



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

## جذب سیلیس از محلول آبی بر روی نانوذرات اکسید منیزیم: مطالعات سینتیکی و تعادلی

ناهید شاهدباغی<sup>۱</sup>، داریوش افزلی<sup>۲</sup>، مریم فیاضی<sup>\*۲</sup>

۱- گروه شیمی، دانشکده شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران  
۲- گروه محیط زیست، پژوهشکده علوم محیطی، پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران

### اطلاعات مقاله: چکیده

**زمینه و هدف:** با افزایش آلودگی آب، کمبود جدی آب و افزایش فشار برای صرفه جویی در مصرف آب، بازیافت و استفاده مجدد از آب توجه بیشتری را در صنایع مختلف به خود جلب کرده است. حذف سیلیس از آب خنک کننده به منظور بازیافت و استفاده مجدد از آب ضروری است. هدف از این مطالعه حذف سیلیس از آب با استفاده از نانوذرات اکسید منیزیم (MgO) سنتز شده به روش رسوب شیمیایی است.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۱/۱۱  
تاریخ ویرایش: ۱۴۰۱/۰۱/۲۴  
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۱/۲۸  
تاریخ انتشار: ۱۴۰۱/۰۳/۲۱

**روش بررسی:** نانوذرات سنتزی به طور موفقیت‌آمیزی با استفاده از روش‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM)، طیف‌سنجی تبدیل فوری مادون قرمز (FTIR) و پراش اشعه ایکس (XRD) شناسایی شد. برای تعیین شرایط بهینه جذب در سیستم بسته، اثر پارامترهای مهم مانند pH (۸-۲)، زمان تماس (۱۵۰-۰ min)، غلظت اولیه محلول سیلیس (۱۰۰۰-۱۰۰ mg/L)، مقدار جاذب (۱۰۰/۱۴-۰/۱۰ g) و دما (۶۰-۲۵ °C) مورد مطالعه قرار گرفت.

**واژگان کلیدی:** جذب، نانوذرات، سیلیس، تصفیه آب

**یافته‌ها:** تحت شرایط بهینه، حذف کامل  $200 \text{ mg/L}$  از محلول سیلیس در مدت زمان واکنش  $60 \text{ min}$  صورت پذیرفت. داده‌های تعادلی با استفاده از ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ مورد بررسی قرار گرفت. فرایند جذب را می‌توان با مدل لانگمویر به خوبی توصیف کرد، و بیشینه ظرفیت جذب  $75/76 \text{ mg/g}$  محاسبه گردید. داده‌های سینتیکی با استفاده از معادلات شبه درجه اول و شبه درجه دوم بررسی شدند. مدل شبه درجه دوم تطابق خوبی با مطالعات سینتیکی نشان می‌دهد ( $R^2=0/9949$ ).

**نتیجه‌گیری:** با توجه به پتانسیل بالای نانوذرات MgO در حذف سیلیس، می‌تواند کاندیدای مناسبی در حذف سیلیس و تصفیه فاضلاب‌های صنعتی محسوب شود.

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:

[m.fayazi@kgut.ac.ir](mailto:m.fayazi@kgut.ac.ir)

[maryam.fayazi@yahoo.com](mailto:maryam.fayazi@yahoo.com)

Please cite this article as: Shahbodaghi N, Afzali D, Fayazi M. Adsorption of silica from aqueous solution onto magnesium oxide nanoparticle: kinetic and equilibrium studies. Iranian Journal of Health and Environment. 2022;15(1):137-52.

## مقدمه

بخش قابل توجهی از آب‌های آزاد که در رودخانه‌ها و دریاها یافت می‌شوند؛ به علت دارا بودن نمک و املاح زیاد نه تنها آشامیدنی نیستند؛ بلکه در صنعت و کشاورزی نیز قابل استفاده نیستند. بنابراین امروزه تصفیه و شیرین‌سازی آب جهت استفاده در بخش‌های مختلف صنایع و کشاورزی امری ضروری و انکارناپذیر است. در واقع در فرایندهای صنعتی که بر پایه استفاده از آب هستند؛ تامین آب با کیفیت، یکی از چالش‌های اصلی است. در صنایع، آب در بخش‌های مختلف از جمله دیگ بخار، سیستم‌های برودتی، واحدهای تولیدی، بخش شستشو و تمیز کردن و سایر قسمت‌ها مورد نیاز است. لذا کیفیت آب مصرفی باید به گونه‌ای باشد؛ که باعث ایجاد گرفتگی و رسوب یا خوردگی لوله‌ها و تجهیزاتی نظیر دیگ بخار و برج‌های خنک کننده و همچنین باعث تغییر کیفیت محصول تولیدی نشود. بنابراین بایستی با تغییر کیفیت آب مورد نیاز در بخش‌های مختلف از طریق تصفیه مناسب و بهینه، از ایجاد مشکلات جانبی جلوگیری کرد (۱، ۲).

بسیاری از مطالعات نشان‌دهنده حضور ترکیبات سیلیس به صورت کلوئیدی و یا محلول در منابع آب‌های زیرزمینی است (۳). این ترکیب از جمله آلاینده‌هایی است که از سوی سازمان بهداشت جهانی به عنوان یک ماده سرطان‌زا معرفی شده است. سیلیس عموماً در گرانیت، ماسه سنگ و زغال سنگ وجود دارد. بنابراین سفال‌گران و افرادی که در کارخانه‌های ذوب فلزات کار می‌کنند در معرض خطر قرار دارند. سیلیس برای ریه سمی است و زمانی که در تماس با آن قرار می‌گیرد منجر به اثرات التهابی شدیدی می‌شود. این التهاب در مدت زمان طولانی منجر به آسیب و تخریب برگشت‌ناپذیر بافت ریه می‌شود (۴). علاوه بر این سیلیس از جمله موادی هست که وجودش در آب برای صنعت ایجاد اشکال می‌کند. در واقع حضور سیلیس در آب‌های صنعتی باعث ایجاد رسوب می‌شود که این می‌تواند به دستگاه‌هایی چون بویلرها و توربین‌ها آسیب برساند. رسوب سیلیکا روی پره‌های توربین نیروگاه‌ها علاوه بر آنکه هزینه تمیز کردن را افزایش می‌دهد باعث کاهش قابل توجهی در راندمان نیروگاه‌ها می‌گردد (۵).

به عنوان مثال تشکیل رسوب بر جداره دیگ‌های بخاری که به طور گسترده در صنعت استفاده می‌شوند منجر به ضخیم شدن و پایین آمدن رسانش گرمایی و همچنین ظرفیت دیگ‌های بخار شده بنابراین میزان استفاده از سوخت برای تولید بخار بیشتر شده و این باعث افزایش هزینه‌ها می‌شود. همچنین کنده شدن احتمالی لایه‌های رسوبی در برخی نقاط دیگ و لوله‌های انتقال آب و تماس آب با بدنه فلزی بسیار داغ، احتمال انفجار را افزایش می‌دهد. همان‌طور که گفته شد، رسوباتی از جمله سیلیس مشکلات زیادی در صنعت به وجود می‌آورند، بنابراین لازم است که آب مورد استفاده دارای کیفیت مناسبی بوده و عاری از ذرات جامد معلق باشد (۶).

