

Removal of Organic Pollutants from Water by Improved Carbon Nanotubes

M. R. Fadaei Tehrani^{1*}, S. Skandari²

1. Assist. Prof. and Faculty Member of the Higher Education Institute of Water and Electricity, Energy Research Institute, Tehran, Iran
(Corresponding Author) mfadaei@nri.ac.ir
2. PhD. Graduated Student, Civil Engineering, Environmental Orientation, University of Tehran, Tehran, Iran

(Received Feb. 13, 2023 Accepted June 12, 2023)

To cite this article:

Fadaei Tehrani, M. R., Skandari, S. 2023. "Removal of organic pollutants from water by improved carbon nanotubes" Journal of Water and Wastewater, 34(4), 1-21. <https://doi.org/10.22093/wwj.2023.385457.3324>.

Abstract

Organic pollutants soluble in water such as chlorine compounds, biphenyls and aldrins caused by dyes, detergents, herbicides and toxins cannot be removed in conventional purification processes such as filtration. Carbon nanotubes have a high ability to separate organic pollutants, but its slurry application is not desirable due to the need to remove them at the end of purification. In the present study, upgraded carbon nanotubes attached to particles of sand filters (CNTsand) were synthesized and used to remove organic pollutants. The capacity and efficiency of these nanotubes and the variables affecting it including pH, temperature, contact time and concentration were investigated. Also, reaction kinetics and adsorption isotherms were analyzed. The results showed that CNTsand has a high capacity to remove organic compounds. The data processing showed the pseudo-second order kinetic model for the elimination reaction and the Langmuir isotherm was the most consistent. The reaction enthalpy change equal to $\Delta H=11.02$ kJ/mol and the free energy change from $\Delta G=-7.32$ to -9.20 kJ/mol both indicate an endothermic and thermodynamically spontaneous reaction. Therefore, the adequacy and efficiency of the upgraded nanotube coating on sand grains in removing organic pollutants was confirmed.

Keywords: Organic Pollutants, Carbon Nanotube, Water Refinery, Sand Filter.



Extended Abstract

1. Introduction

Supplying sufficient drinking water with the desired quality is the most basic need of human societies, which, with the increasing demand for water due to the growth of population and industry on the one hand, and the limited available water resources due to the extensive spread of pollutants on the other hand, is one of the challenges facing many countries. A variety of soluble pollutants including nitrates, heavy metals and organic compounds such as dyes, pesticides, agricultural poisons and herbicides have entered water sources from urban, industrial and agricultural wastewater (Chidambaram, 2019).

Today, the harmful effects of organic pollutants such as pesticides and dyes have been revealed by various destructive incidents all over the world, so that aquatic organisms and mammals have been affected by it and its harmful effects have entered the human life cycle (Kaur, 2019).

Organic pollutants have long environmental half-lives. Therefore, their successive release over time leads to their permanent storage and presence everywhere in the global environment (Özkara, 2016). The introduction of pesticides into the biological cycle causes long-term health risks such as the destruction of neurons, carcinogenesis, cardiovascular diseases, kidney, endocrine system and birth defects in humans (Awad, 2020).

The absorption of natural organic substances on heated carbon nanotubes has been investigated in various studies and it has been observed that the amount of absorption in the heated state is higher than in the raw state (Han, 2022). In a 2008 study by Hun Hyung and his colleagues, it was concluded that the removal efficiency of natural organic matter with the help of carbon nanotubes depends on the pH of the solution; so that by decreasing pH and increasing ionic strength. The amount of absorption increases (Hyung and Kim, 2008).

In other similar cases, the efficiency of carbon nanotubes with efficiencies higher than 99% in removing organic pollutants was reported (Chang, 2020, Aris, 2020). By placing zirconium dioxide on multi-walled carbon nanotubes (ZrO₂-MWCNT), Shinde et al. successfully used it for water and wastewater treatment (Shinde, 2020).

In general, there is little research related to the coating of nanoparticles on fixed substrates, especially with the ability to be used on silica particles and the like, and it is necessary to further explore the conditions affecting it. In this research, the potential of removing organic pollutants using carbon nanotubes was

investigated. Also, since the use of carbon nanotubes in the form of slurry and immersion is not desirable, these nanotubes were coated on the silica substrate. Therefore, the main goal of this research is to remove total organic carbon¹ from surface water using carbon nanotubes coated on sand (CNTsand) in quick sand filters of water treatment plants by investigating the effect of various factors and determining the characteristics of the related chemical process.

