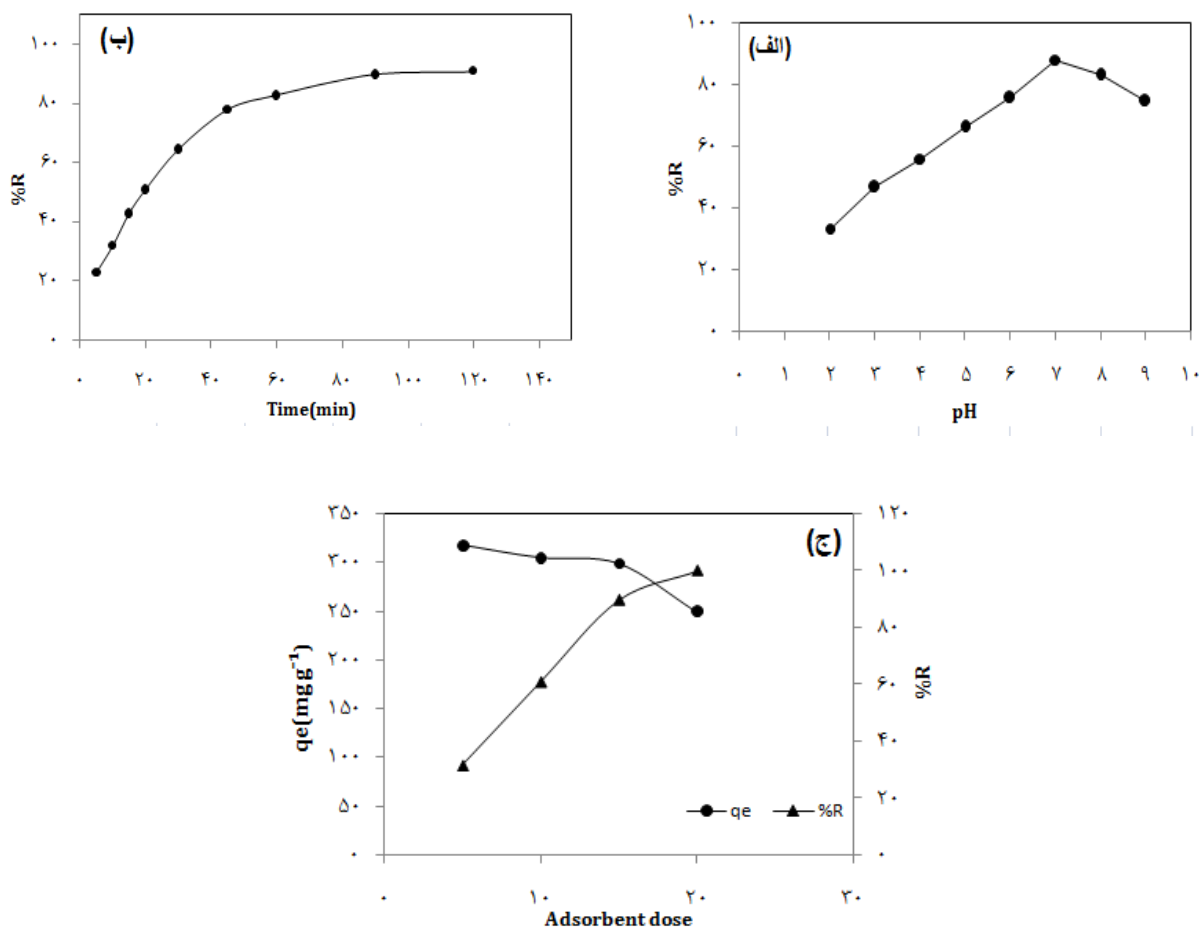
شکل ۴- تصاویر SEM (الف) Fe_3O_4 و (ب) نانو کامپوزیت کیتوسان مغناطیسی اصلاح شده