تاکنون روش‌های مختلفی برای حذف رسوبات گزارش شده است از جمله می‌توان به روش‌های مکانیکی- فیزیکی و شیمیایی اشاره کرد. در روش مکانیکی- فیزیکی، به کمک ابزارهای مختلف مکانیکی مانند مته‌های ویژه، رسوبات از جداره دیگ‌های بخار جدا می‌شوند. این روش به دقت و ظرافت بالایی نیاز دارد و بیشتر در ارتباط با دیگ‌های قدیمی و کوچک قابل اجرا است. در روش‌های شیمیایی از مواد شیمیایی مختلف استفاده می‌شود که هم منجر به کاهش چسبندگی رسوب بر جداره دیگ می‌شود و هم رسوبات را حل کرده و از دیگ بخار خارج می‌سازد (۷).

اما می‌توان گفت بهترین روش، حذف آلاینده‌ها و تصفیه آب قبل از ورود آن به چرخه است. تاکنون از روش‌های مختلفی برای حذف سیلیس استفاده شده است از جمله می‌توان به استفاده از رزین‌های تبادل یون، روش‌های انعقاد، اسمز معکوس و غیره اشاره کرد (۸-۱۱). استفاده از روش‌های جذبی در مقایسه با سایر روش‌های تصفیه آب دارای مزایای بسیار زیادی است. در این روش جاذب معمولاً از طریق برهمکنش‌های فیزیکی آلاینده‌های مختلف را جذب می‌کند. این فرایند به عوامل مختلفی از جمله غلظت آلاینده، دما، pH، مقدار جاذب، زمان تماس جاذب با آلاینده و ... بستگی دارد (۱۲). بنابراین امروزه جاذب‌ها به طور گسترده به عنوان فیلتر جداکننده در تصفیه آب و برای حذف آلاینده‌های

خریداری شدند.

– وسایل و تجهیزات آزمایشگاهی

الگو XRD نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس مدل X'Pert PRO ثبت شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی مدل MIRA3 LM TESCAN مورد استفاده قرار گرفت. به منظور ثبت طیف تبدیل فوریه مادون قرمز از طیف سنج Tensor-27 استفاده شد. همه طیف‌های جذب نوری با استفاده از یک طیف‌سنج نوری دو پرتویی Cary60 اندازه‌گیری شد.

– سنتز اکسید منیزیم

برای تهیه نانوذرات MgO، ابتدا ۵۱/۳۴ g منیزیم کلرید ۶ آبه در آب مقطر حل و در بالن ۲۵۰ mL به حجم رسید، سپس ۲۰۰ g از PVP به منظور جلوگیری از رشد کریستال‌های هیدروکسید منیزیم در طی ته نشینی اضافه شد. این محلول به مدت ۳۰ min با یک همزن مغناطیسی همزده و سپس محلول هیدروکسید سدیم ۱ mol/L ۱ قطره قطره اضافه شد. رسوب سفید تشکیل شده چند بار با آب مقطر شسته شد و به مدت یک شب در آن در دمای ۷۰ °C خشک گردید و در نهایت به مدت ۲ h در کوره در دمای ۵۰۰ °C برای تهیه نانوذرات MgO قرار گرفت.

– روش کار

مطالعه حذف سیلیس به وسیله نانوذرات MgO در یک فلاسک ۵۰ mL حاوی ۱۵ mL از محلول مورد نظر (دمای محیط، و مدت ۶۰ min و سرعت ۲۰۰ rpm) مورد بررسی قرار گرفت. آزمایشات در غلظت‌های مختلف در حضور مقادیر مشخصی از جاذب در گستره pH ۲ تا ۸ انجام گرفت. پس از جذب سیلیس، جاذب جدا شده و غلظت سیلیس باقیمانده در محلول با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis در طول موج ۸۱۰ nm اندازه‌گیری شد. در تمام مراحل ظرفیت جذب با استفاده از معادله ۱ محاسبه گردید:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

در این معادله  $q_e$  ظرفیت جذب تعادلی (mg/g)،  $C_0$  و  $C_e$

معدنی و آلی از آب آلوده مورد استفاده قرار می‌گیرند. برای هر فرایند جذب، داشتن سطح مقطع بزرگ، حجم منافذ بالا و همچنین، داشتن گروه‌های عاملی مناسب از جمله نیازهای کلیدی و اولیه است. پیشرفت علم در مقیاس نانو فرصت‌های بی‌سابقه‌ای برای توسعه فرایندهای قابل قبول، مقرون به صرفه و سازگارتر با محیط زیست جهت تصفیه آب فراهم کرده است. پیشرفت‌های اخیر نشان می‌دهد بسیاری از مسائل مربوط به کیفیت آب با استفاده از نانوذرات، نانوفیلتراسیون یا دیگر محصولات حاصل از فناوری نانو می‌تواند حل و یا بهبود یابد. نانوذرات به دلیل داشتن مساحت سطح ویژه بالا و همچنین توانایی اصلاح با عوامل مختلف گزینه مناسبی برای تصفیه آب به عنوان جاذب هستند (۱۳). یکی از اکسیدهای فلزی که امروزه به منظور حذف آلاینده‌ها مورد توجه محققین قرار گرفته است MgO است. مطالعه Przepiorski و همکاران (۱۴) نشان داد که کربن فعال اصلاح شده با MgO قادر به حذف SO<sub>2</sub> است. همچنین Moussavi و همکاران (۱۵) از این نانوذره برای حذف فنل از فاضلاب استفاده کردند. MgO دارای مساحت سطح ویژه، واکنش پذیری و ظرفیت جذب سطحی بالا و همچنین قدرت جذب تخریبی است (۱۶). در مطالعه حاضر، نانوذرات MgO با استفاده از روش هم رسوبی سنتز و جهت حذف سیلیس استفاده شد. در یک سیستم ناپیوسته، اثر پارامترهای مختلف مانند pH، مقدار جاذب، زمان، غلظت اولیه، دما و همچنین ایزوترم‌ها، سینتیک و ترمودینامیک جذب مورد بررسی و مطالعه قرار گرفتند و در انتها درصد حذف سیلیس با سایر کارهایی که تاکنون صورت گرفته مقایسه شده است.

## مواد و روش‌ها

– مواد شیمیایی

همه مواد مورد استفاده در آزمایش شامل: سولفوریک اسید (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)، آسکوربیک اسید (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>)، مولیدات آمونیوم ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O)، سدیم سیلیکات (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>)، سدیم هیدروکسید (NaOH)، منیزیم کلرید ۶ آبه (MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) و پلی‌وینیل‌پیرولیدون (PVP)

شکل ۱-الف الگوی XRD به دست آمده از سطح نانوذرات اکسید منیزیم را نشان می‌دهد. پیک‌های مشاهده شده در زوایای  $37/1^\circ$ ،  $43/1^\circ$ ،  $62/5^\circ$  و  $74/9^\circ$  و  $78/5^\circ$  به ترتیب مطابق با صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱) و (۲۲۲) هست که نشان دهنده تشکیل نانو ذرات MgO است (JCPDS No-78-0430) (۱۸).

طیف FTIR نانوذرات MgO در شکل ۱-ب نشان داده شده است. باند جذبی مشاهده شده در  $3431/71 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات گروه OH است. پیک مشاهده شده در  $1632/43 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش خمشی مولکول آب مربوط می‌شود همچنین پیک مشاهده شده در  $533/75 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش پیوند Mg-O است (۱۸).