2. Materials and Methods

In the first stage of this research, preparation of materials, manufacturing of coating and description of coating of carbon nanotubes on silicon substrate (including investigation of characteristics of carbon nanotubes and coated substrate by applying physical and chemical methods, and SEM, FTIR and CHNS analysis) were carried out. After ensuring the quality of the synthesized nanomaterials, the experiments related to investigating the effectiveness of the carbon nanotubes coated on the surface of the sand filter silica grains were investigated.

Raw multi-walled carbon nanotubes were purchased from Nano Saw Company. According to the manufacturer's information, the length of the carbon nanotube is less than 10 micrometers, its outer diameter is between 10 and 30 nanometers, and its impurities are less than 5%. According to the thermogravimetric diagram received from the manufacturing company, this nanotube is temperature resistant up to 500 °C and even higher, and the amount of mass lost at such temperatures is negligible.

The method of preparing carbon nanotubes was by chemical vapor deposition using iron, cobalt and molybdenum catalysts.

Nitric acid (HNO₃, Synth, 65%), hydrochloric acid, Synth, 37%), triaminopropyltriethoxysilane (H₂N(CH₂)₃Si(OCH₃)₃), toluene and methanol were all obtained from Merck, Germany.

The experiments were designed with Design Expert software and based on the central composite design² and with three variables of adsorbent concentration, contact time and TOC concentration using the response procedure methodology³. In the initial design of the experiments, 20 points were obtained by the central compound design method for the experiment, which were 8 factorial experiments, 6 central experiments and 6 central experiments. Based on this, the design of the experiment was carried out with primary independent variables (X1, X2 and X3) and the range of independent parameters was checked according to Table 1.

¹Total Organic Carbon (TOC)

²Central Composite Design (CCD)

³Response Procedure Methodology (RSM)



Table 1. Independent variables examined in the CCD method

Parameter	Factor	Unit	Variables				
			$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
TOC	X_1	mg/L	2	4	7	10	12
Time	X_2	min	10	20	35	50	60
Adsorbent	X_3	gr	10	16	25	34	40

3. Results and Discussion

Fig. 1 shows the SEM image of raw and oxidized carbon nanotube. Figs. 1-a and 1-b are related to the raw carbon nanotube, which is shown in Fig. 1-b, the outer diameter of the nanotubes. The external diameter of most of them is less than 30 nm, although in some cases it reaches more than 30 nm.

The coated surface of silica with carbon nanotubes shows that a non-uniform coating of nanotubes has been formed on silica. According to the chains in the SEM images, pristine MWCNTs have an irregular density of tubes; after oxidation with nitric acid, the nanotubes are shortened and a significant change in the structural integrity of MWCNTs is observed. On the other hand, the observation of CNTsand images shows the non-uniform coverage of MWCNTs on the silica grains, which is different from the acid-washed silica surface.

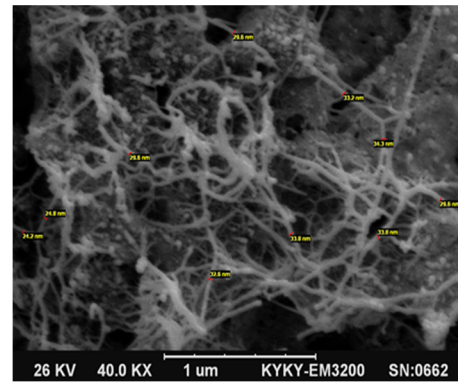
Based on Fig. 2, the amount of TOC adsorbed on CNTsand (qe) shows that the removal process has a fast phase at first and then a slow phase until the equilibrium time. The initial fast step is related to the rapid adsorption of NOM on the available CNTsand adsorption sites, and the adsorption rate decreases when these sites are covered. Similar findings were reported in recent research such as (Shinde, 2020). According to this figure, the equilibrium time for CNTsand is about 40 to 60 min, and based on the views, the dark brown color of humic acid changes to a relatively clear color after about 40 min.

According to the data obtained in this research (Fig. 3), the Langmuir isotherm with a correlation coefficient of 98% has a better fit. In this isotherm, the separation coefficient (RL) is between 0.15 and 0.55, which indicates that the adsorption process of NOM on CNTsand is favorable.

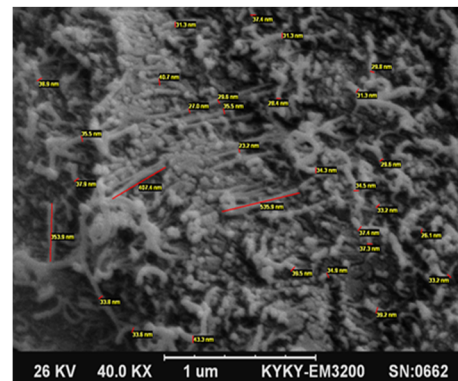
Based on the obtained data (Fig. 4), the graph of t/q_t against t is higher with a correlation coefficient of 97%, and therefore, it has the best fit with the second-order pseudo-reaction model. Therefore, it can be concluded that the humic acid adsorption process on CNTsand is consistent with the second-order pseudo-equation, and the reaction coefficient, K_2 , is 440 for it.