اثر pH بر روی جذب: در مطالعه حاضر اثر pH اولیه محلول در محدوده ۲ تا ۹ مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۵ الف مشاهده می‌شود درصد حذف یون فلزی با افزایش pH افزایش می‌یابد. در pH پایین، تعداد یون‌های H^+ افزایش می‌یابد و این یون‌ها با کاتیون‌های فلزی بر سر اشغال سایت‌های جذبی روی جاذب رقابت می‌کنند. همچنین در pH پایین، گروه‌های عاملی روی سطح جاذب پروتون‌دار می‌شوند که به نوبه خود منجر به اثر ناپذیر شدن سایت‌های جذبی می‌شود؛ در نتیجه دسترسی کاتیون‌ها به این مکان‌ها محدود می‌شود و منجر به کاهش درصد حذف می‌شود (Bayramoglu and Arica, 2008). اما در pH بالاتر لیگاند‌های موجود در جاذب، دانسیته بار منفی را در سطح جاذب افزایش می‌دهند در نتیجه جاذبه الکترواستاتیکی یون‌های فلزی با بار منفی سطح جاذب افزایش می‌یابد و درصد حذف جیوه افزایش می‌یابد. همچنین در pH بالاتر درجه تشکیل کمپلکس بین یون جیوه و گروه‌های عاملی آمین و گوگرد افزایش می‌یابد که برای جاذب سنتز شده بیشترین حذف جیوه در $\text{pH}=7$ رخ داده است. با افزایش pH، به دلیل افزایش یون‌های OH^- ، یون‌های فلز رسوب می‌کنند (Crist et al., 1981). یافته‌ی فوق با مطالعه Kazemi و همکاران (۲۰۱۹) که با استفاده از نانوجاذب‌های تیولدار شده اکسید گرافن مغناطیسی سنتز شده از پودر گرافیت و کاه گندم به بررسی حذف یون جیوه (II) از محلول‌های آبی و پساب واقعی در سیستم ناپیوسته پرداختند، مطابقت داشته است.

اثر زمان بر روی جذب: اثر زمان تماس بر حذف یون جیوه (II) در محدوده زمانی ۰ تا ۱۲۰ دقیقه، در مقدار جاذب ۰/۱۵ گرم بر لیتر، غلظت یون فلزی ۵۰ میلی گرم بر لیتر، حجم محلول ۱۰۰ mL و دمای ۲۵ درجه در شکل ۵ ب ارزیابی شد و مشخص گردید که جذب یون جیوه روی جاذب ابتدا سریع و سپس با یک شیب ملایم افزایش می‌یابد و در دقایق پایانی به تعادل می‌رسد و پس از آن تقریباً درصد حذف فلز ثابت باقی می‌ماند. دلیل این روند بدین شرح است که در مراحل ابتدایی جذب، غلظت یون فلز زیاد بوده و تعداد جایگاه‌های جذبی فعال در دسترس بیشتر است بنابراین جذب سریع تر انجام می‌شود در حالی که در مراحل انتهایی فرآیند جذب، غلظت یون جیوه و تعداد جایگاه‌های جذبی فعال در دسترس کاهش می‌یابند. بنابراین زمان تماس تعادلی جذب یون جیوه برابر با ۹۰ دقیقه انتخاب گردید زیرا میزان جذب جیوه در زمان بیشتر، به طور قابل توجهی افزایش نمی‌یابد.