مورفولوژی سطح و بافت نانوذرات با استفاده از آنالیز FESEM مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۱-ج مشاهده می‌شود، نانوذرات سنتزی به شکل مکعبی بوده و حدودا دارای گستره اندازه ۲۹ nm تا ۶۳ nm هستند.

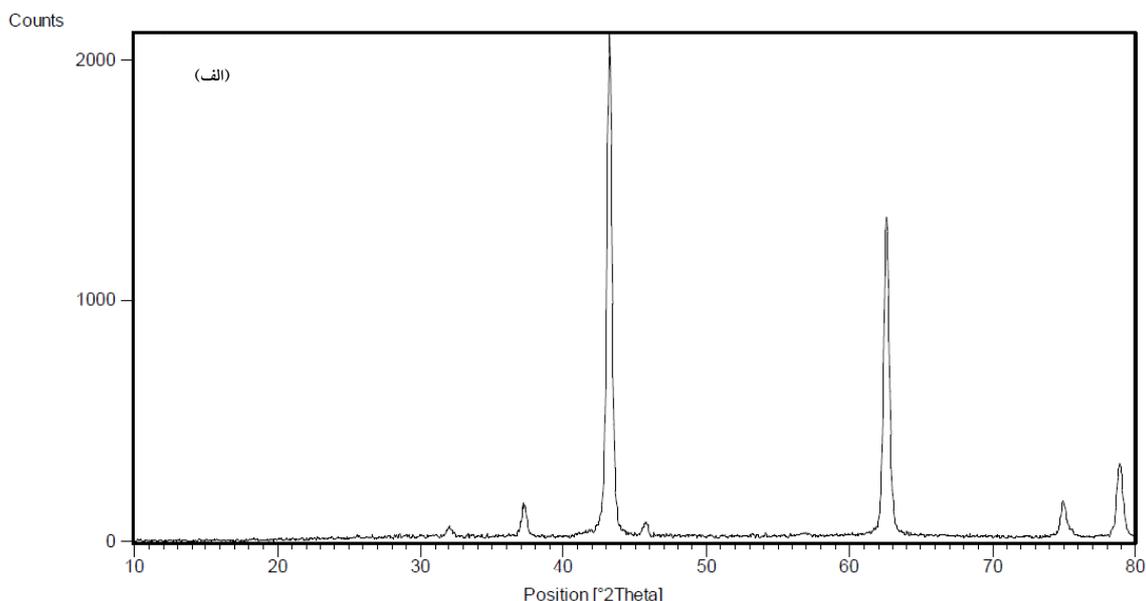
به ترتیب غلظت اولیه و تعادلی سیلیس (mg/L)، V حجم محلول (L) و m مقدار جاذب (g) است.

#### اندازه‌گیری سیلیکات

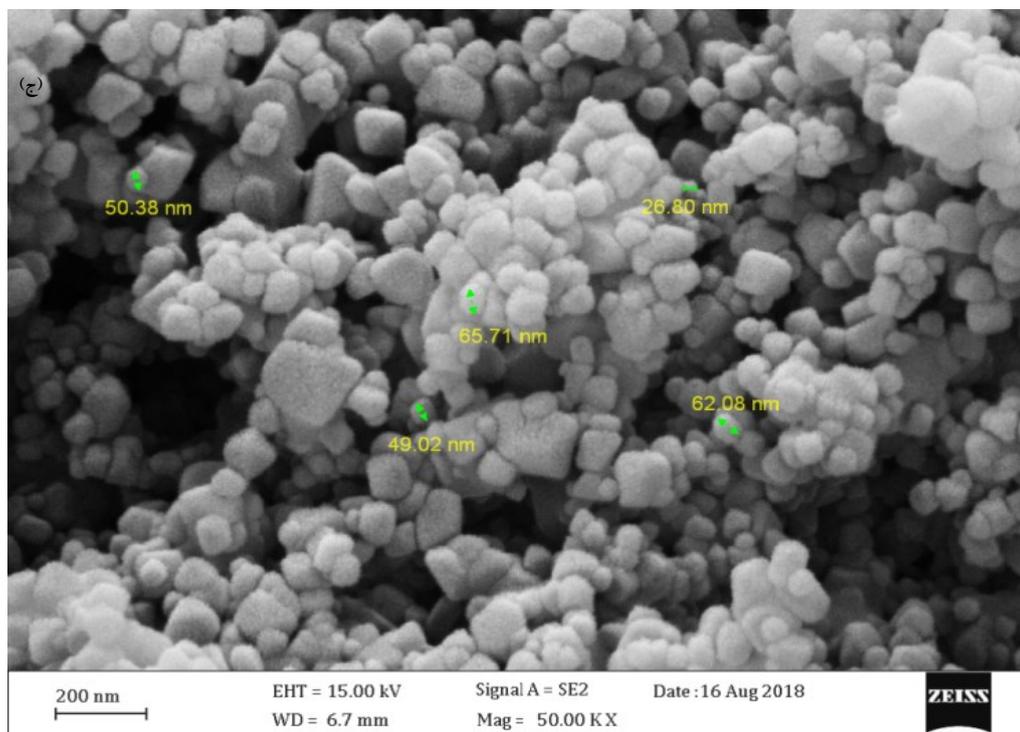
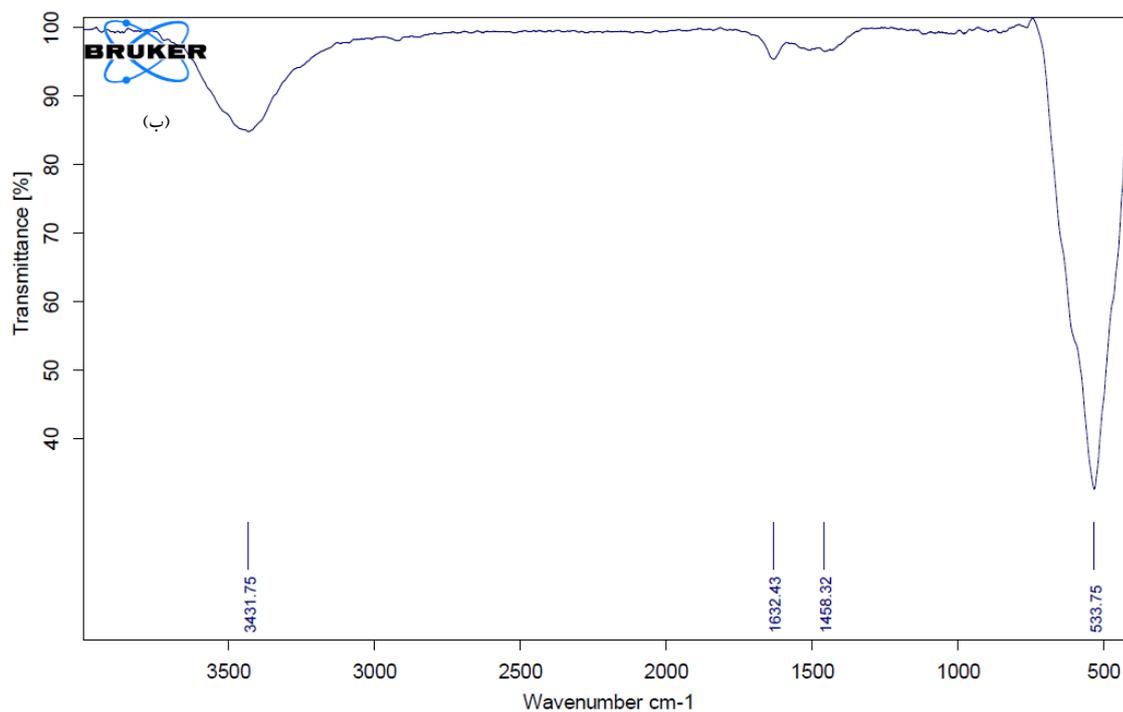
محلول آبی سیلیکات بی‌رنگ است. برای استفاده از روش اسپکتروفتومتری لازم است محلول با کمک معرف رنگی شود. مقدار ۵ mL محلول سیلیکات استاندارد به بالن حجمی ۱۰۰ mL اضافه شد، سپس ۱/۵ mL سولفوریک اسید ۰/۵ mol/L و واکنشگر مولیبدات به محلول اولیه اضافه، بعد از گذشت ۵ min مقدار ۴ mL سولفوریک اسید ۰/۱۲۵ mol/L و ۱ mL اسکورییک اسید ۰/۱۲۵ mol/L و ۱۰ mL آب مقطر به محلول اضافه گردید سپس به مدت ۱۰ min در دمای  $90^\circ \text{C}$  حرارت داده شد. پس از آنکه محلول به دمای محیط رسید به حجم رسانده و پس از گذشت ۵ min جذب در طول موج ۸۱۰ nm اندازه‌گیری شد (۱۷).