4. Conclusion

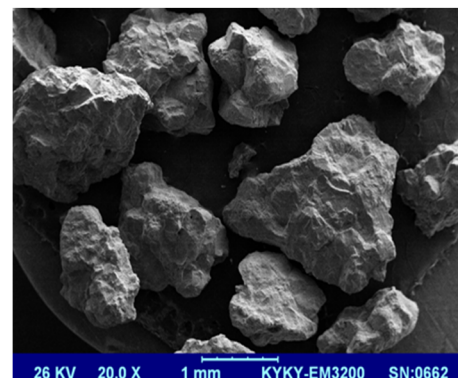
In this research, a new improved adsorbent (CNTsand) with MWCNT coating on silica grains was produced. Due to the fact that the use of nano adsorbents in a submerged form has its own



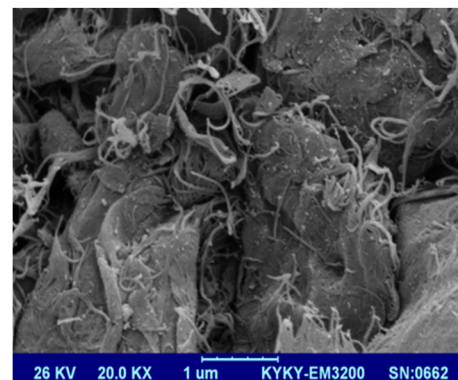
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 1. SEM images, a) virgin MWCNT, b) oxidized MWCNT, c) acid washed silica surface, d) MWCNT coated silica sand surface



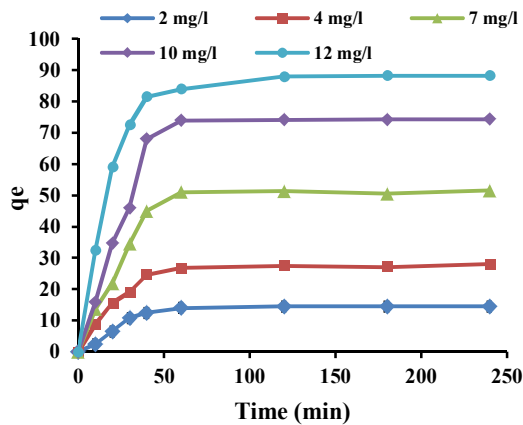


Fig. 2. The effect of adsorption on CNTsand in different concentrations of humic acid

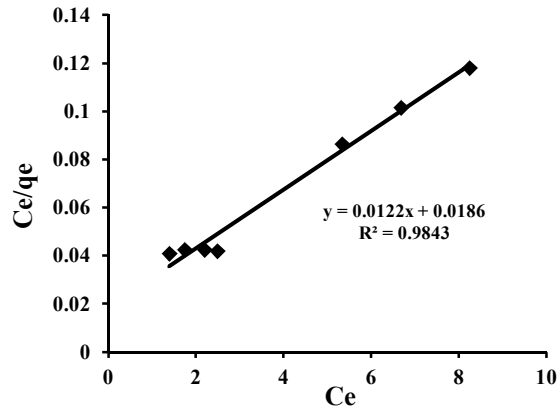


Fig. 3. Humic acid adsorption isotherms by CNTsand

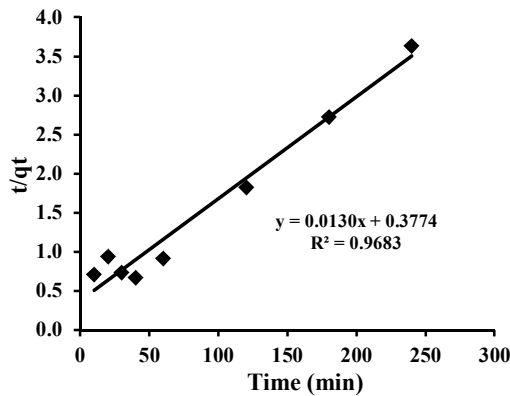


Fig. 4. Kinetics of humic acid removal by CNTsand

substances from the coagulation process and improving the surface absorption characteristics of sand, the upgrading of filters with carbon nano tubes coating was done. In fact, by coating nanotubes on sand filters, not only did the stabilization of nanotubes become possible, but also the ability of surface absorption increased. Preliminary tests showed a high removal of organic matter with coated silica (above 70%) against a negligible removal of organic matter with ordinary silica (less than 1%). The reason for the removal of organic substances with silica coated with carbon nanotubes can be attributed to high hydrophobicity, pi-pi bond ($\pi-\pi$), electrostatic attraction and lateral bonding of carbon nanotubes with natural organic substances. The above shows that the new engineering nano adsorbent has a high potential in removing natural organic substances from water.