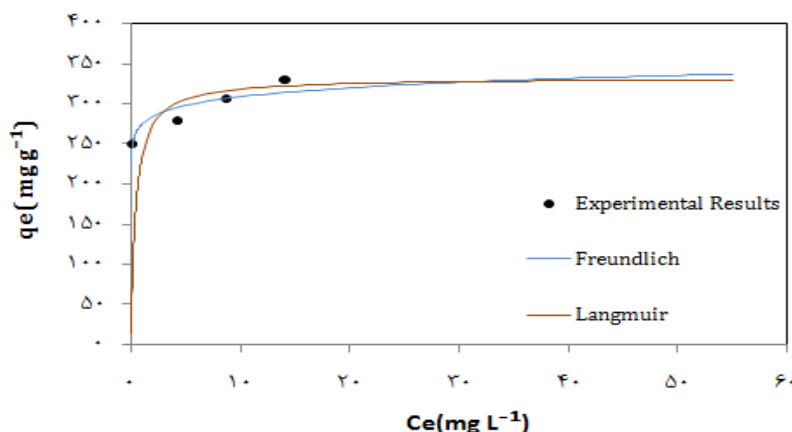
اثر دوز جاذب بر جذب: مقدار جاذب از جمله پارامترهایی است که به شدت بر ظرفیت جذب جاذب و درصد حذف فلز اثر می‌گذارد و همچنین تعادل سیستم جذب شونده-جاذب را تعیین می‌نماید. شکل ۵ ج تأثیر مقدار جاذب را بر روی جذب جیوه نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است، با افزایش میزان جاذب، درصد حذف افزایش، ولی ظرفیت جذب تعادلی با افزایش مقدار جاذب کاهش می‌یابد. کاهش در ظرفیت جاذب ممکن است به دلیل تداخل بین محل‌های اتصال، دوز جاذب بالاتر و یا کمبود یون‌های فلزی در محلول با توجه به محل‌های اتصال در دسترس باشد (Fan et al., 2008). با توجه به شرایط آزمایش، مقدار بهینه جاذب، مقدار ۰/۲ گرم در لیتر به دست آمد که در مقایسه با بسیاری از مطالعات که دارای دوز بهینه ۲/۵ (Gupta et al.,)

(2015)، ۵/۰ (Monier and Abdel-Latif, 2012) و ۱ (Tao et al., 2016) گرم در لیتر هستند، از میزان کمتری برخوردار است که خود امتیاز ویژه‌ای برای جاذب سنتز شده محسوب می‌شود.



شکل ۵- اثرات (الف) pH، (ب) زمان تماس و (ج) دوز جاذب برای جذب جیوه (II) روی جاذب سنتز شده

مطالعه ایزوترم جذب: برازش مدل‌های همدمای غیر خطی بر داده‌های جذب یون فلزی با جاذب نانوکامپوزیت کیتوسان مغناطیسی اصلاح شده نشان داد که ایزوترم جذب از نظر شکل ظاهری از مدل لانگمویر پیروی می‌کند (شکل ۶). مقادیر پارامترهای مربوط به هر کدام از مدل‌ها برای جاذب سنتز شده در جدول ۱ ارائه شده است. میزان q_m در مدل لانگمویر، برای جاذب سنتز شده ۳۳۲ میلی گرم بر گرم برآورد گردید. همچنین با مقایسه ضرایب همبستگی بین دو مدل فرن‌دلیخ و لانگمویر، مشخص شد که R^2 مدل همدمای لانگمویر برای جاذب سنتز شده بیشتر از همدمای فرن‌دلیخ بوده است. در نتیجه مدل لانگمویر برازش بهتری از خود نشان داده و می‌تواند رفتار جذب یون جیوه (II) را به خوبی توصیف نماید که این بیانگر همگن بودن سطح جاذب است که این یافته‌ها با مطالعه Azari و همکاران (۲۰۱۷)، Zhou و همکاران (۲۰۱۰) و Gupta و همکاران (۲۰۱۵) در تطابق می‌باشد. همچنین سه مطالعه مشابه مذکور به ترتیب دارای ظرفیت جذب ۹۶، ۲۰۸ و ۴۲۵ میلی گرم بر گرم می‌باشند بنابراین به لحاظ مقایسه ظرفیت جذب با این جاذب‌ها، ظرفیت ۳۳۲ میلی گرم بر گرم بیانگر کارایی بالای جاذب سنتز شده در این پژوهش است و در رده جاذب‌های پیشرفته با ظرفیت بالا قرار می‌گیرد. در حالی که مقایسه نتایج تحقیق حاضر با پژوهش Fathipoor و همکاران (۲۰۲۴) و مطالعه Meena و همکاران (۲۰۲۵)، تفاوت‌هایی در نوع پیروی فرآیند جذب از ایزوترم (فرن‌دلیخ)، ظرفیت جذب و شرایط بهینه مشاهده می‌شود که می‌تواند به ساختار سطحی جاذب، روش سنتز و ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی سیستم بستگی داشته باشد.