#### یافته‌ها

مشخصه‌یابی جاذب



شکل ۱-الف) الگوی XRD نانوذرات MgO، ب) طیف FTIR مربوط به نانوذرات MgO، ج) آنالیز SEM نانوذرات MgO

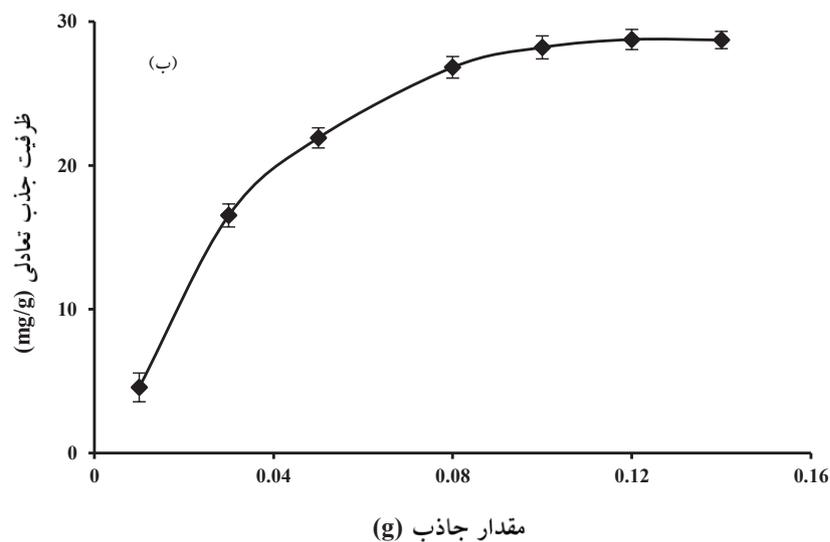
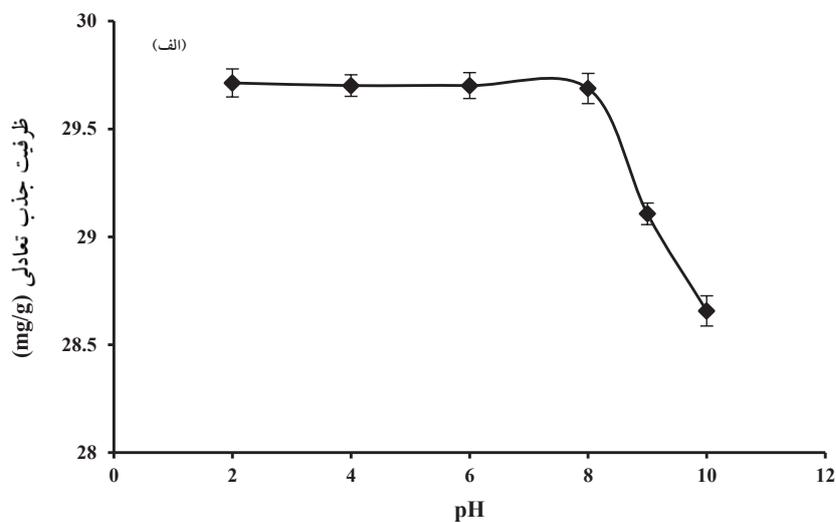


ادامه شکل (۱- الف) الگوی XRD نانوذرات MgO، (ب) طیف FTIR مربوط به نانوذرات MgO، (ج) آنالیز SEM نانوذرات MgO

## بحث

نمودار ۱-ب تاثیر مقدار جاذب بر راندمان حذف سیلیس توسط نانوذرات MgO در زمان تماس ۶۰ min و غلظت اولیه ۲۰۰ mg/L را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود افزایش مقدار جاذب بر میزان جذب سیلیس موثر بوده و منجر به افزایش آن می‌شود. افزایش راندمان حذف سیلیس از محلول را می‌توان به افزایش تعداد جایگاه فعال و قابل دسترس جهت جذب سیلیس از محلول نسبت داد. مقدار ۰/۱ g به عنوان مقدار بهینه در آزمایشات بعدی انتخاب شد.

اثر پارامترهای موثر بر جذب سیلیس توسط نانو جاذب سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت. به منظور اندازه‌گیری اثر pH به بشر حاوی ۱۵ mL محلول استاندارد سدیم سیلیکات مقدار ۰/۱ g نانوذرات اکسید منیزیم اضافه و pH در محدوده ۲ تا ۸ تنظیم شد. بررسی این نمودار نشان می‌دهد که افزایش pH تقریباً بی اثر بوده، اما می‌توان گفت بیشترین میزان حذف در ناحیه اسیدی صورت گرفته است (نمودار ۱-الف).



نمودار ۱-الف) اثر pH در مقدار جذب سیلیس بر روی سطح جاذب، ب) اثر مقدار جاذب در مقدار جذب سیلیس بر روی سطح جاذب

سینتیکی که به طور گسترده استفاده می‌شوند، یعنی مدل شبه درجه اول و مدل شبه درجه دوم معمولاً برای بررسی رفتار سینتیکی جذب بر روی جاذب بکار می‌روند. تطابق بین داده‌های تجربی و داده‌های پیش‌بینی شده بوسیله مدل با محاسبه ضریب همبستگی و با رعایت این نکته که ظرفیت جذب تجربی نزدیک به مقدار تئوری باشد، مورد ارزیابی قرار گرفت. مقادیر مربوط به مدل شبه درجه اول از معادله ۲ محاسبه شد.  $K_1$  و  $q_e$  مربوط به این مدل از شیب و عرض از مبدأ منحنی  $\ln(q_e - q_t)$  بر  $t$  به دست می‌آید (نمودار ۲-ب).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (2)$$