شکل ۶- برازش مدل‌های جذب تعادلی برای جذب یون‌های جیوه روی جاذب سنتز شده

جدول ۱- مقادیر محاسبه شده پارامترهای مدل‌های تعادلی جذب برای جاذب سنتز شده

مقادیر	پارامترها	مدل‌های تعادلی جذب
۳۳۲/۲۹	Q_m : میلی گرم بر لیتر	لانگمویر
۲/۳۱	K_L : لیتر بر میلی گرم	
۰/۹۹	R^2	
۲۷۴/۴۱	k_f : $1/n$ (لیتر بر میلی گرم) (گرم بر میلی گرم)	فرنرلیخ
۱۹/۴۱	n	
۰/۸۶	R^2	

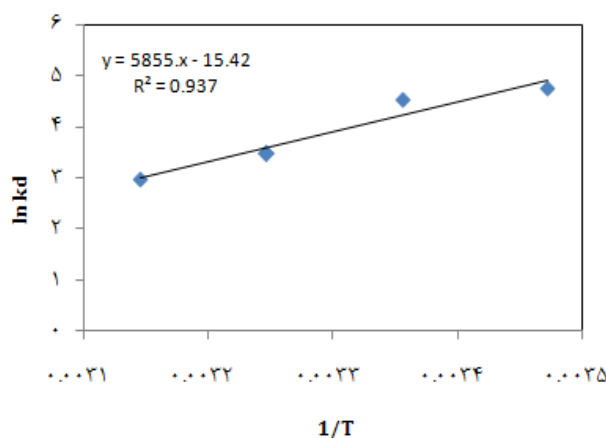
مطالعه سینتیک جذب: سینتیک جذب، سرعت جذب ماده جذب شونده را توصیف می‌نماید و اطلاعات مفیدی در ارتباط با مکانیسم‌های واکنش و عوامل محدود کننده سرعت در فرآیند انتقال یون‌های ماده جذب شونده از محیط آبی به سطح جاذب فراهم می‌کند. در این بخش، سینتیک جذب برای معادله‌های شبه درجه اول و شبه درجه دوم در دمای اتاق به دست آمد. پارامترها و ضرایب هر یک از مدل‌ها در جدول ۲ نشان داده شد. نتایج بیانگر آن است که R^2 مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم نسبت به مدل سینتیکی شبه مرتبه اول بیشتر بوده و تفاوت بین مقدار ظرفیت جذب تعادلی تجربی و برآورد شده به وسیله این دو مدل نیز برای مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم کمتر از مدل سینتیکی شبه مرتبه اول است. بنابراین سرعت فرآیند جذب جیوه از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند و این نشان می‌دهد که وابستگی سرعت به غلظت آلاینده بیشتر می‌باشد و سرعت انجام فرآیند جذب در مقایسه با سینتیک مرتبه اول سریع‌تر بوده و زودتر به تعادل خود می‌رسد. نتایج مطالعه سینتیک جذب در تطابق با مطالعه Azari و همکاران (۲۰۱۷)، Zhou و همکاران (Zhou et al., 2010) و Gupta و همکاران (Gupta et al., 2015) می‌باشد.

جدول ۲- مقادیر محاسبه شده پارامترهای مدل‌های سینتیکی جذب برای جاذب سنتز شده

مقادیر	پارامترها	مدل‌های سینتیکی جذب
$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	k_1 : دقیقه	شبه درجه اول
۰/۰۴	q_e (calc): میلی گرم بر گرم	
۲۶۱/۳۷	R^2	
۲۹۹/۲۹	k_2 : گرم بر میلی گرم بر دقیقه	شبه درجه دوم
۰/۰۰۰۱	q_e (calc): میلی گرم بر گرم	
۳۱۵/۵	R^2	
۰/۹۹		

مطالعه ترمودینامیک جذب: به منظور محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی، نمودار وانت هوف برای جذب یون جیوه (II) روی جاذب مورد مطالعه مطابق شکل ۷ با رسم $(\ln k_d)$ برحسب $1/t$ رسم و شیب و عرض از مبدأ آن محاسبه شده است. پارامترهای

ترمودینامیکی از جمله تغییرات انرژی آزاد (ΔG°)، تغییرات آنتالپی (ΔH°) و تغییرات آنتروپی (ΔS°) محاسبه و نتایج در جدول ۳ ارائه شده است.



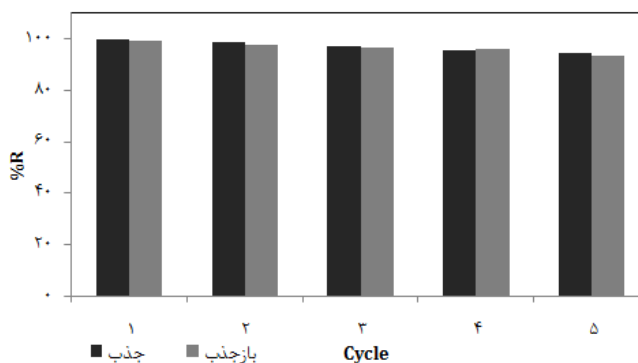
شکل ۷- نمودار وانت هوف برای جذب یون جیوه روی جاذب سنتز شده ($\text{pH}=7$)، مقدار جاذب 0.2 گرم بر لیتر، غلظت یون فلزی 60 میلی گرم بر لیتر، حجم محلول فلزی 100 میلی لیتر، 90 دقیقه)

جدول ۳- ضرایب ترمودینامیکی برای جاذب سنتز شده

Temperature (کلوین)	ΔG (کیلوژول بر مول)	ΔS (ژول بر مول کلوین)	ΔH (کیلوژول بر مول)	R^2
۲۸۸	-۱۱/۴۹			
۲۹۸	-۱۰/۳۲			
۳۰۸	-۹/۱۶	-۱۱۶/۴۷	-۴۵/۰۳	۰/۹۳
۳۱۸	-۷/۹۹			

همان طور که در جدول ۳ نشان داده شده است، مقادیر ΔG° برای جاذب مورد مطالعه در دماهای مختلف منفی است و این بیانگر ماهیت خودبه خودی فرآیند جذب برای این جاذب بوده که به لحاظ ترمودینامیکی دارای شرایط مطلوبی می باشد. مقدار ΔG° در محدوده صفر تا -20 کیلوژول بر مول برای جذب فیزیکی، -20 تا -80 کیلوژول بر مول برای جذب فیزیکی و شیمیایی با هم، و -80 تا -400 کیلوژول بر مول برای جذب شیمیایی است (Bhatnagar et al., 2008). ΔH° منفی نشان می دهد جذب یون جیوه روی جاذب فرآیند گرمازا است همچنین ΔS° منفی مشخص می کند که در طول فرآیند جذب، گرایش به کاهش اختلال در تعامل بین جاذب-جذب شونده وجود دارد و بیان کننده میل به بی نظمی کمتر در تعامل فاز مایع و جامد طی روند جذب است. نتایج مطالعه ترمودینامیک جذب در تطابق با مطالعات مشابه قبلی است (Zhou et al., 2010; Azari et al., 2017).