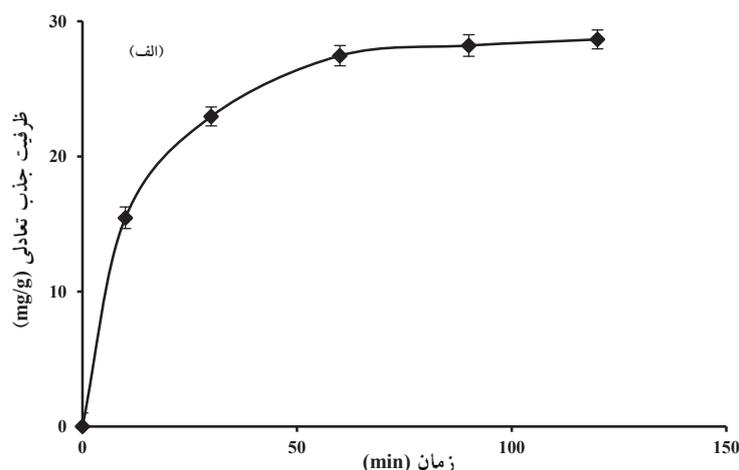
مدل شبه درجه دوم از معادله ۳ پیروی می‌کند. در این معادله از شیب و عرض از مبدأ منحنی  $t/q_t$  در مقابل  $t$  (نمودار ۲-ج) برای محاسبه ثابت سرعت استفاده می‌شود (۱۹).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

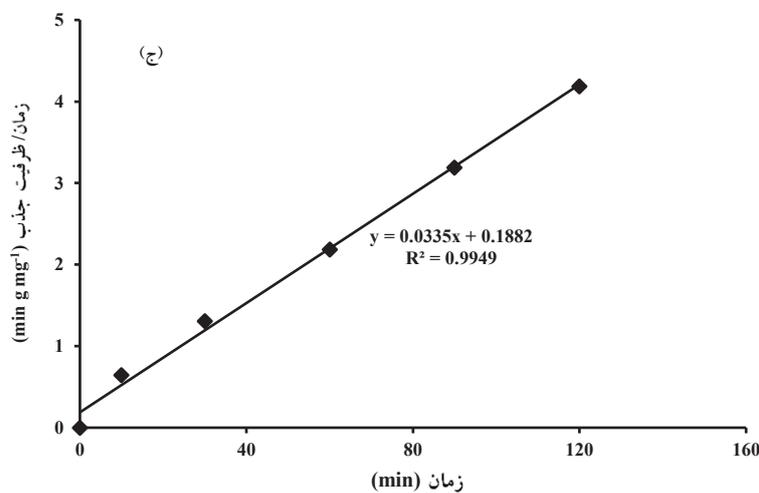
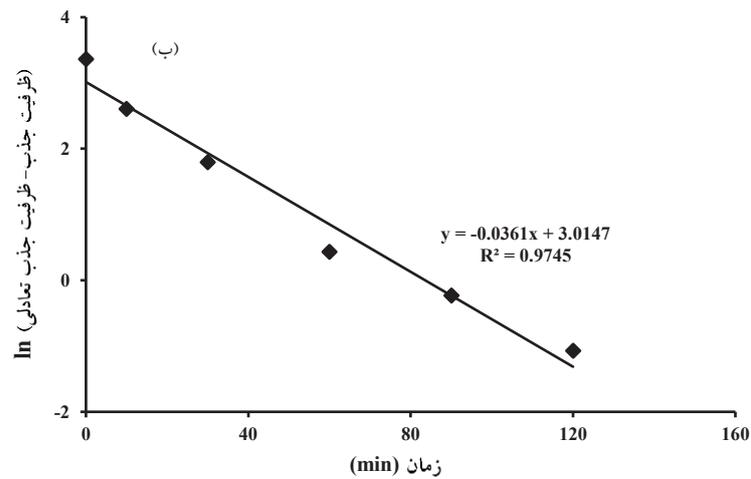
که  $q_e$  (mg/g) مقدار ماده جذب شده در حالت تعادل،  $q_t$  (mg/g) مقدار ماده جذب شده در زمان  $t$  و  $K_1$  (1/min) و  $K_2$  (g/mg/min) ثابت سرعت جذب است.

اثر زمان هم‌خوردن در مقدار جذب سیلیس بر روی سطح نانوذرات MgO در گستره ۰ تا ۱۵۰ min در دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در نمودار ۲-الف نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، فرایند جذب از طریق یک فرایند دو مرحله‌ای پیش می‌رود. در مرحله اول جذب سریع سیلیس بر روی سطح نانوذرات رخ می‌دهد و در مرحله دوم سرعت جذب بسیار کندتر می‌شود. این پدیده نشانگر این است که بیشترین مقدار جذب سیلیس در دقایق اولیه رخ می‌دهد به طوری که تقریباً جذب سیلیس با افزایش زمان تماس بدون تغییر باقی می‌ماند. سرعت بالای حذف اولیه احتمالاً به دلیل نفوذ سریع سیلیس از محلول بر روی سطح خارجی نانوذرات است. و در نهایت این سایت‌های در دسترس به تدریج اشغال می‌شوند و به این ترتیب سرعت نفوذ کم شده و باعث کند شدن سرعت جذب می‌شود. بعد از گذشت ۶۰ min سرعت تقریباً ثابت باقی می‌ماند. بر این اساس در تمام آزمایش‌ها زمان تماس ۶۰ min مورد استفاده قرار گرفت.

در ادامه با استفاده از نمودار زمان، سینتیک جذب مورد بررسی قرار گرفت. مدل سینتیکی جذب حل شونده در سطح مشترک جامد/محلول معمولاً پیچیده است. سرعت جذب به شدت به پارامترهای مختلف مانند وضعیت ماتریس جامد و شرایط فیزیکی‌شیمیایی جذب، وابسته است. دو مدل



نمودار ۲-الف) اثر زمان هم‌خوردن بر مقدار جذب سیلیس بر روی سطح جاذب، ب) سینتیک شبه درجه اول جذب سیلیس بر روی سطح جاذب، ج) سینتیک شبه درجه دوم جذب سیلیس بر روی سطح جاذب



ادامه نمودار ۲- الف) اثر زمان هم خوردن بر مقدار جذب سیلیس بر روی سطح جاذب، ب) سینتیک شبه درجه اول جذب سیلیس بر روی سطح جاذب، ج) سینتیک شبه درجه دوم جذب سیلیس بر روی سطح جاذب

پارامترهای سینتیکی هر دو مدل در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱- پارامترهای سینتیکی جذب سیلیس بر روی سطح جاذب

شبه درجه اول				شبه درجه دوم		
$q_{e, cal}$ (mg/g)	$q_{e, exp}$ (mg/g)	$K_1$ (1/min)	$R^2$	$q_{e, cal}$ (mg/g)	$K_2$ (g/mg/min)	$R^2$
۲۰/۳۸	۲۸/۶۶	۰/۰۳۶۱	۰/۹۷۴۵	۲۹/۸۵	۰/۰۰۶	۰/۹۹۴۹

شده صورت نمی‌پذیرد. ایزوترم لانگمویر از معادله ۴ به دست می‌آید و جهت به دست آوردن ثابت‌های لانگمویر نمودار  $C_e/q_e$  بر حسب  $C_e$  رسم شده است.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_1 q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (4)$$