بازیابی جاذب پس از فرآیند جذب: امروزه فرآیند بازیابی جاذب به منظور کاهش هزینه های عملیات جذب و نیز کاهش زائدات باقیمانده، گسترش یافته است. در واقع بازجذب به شفاف سازی فرآیند جذب، احیاء و استفاده مجدد از جاذب در جذب فلزات و بازیابی یون های فلزی از جاذب کمک می کند (Ngah et al., 2002). در این راستا، پس از جذب یون فلزی جیوه از محلول آبی با جاذب نانوکامپوزیت کیتوسان مغناطیسی اصلاح شده، جاذب به وسیله غلظت 0.5 مولار HCl در 5 چرخه متوالی بازیابی و مورد استفاده مجدد قرار گرفت (شکل ۸). طبق نتایج به دست آمده درصد بازیابی یون جیوه برای 5 چرخه جذب و بازجذب تنها حدود 7% کاهش داشته است که این کاهش اندک ظرفیت جذب پس از 5 چرخه جذب و بازجذب، نشان دهنده پایداری جاذب سنتز شده و عدم تخریب ساختار جاذب می باشد. این موضوع بیانگر اقتصادی بودن سنتز و به کارگیری این جاذب در تصفیه پساب های حاوی جیوه است. در مطالعه ای مشابه، Hadavifar و همکاران (۲۰۱۴) بازیابی یون جیوه از سطح نانولوله های عامل دار شده با گروه تیول را با اسید کلریدریک 0.5 نرمال انجام دادند که طی 5 مرحله چرخه جذب و واجذب تنها حدود 8 درصد کاهش در بازیابی یون جیوه رخ داد



شکل ۸- تعداد دفعات جذب و بازجذب یون فلزی جیوه بر روی جاذب سنتز شده

نتیجه‌گیری

در این تحقیق، نانو کامپوزیت کیتوسان مغناطیسی اصلاح شده با زانتات به روش ساده و سازگار با محیط زیست سنتز گردید. ویژگی نانو ذره‌ای جاذب، قدرت مغناطیسی مطلوب و اصلاح سطح آن از طریق آنالیزهای FTIR، VSM، XRD و SEM تأیید شد. شرایط بهینه برای جذب جیوه در غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر، pH برابر با ۷، دوز جاذب ۰/۲ گرم بر لیتر و زمان تعادل ۹۰ دقیقه به دست آمد. داده‌های به دست آمده از فرآیند جذب جیوه از محلول آبی به خوبی با مدل لانگمویر و شبه درجه دوم همخوانی داشتند. نتایج آزمایش‌های ترمودینامیکی نشان دهنده خود به خودی و گرماده بودن فرآیند جذب بود. مطالعات بازجذب نیز نشان داد که پس از ۵ بار جذب و واجذب، جاذب سنتز شده با ظرفیت بالا می‌تواند به عنوان یک جاذب مؤثر در حذف یون‌های فلزی از محلول‌های آبی پیشنهاد گردد.

References

- Asgari, E., Sheikhmohammadi, A., Yeganeh, J., 2020. Application of the Fe₃O₄-chitosan nano-adsorbent for the adsorption of metronidazole from wastewater: Optimization, kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. *International journal of biological macromolecules* 164, 694-706.
- Azari, A., Gharibi, H., Kakavandi, B., Ghanizadeh, G., Javid, A., Mahvi, A.H., Sharafi, K., Khosravia, T., 2017. Magnetic adsorption separation process: an alternative method of mercury extracting from aqueous solution using modified chitosan coated Fe₃O₄ nanocomposites. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 92(1), 188-200.
- Baghdadi, M., Ghaffari, E., Aminzadeh, B., 2016. Removal of carbamazepine from municipal wastewater effluent using optimally synthesized magnetic activated carbon: Adsorption and sedimentation kinetic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4(3), 3309-3321.
- Bayramoğlu, G., Arica, M.Y., 2008. Adsorption of Cr (VI) onto PEI immobilized acrylate-based magnetic beads: isotherms, kinetics and thermodynamics study. *Chemical Engineering Journal* 139(1), 20-28.
- Benguella, B., Benaissa, H., 2002. Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies. *Water Research* 36(10), 2463-2474.
- Bhatnagar, A., Ji, M., Choi, Y.H., Jung, W., Lee, S.H., Kim, S.J., Lee, G., Suk, H., Kim, H.S., Min, B., Kim, S. H., Jeon, B.H., & Kang, J.W., 2008. Removal of Nitrate from Water by Adsorption onto Zinc Chloride Treated Activated Carbon. *Separation Science and Technology* 43(4), 886-907.
- Caner, N., Sarı, A., Tüzen, M., 2015. Adsorption characteristics of mercury (II) ions from aqueous solution onto chitosan-coated diatomite. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 54(30), 7524-7533.
- Crist, R.H., Oberholser, K., Shank, N., Nguyen, M., 1981. Nature of bonding between metallic ions and algal cell walls. *Environmental Science & Technology* 15(10), 1212-1217.
- Dos Santos Menegucci, J., Santos, M.-K. M.S., Dias, D.J.S., Chaker, J.A., Sousa, M.H., 2015. One-step synthesis of magnetic chitosan for controlled release of 5-hydroxytryptophan. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 380, 117-124.

- Dursun, A.Y., 2006. A comparative study on determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of biosorption of copper (II) and lead (II) ions onto pretreated *Aspergillus niger*. *Biochemical Engineering Journal* 28(2), 187-195.
- Fan, T., Liu, Y., Feng, B., Zeng, G., Yang, C., Zhou, M., Zhou, H., Tan, Z., Wang, X., 2008. Biosorption of cadmium (II), zinc (II) and lead (II) by *Penicillium simplicissimum*: Isotherms, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials* 160(2-3), 655-661.
- Fathipoor, T., Emtiazjoo, M., Kazemi, A., Sadeghi, M., 2024. Investigating the efficacy of chitosan-modified magnetic *Spirulina* biosorbent for mercury removal from aqueous solutions: isotherm model analysis. *International Journal of Environmental Science and Technology* 21(5), 4807-4816.
- Gan, W., Gao, L., Zhan, X., Li, J., 2016. Preparation of thiol-functionalized magnetic sawdust composites as an adsorbent to remove heavy metal ions. *RSC Advances* 6(44), 37600-37609.
- Guo, T. & Bulin, C. 2025. Construction of chitosan based magnetic bio adsorbent for efficient recovery of Ni (II). *International Journal of Biological Macromolecules* 307, 141864.
- Gupta, A., Vidyarthi, S. R. & Sankararamakrishnan, N. 2015. STUDIES on glutaraldehyde crosslinked xanthated chitosan towards the removal of mercury (II) from contaminated water streams. *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)* 14.
- 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.
- Horst, M. F., Alvarez, M., Lassalle, V.L., 2016. Removal of heavy metals from wastewater using magnetic nanocomposites: Analysis of the experimental conditions. *Separation Science and Technology* 51(3), 550-563.
- Kuo, C.-H., Liu, Y.-C., Chang, C.-M.J., Chen, J.-H., Chang, C. & Shieh, C.-J., 2012. Optimum conditions for lipase immobilization on chitosan-coated Fe₃O₄ nanoparticles. *Carbohydrate Polymers* 87(4), 2538-2545.
- Liu, J., Liu, W., Wang, Y., Xu, M., Wang, B. & 2016. A novel reusable nanocomposite adsorbent, xanthated Fe₃O₄-chitosan grafted onto graphene oxide, for removing Cu (II) from aqueous solutions. *Applied Surface Science* 367, 327-334.
- Monier, M., Abdel-Latif, D., 2012. Preparation of cross-linked magnetic chitosan-phenylthiourea resin for adsorption of Hg (II), Cd (II) and Zn (II) ions from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 209, 240-249.
- Muddin, N.A.I., Badsha, M.M., Arafath, M.A., Merican, Z.M.A., Hossain, M.S., 2024. Magnetic Chitosan Nanoparticles as a Potential Bio-sorbent for the Removal of Cr (VI) from Wastewater: Synthesis, environmental impact and challenges. *Desalination and Water Treatment* 100449.
- Naushad, M., Ahamad, T., Alothman, Z.A., Ala'a, H., 2019. Green and eco-friendly nanocomposite for the removal of toxic Hg (II) metal ion from aqueous environment: Adsorption kinetics & isotherm modelling. *Journal of Molecular Liquids* 279, 1-8.
- Ngah, W.W., Endud, C., Mayanar, R., 2002. Removal of copper (II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. *Reactive and Functional Polymers* 50(2), 181-190.
- Owens, F. J. 2007. Effect of functionalization and boron and nitrogen substitution on some properties of carbon nanotubes. *Materials Letters* 61(10), 1997-1999.
- Qiu, H., Lv, L., Pan, B.-C., Zhang, Q.-J., Zhang, W.-M., Zhang, Q.-X., 2009. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University-Science A* 10(5), 716-724.
- Rahman, M.H., Marufuzzaman, M., Rahman, M.A., Mondal, M.I.H., 2025. Adsorption kinetics and mechanisms of nano chitosan coated cotton fiber for the removal of heavy metals from industrial effluents. *Heliyon* 11.
- Seidi, F., Reza Saeb, M., Huang, Y., Akbari, A., Xiao, H., 2021. Thiomers of chitosan and cellulose: effective biosorbents for detection, removal and recovery of metal ions from aqueous medium. *The Chemical Record* 21(7), 1876-1896.
- Sun, X., Li, Q., Yang, L., Liu, H., 2016. Chemically modified magnetic chitosan microspheres for Cr (VI) removal from acidic aqueous solution. *Particuology* 26, 79-86.
- Tao, X., Li, K., Yan, H., Yang, H., Li, A., 2016. Simultaneous removal of acid green 25 and mercury ions from aqueous solutions using glutamine modified chitosan magnetic composite microspheres. *Environmental Pollution* 209, 21-29.