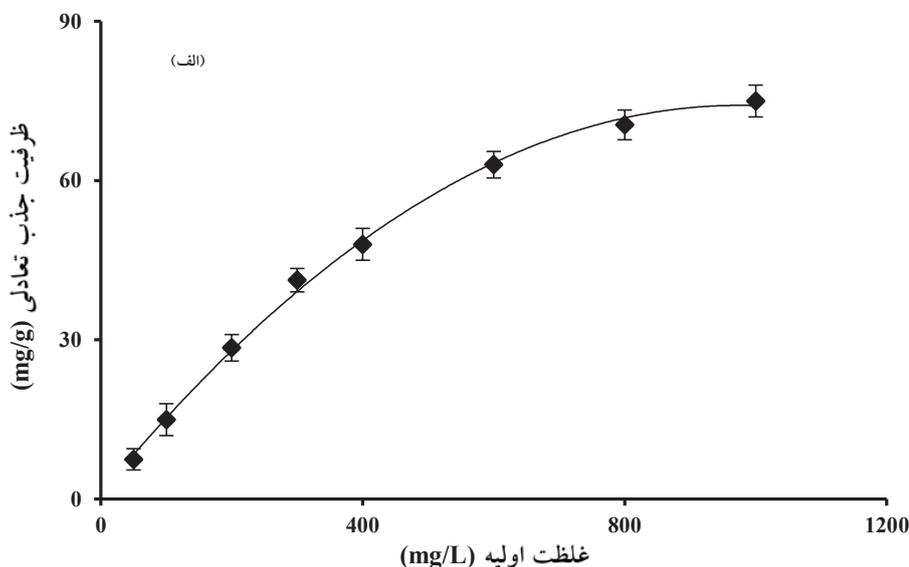
ایزوترم فروندلیچ از معادله ۵ پیروی می‌کند و جهت به دست آوردن ثابت‌های فروندلیچ نمودار  $\ln q_e$  بر حسب  $\ln C_e$  رسم شده است.

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

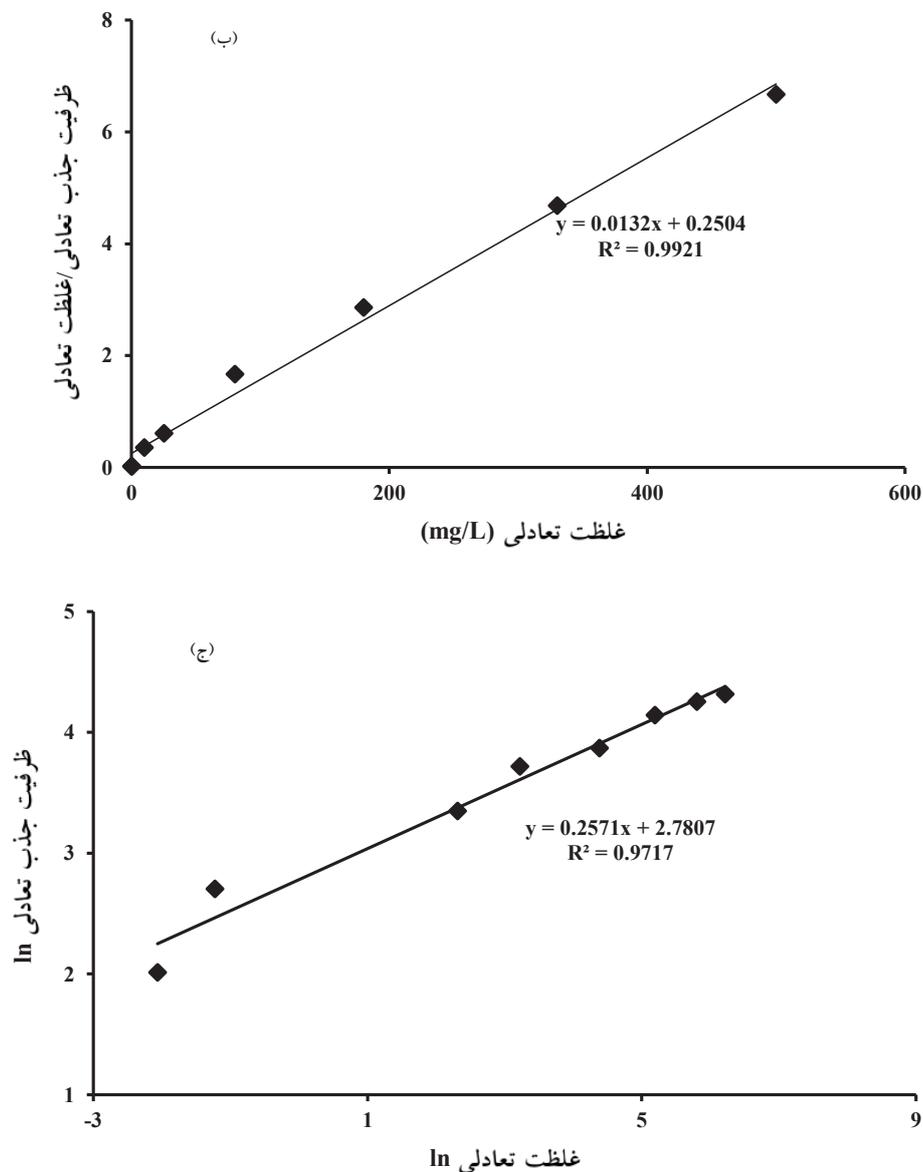
در معادلات فوق،  $C_e$  (mg/L) غلظت تعادلی آنالیت در محلول،  $q_e$  (mg/g) مقدار جذب شده به ازای واحد وزن جاذب،  $q_{max}$  ظرفیت جذب بیشینه تئوری،  $n$  و  $K_f$  (mg/g(L/mg)<sup>1/n</sup>) ثابت لانگمویر و  $K_L$  (L/mg) ثابت‌های فروندلیچ هستند (۲۰).

برای بررسی اثر غلظت اولیه سیلیس، غلظت‌های مختلف در محدوده ۵۰-۱۰۰۰ mg/L بر روی نانو ذرات MgO در دمای ۲۵ °C و زمان تماس ۶۰ min مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در نمودار ۳-الف نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود جذب سیلیس با افزایش غلظت اولیه افزایش می‌یابد. افزایش جذب سیلیس با توجه به غلظت اولیه آن به دلیل افزایش نفوذ ناشی از گرادیان غلظت ایجاد شده بین محلول جامد و سطح جاذب است.

مطالعات ایزوترم می‌تواند چگونگی برهمکنش گونه جذب شونده با جاذب را توصیف کند. ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ به طور وسیعی برای توصیف فرایند جذب در حد فاصل جامد-مایع مورد استفاده قرار می‌گیرند. نتایج مربوط به ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ برای جذب سیلیس بر روی نانوذرات در غلظت‌های مختلف به ترتیب در نمودار ۳-ب و ۳-ج نشان داده شده است. در ایزوترم لانگمویر، فرض بر این است که جذب بر روی سطوحی با انرژی یکنواخت انجام می‌شود و هیچ گونه برخوردی بین مولکول‌های جذب



نمودار ۳-الف) اثر غلظت اولیه در مقدار جذب سیلیس بر روی سطح جاذب، ب) ایزوترم لانگمویر جذب سیلیس بر روی سطح جاذب، ج) ایزوترم فروندلیچ جذب سیلیس بر روی سطح جاذب



ادامه نمودار ۳- الف) اثر غلظت اولیه در مقدار جذب سیلیس بر روی سطح جاذب، ب) ایزوترم لانگمویر جذب سیلیس بر روی سطح جاذب، ج) ایزوترم فروندلیچ جذب سیلیس بر روی سطح جاذب

است که جذب مولکول سیلیس به خوبی از مدل پیشنهادی لانگمویر پیروی می‌کند. همچنین قرار گرفتن مقدار  $n$  در گستره ۱۰ - ۱ بر مطلق بودن فرایند جذب اشاره دارد (۲۱).

نتایج حاصل از آنالیز لانگمویر و فروندلیچ در جدول ۲ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود ضریب همبستگی به دست آمده برای مدل لانگمویر ۰/۹۹۲۱ بوده و نشان‌دهنده این واقعیت

جدول ۲- پارامترهای ایزوترم جذب سیلیس بر روی سطح جاذب

ایزوترم لانگمویر			ایزوترم فروندلیچ		
$q_m$	$K_1$	$R^2$	$n$	$K_f$	$R^2$
(mg/g)	(L/mg)			(mg/g(L/mg) <sup>1/n</sup> )	
۷۵/۷۶	۰/۰۵۲۷	۰/۹۹۲۱	۳/۸۹	۱۶/۱۳	۰/۹۷۱۷

همان‌طور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود مقدار جذب تعادلی به آرامی با افزایش دما افزایش می‌یابد. افزایش جذب سیلیس توسط جاذب با افزایش دما نشان دهنده گرماگیر بودن فرایند جذب است.

اثر دما بر جذب سیلیس با افزودن ۰/۱ g نانوذرات MgO به ۱۵ mL سدیم سیلیکات با غلظت مشخص به مدت ۶۰ min در دماهای مختلف ۲۵، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ °C مورد بررسی قرار گرفت.

جدول ۳- اثر دما در مقدار جذب سیلیس بر روی سطح نانوذرات MgO

ظرفیت جذب (mg/g)	دما (K)	آزمایش
۲۹/۰۹	۲۹۸	۱
۲۹/۷۴	۳۱۳	۲
۳۰/۲۷	۳۲۳	۳
۳۰/۴۴	۳۳۳	۴

معادلات ۶ و ۷ محاسبه می‌شوند:

$$\Delta G^0 = -RT \ln k_d \quad (۶)$$

پارامترهای ترمودینامیکی مانند انرژی آزاد گیبس استاندارد جذب ( $\Delta G^0$ )، آنتروپی استاندارد جذب ( $\Delta S^0$ ) و آنتالپی استاندارد جذب ( $\Delta H^0$ ) اطلاعات بیشتری در مورد تغییرات انرژی ذاتی فرایند جذب ارائه می‌کنند که با استفاده از

با نانوذرات MgO را نشان می‌دهد. کاهش مشاهده شده در مقادیر منفی  $\Delta G^\circ$  با افزایش دما نشان می‌دهد که جذب در دماهای بالاتر مطلوب است. تغییر در انرژی گیبس برای جذب فیزیکی بین ۰ تا  $-20 \text{ kJ/mol}$  و برای جذب شیمیایی در گستره  $-80$  تا  $-400 \text{ kJ/mol}$  است. مقادیر  $\Delta G^\circ$  به دست آمده در این مطالعه در محدوده  $-20$  تا  $0 \text{ kJ/mol}$  هستند و نشان می‌دهد که جذب فیزیکی مکانیسم غالب است. از سوی دیگر، مقدار مثبت برای  $\Delta H^\circ$  نشان دهنده گرماگیر بودن فرایند جذب است (۲۲).

$$\ln k_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (7)$$

که در آنها  $K_d$  ضریب توزیع ( $K_d = q_e/C_e$ )،  $T$  درجه حرارت بر حسب کلونین، و  $R$  ثابت گاز ( $8.314 \text{ J/mol/K}$ ) است. مقادیر  $(\Delta H^\circ)$  و  $(\Delta S^\circ)$  از شیب و عرض از مبدا منحنی خطی  $\ln(K_d)$  در برابر  $1/T$  محاسبه و نتایج در جدول ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که در جدول مشاهده می‌شود مقادیر منفی  $\Delta G^\circ$  خودبخودی بودن جذب سیلیس

جدول ۴- پارامترهای ترمودینامیک جذب سیلیس بر روی سطح جاذب

T (K)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol/K)	$\Delta G$ (kJ/mol)
۲۹۸	۴۳/۲۲	۰/۱۴	-۰/۶۹
۳۱۳	-	-	-۲/۳۱
۳۲۳	-	-	-۴/۲۹
۳۳۳	-	-	-۵/۷۶

از محلول‌های آبی حذف کردند. همچنین در تحقیقات Behrman و همکاران (۲۴) با استفاده از آهک و سودا ۴۷ درصد از سیلیس از محلول‌های آبی حذف شده است. در کار تحقیقاتی Chen و همکاران (۲۵)، با استفاده از روش انعقاد الکتریکی درصد حذف ۸۹ درصد محاسبه شد. همچنین در تحقیقات صورت گرفته توسط Mohammadi و همکاران (۴)، با استفاده از جاذب دی کلسیم فسفات درصد حذف سیلیس از محلول‌های آبی معادل با ۸۴ درصد است.

همان‌طور که در جدول ۵ نشان داده شده است، درصد حذف سیلیس با استفاده از این روش ۹۹/۲ درصد بدست آمد که در مقایسه با نتایج سایر مطالعات در گذشته درصد قابل قبولی است. به عنوان مثال در مطالعه‌ای که توسط Gelover و همکاران (۲۳) با استفاده از انعقاد کردن با آلومینیوم و سپس رسوب‌گیری و فیلتراسیون صورت گرفت، درصد حذف سیلیس ۶۶ درصد بدست آمد. در مطالعه‌ای دیگر Latour و همکاران (۱۱) به کمک منیزیم ۷۶ درصد سیلیس را

جدول ۵- مقایسه روش‌های مختلف حذف سیلیس

روش	درصد حذف
انعقاد با آلومینیوم	۶۶
انعقاد با منیزیم	۷۶
استفاده از آهک و سودا	۴۷
انعقاد الکتریکی	۸۹
جاذب دی کلسیم فسفات	۸۴
نانوذرات اکسید منیزیم	۹۹/۲

### نتیجه‌گیری

با جاذب نانو ذرات MgO از لحاظ ترمودینامیکی مطلوب، خودبه‌خودی و گرماگیر است.

### ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند.

### تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از پایان نامه با عنوان "حذف سیلیس از آب با استفاده از جاذب‌های نانوساختار" در مقطع کارشناسی ارشد در سال ۱۳۹۷ است که با حمایت دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته اجرا شده است.

در مطالعه حاضر نانوذرات MgO با استفاده از روش هم‌رسوبی سنتز و به وسیله آنالیزهای FTIR, FE-SEM و XRD شناسایی شدند. تاثیر پارامترهای مختلف از جمله pH، مقدار جاذب، دما، زمان هم‌زدن و غلظت اولیه بر بیشینه ظرفیت جذب مورد بهینه‌سازی قرار گرفت. تحت شرایط بهینه درصد حذف سیلیس با استفاده از نانوذرات MgO، ۹۹/۲ درصد بدست آمد. ایزوترم‌های جذب و سینتیک بررسی شدند. نتایج تجربی نشان داد که فرایند جذب سیلیس از مدل لانگمویر تبعیت می‌کند و بیشینه ظرفیت جذب با استفاده از این مدل ۷۵/۷۶ mg/g بدست آمد. مطالعات سینتیکی نیز نشان داد که جذب سیلیس بر روی نانوذرات MgO با مدل سینتیکی شبه درجه دوم مطابقت دارد. همچنین پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده نشان می‌دهد که فرایند جذب