- Varma, A., Deshpande, S., Kennedy, J., 2004. Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review. *Carbohydrate Polymers* 55(1), 77-93.
- Wang, S., Liu, Y., Yang, A., Zhu, Q., Sun, H., Sun, P., Yao, B., Zang, Y., Du, X., Dong, L., 2022. Xanthate-modified magnetic Fe₃O₄@ SiO₂-based polyvinyl alcohol/chitosan composite material for efficient removal of heavy metal ions from water. *Polymers* 14(6), 1107.
- Yang, X., Wan, Y., Zheng, Y., He, F., Yu, Z., Huang, J., Wang, H., Ok, Y. S., Jiang, Y., Gao, B., 2019. Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: A critical review. *Chemical Engineering Journal*. 366, 608-621.
- Yong, S. K., Bolan, N., Lombi, E., Skinner, W., 2013. Synthesis and characterization of thiolated chitosan beads for removal of Cu (II) and Cd (II) from wastewater. *Water, Air, & Soil Pollution* 224, 1720.
- Zhang, L., Zeng, Y., Cheng, Z., 2016. Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review. *Journal of Molecular Liquids* 214, 175-191.
- Zhao, C., Ji, L., Liu, H., Hu, G., Zhang, S., Yang, M., Yang, Z., 2004. Functionalized carbon nanotubes containing isocyanate groups. *Journal of Solid State Chemistry* 177(12), 4394-4398.
- Zhao, F., Repo, E., Sillanpää, M., Meng, Y., Yin, D., Tang, W.Z., 2015. Green synthesis of magnetic EDTA-and/or DTPA-cross-linked chitosan adsorbents for highly efficient removal of metals. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 54(4), 1271-1281.
- Zhou, L., Liu, Z., Liu, J., Huang, Q., 2010. Adsorption of Hg (II) from aqueous solution by ethylenediamine-modified magnetic crosslinking chitosan microspheres. *Desalination* 258(1-3), 41-47.