## References

1. Sheikholeslami R, Tan S. Effects of water quality on silica fouling of desalination plants. *Desalination*. 1999;126(1-3):267-80.
2. Latour I, Miranda R, Blanco A. Silica removal from newsprint mill effluents with aluminum salts. *Chemical Engineering Journal*. 2013;230:522-31.
3. Jahangiri-rad M, Rafiee M. Factors affecting scale formation in water distribution networks of Semnan city and preventive measures. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2021;14(3):499-516. (in Persian)
4. Mohammadi Noori SM. Use of commercial and synthetic di-calcium phosphate (DCP) adsorbent for removal of water-soluble silica [dissertation]. University of Guilan; 2017.
5. Zhou Y, Pan G, Gong H, Shi X, Zou C. Characterization of sapphire chemical mechanical polishing performances using silica with different sizes and their removal mechanisms. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2017;513:153-59.
6. Behrman AS, Gustafson H. Removal of Silica from Water. *Industrial & Engineering Chemistry*. 1940;32(4):468-472.
7. Zhang B-R, Chen Y-N, Li F-T. Inhibitory effects of poly(adipic acid/amine-terminated polyether D230/diethylenetriamine) on colloidal silica formation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2011;385(1):11-19.
8. Gorni-Pinkesfeld O, Hasson D, Semiat R, Shemer H. Hybrid electrolysis–crystallization system for silica removal from aqueous solutions. *Desalination*. 2017;407:41-45.
9. Latour I, Miranda R, Blanco A. Silica removal with sparingly soluble magnesium compounds. Part II. Separation and Purification Technology. 2015;149:331-38.
10. Sasan K, Brady PV, Krumhansl JL, Nenoff TM. Removal of dissolved silica from industrial waters using inorganic ion exchangers. *Journal of Water Process Engineering*. 2017;17:117-23.
11. Latour I, Miranda R, Blanco A. Silica removal with sparingly soluble magnesium compounds. Part I. Separation and Purification Technology. 2014;138:210-18.
12. Chunhua X, Caiping Y. Adsorption behavior of Cu (II) in aqueous solutions by SQD-85 resin. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. 2013;32:57-66 (in Persian).
13. Qu X, Brame J, Li Q, Alvarez PJ. Nanotechnology for a safe and sustainable water supply: enabling integrated water treatment and reuse. *Accounts of Chemical Research*. 2013;46(3):834-43.
14. Przepiórski J, Czyżewski A, Kapica J, Moszyński D, Grzmil B, Tryba B, et al. Low temperature removal of SO<sub>2</sub> traces from air by MgO-loaded porous carbons. *Chemical Engineering Journal*. 2012;191:147-53.
15. Moussavi G, khavanin A, Alizadeh R. The integration of ozonation catalyzed with MgO nanocrystals and the biodegradation for the removal of phenol from saline wastewater. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010;97(1):160-67.
16. Rezaei F, Moussavi G, Riyahi Bakhtiari AR, Yamini Y. Toluene adsorption from waste air stream using activated carbon impregnated

- with manganese and magnesium metal oxides. Iranian Journal of Health and Environment. 2016;8(4):491-508. (in Persian)
17. Zhang B-R, Chen Y-N, Li F-T. Inhibitory effects of poly (adipic acid/amine-terminated polyether D230/diethylenetriamine) on colloidal silica formation. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2011;385(1-3):11-19.
18. Wu X, Cao H, Yin G, Yin J, Lu Y, Li B. MgCO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O and MgO complex nanostructures: controllable biomimetic fabrication and physical chemical properties. Physical Chemistry Chemical Physics. 2011;13(11):5047-52.
19. Fayazi M, Taher MA, Afzali D, Mostafavi A. Preparation of molecularly imprinted polymer coated magnetic multi-walled carbon nanotubes for selective removal of dibenzothiophene. Materials Science in Semiconductor Processing. 2015;40:501-07.
20. Fayazi M, Taher MA, Afzali D, Mostafavi A. Removal of dibenzothiophene using activated carbon/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-composite: kinetic and thermodynamic investigation of the removal process. Analytical and Bioanalytical Chemistry Research. 2015;2(2):73-84.
21. Baranda A, Etxebarria N, Jimenez R, Alonso R. Development of a liquid-liquid extraction procedure for five 1, 4-dihydropyridines calcium channel antagonists from human plasma using experimental design. Talanta. 2005;67(5):933-41.
22. Karthik R, Meenakshi S. Removal of Pb (II) and Cd (II) ions from aqueous solution using polyaniline grafted chitosan. Chemical Engineering Journal. 2015;263:168-77.
23. Gelover-Santiago S, Pérez-Castrejón S, Martín-Domínguez A, Villegas-Mendoza I. Electrogenation of aluminium to remove silica in water. Water Science and Technology. 2012;65(3):434-39.
24. Behrman A, Gustafson H. Removal of silica from water. Industrial & Engineering Chemistry. 1940;32(4):468-72.
25. Chen Y, Baygents JC, Farrell J. Evaluating electrocoagulation and chemical coagulation for removing dissolved silica from high efficiency reverse osmosis (HERO) concentrate solutions. Journal of Water Process Engineering. 2017;16:50-55.



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



## Adsorption of silica from aqueous solution onto magnesium oxide nanoparticle: kinetic and equilibrium studies

Nahied Shahbodaghi<sup>1</sup>, Daryoush Afzali<sup>2</sup>, Maryam Fayazi<sup>2\*</sup>

1- Department of Chemistry, Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran

2- Department of Environment, Institute of Science and High Technology and Environmental Sciences, Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran

### ARTICLE INFORMATION:

**Received:** 31 January 2022

**Revised:** 13 April 2022

**Accepted:** 17 April 2022

**Published:** 11 June 2022

### ABSTRACT

**Background and Objective:** With increasing water pollution, serious water shortages and increased pressure to save water, recycling and reuse of water has attracted more attention in various industries. Removal of silica from cooling water is essential for recycling and reuse of water. The aim of this study was to remove silica from water using magnesium oxide nanoparticles (MgO) synthesized by chemical deposition method.

**Materials and Methods:** Synthetic nanoparticles were successfully determined using field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), Fourier transform infrared (FTIR) and X-ray diffraction (XRD). To determine the optimal adsorption conditions the batch system, the effect of important parameters such as pH (2-8), contact time (0-150 min), initial concentration of silica solution (50-1000 mg/L), adsorbent amount (0.01-0.14 g) and temperature (25-60 °C) were studied.

**Results:** Under optimal conditions, an almost removal of 200 mg/L silica solution was achieved in 60 min reaction time. Equilibrium data were analyzed using the Langmuir and Freundlich isotherms. The adsorption process can be well described by the Langmuir model, and the maximum adsorption capacity was calculated as 75.76 mg/g. Synthetic data were analyzed using pseudo-first-order and pseudo-second-order equations. The pseudo-second-order model showed good agreement with the obtained data ( $R^2 = 0.9949$ ).

**Conclusion:** Due to the high potential of magnesium oxide nanoparticles in silica removal, it can be a good candidate for the removal of silica and industrial wastewater treatment.

**Keywords:** Adsorption, Nanoparticle, Silica, Water treatment

### \*Corresponding Author:

m.fayazi@kgut.ac.ir

maryam.fayazi@yahoo.com

Please cite this article as: Shahbodaghi N, Afzali D, Fayazi M. Adsorption of silica from aqueous solution onto magnesium oxide nanoparticle: kinetic and equilibrium studies. Iranian Journal of Health and Environment. 2022;15(1):137-52.