challenges, in this research, with the aim of eliminating the necessity of removing organic

مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۴، شماره ۴، صفحه: ۲۱-۱
**حذف آلاینده‌های آلی از آب به کمک
 نانولوله‌های کربنی ارتقایافته**

محمد رضا فدائی تهرانی^{۱*}، سعید اسکندری^۲

۱- استادیار و عضو هیئت علمی مؤسسه آموزش عالی آب و برق،
 پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران
 (نویسنده مسئول) mfadaei@nri.ac.ir
 ۲- دانش‌آموخته دکترا، رشته مهندسی عمران گرایش محیط‌زیست،
 دانشگاه تهران، تهران، ایران

(دریافت ۱۴۰۱/۱۱/۲۴ پذیرش ۱۴۰۲/۳/۲۲)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:
 فدائی تهرانی، م. ر.، اسکندری، س.، ۱۴۰۲، "حذف آلاینده‌های آلی از آب به کمک نانولوله‌های کربنی ارتقایافته"
 مجله آب و فاضلاب، ۳۴(۴)، ۲۱-۱. <https://doi.org/10.22093/wwj.2023.385457.3324>

چکیده

آلاینده‌های آلی محلول در آب مانند ترکیبات کلره، بی‌فنیل‌ها و آلدین‌ها ناشی از شوینده‌ها، علف‌کش‌ها و سموم، در فرایندهای متعارف تصفیه مانند فیلتراسیون قابل حذف نیستند. نانولوله‌های کربنی قابلیت زیادی برای جداسازی آلاینده‌های آلی دارند، ولی کاربرد دوغابی آن به دلیل نیاز به حذف در انتهای تصفیه، مطلوب نیست. در این پژوهش، نانولوله‌های کربنی ارتقایافته متصل به ذرات ماسه فیلترهای شنی (CNTsand) سنتز و برای حذف آلاینده‌های آلی استفاده شد. ظرفیت و کارایی این نانولوله‌ها و متغیرهای مؤثر بر آن شامل pH، دما، زمان تماس و غلظت بررسی شد. همچنین، سینتیک واکنش و ایزوترم‌های جذب تحلیل شد. نتایج نشان داد CNTsand، ظرفیت بالایی برای حذف آلاینده‌های آلی دارد. پردازش داده‌ها نشان‌گر مدل سینتیکی شبه‌مرتبه دوم برای واکنش حذف بود و با ایزوترم لانگمیر بیشترین هم‌خوانی را داشت. تغییر آنتالپی واکنش برابر $\Delta H=11.02$ kJ/mol و تغییر انرژی آزاد از ΔG برابر $-7/32$ تا $-9/20$ kJ/mol همگی حاکی از واکنش گرماگیر و از نظر ترمودینامیکی خودبه‌خودی بود. بنابراین، کفایت و کارایی پوشش نانولوله‌ای ارتقایافته روی دانه‌های ماسه در حذف آلاینده آلی تأیید شد.

واژه‌های کلیدی: آلاینده‌های آلی، نانولوله کربنی، تصفیه آب، فیلتر شنی

۱- مقدمه

پیش‌روی بسیاری از کشورها است. انواع آلاینده‌های محلول شامل نیترات، فلزات سنگین و ترکیبات آلی مانند رنگ‌ها، آفت‌کش‌ها، سموم کشاورزی و علف‌کش‌ها از پساب‌های شهری، صنعتی و کشاورزی وارد منابع آب شده‌اند (Chidambaram et al., 2019).

تأمین آب شرب کافی با کیفیت مطلوب، اساسی‌ترین نیاز جوامع انسانی است که با تقاضای فزاینده آب به دلیل رشد جمعیت و صنعت از یک سو و محدود شدن منابع آب در دسترس به دلیل پخش گسترده آلاینده‌ها از سوی دیگر، یکی از چالش‌های



جذب مواد آلی طبیعی بر روی نانولوله‌های کربنی حرارت داده شده، در پژوهش‌های مختلف بررسی و مشاهده شده میزان جذب در حالت حرارت دیده نسبت به حالت خام بیشتر است (Lu and Su, 2007, Han et al., 2022).

در پژوهشی که توسط هیونگ و کیم در سال ۲۰۰۸ انجام شد، مشخص شد کارایی حذف مواد آلی طبیعی به کمک نانولوله‌های کربنی به pH محلول بستگی دارد؛ به طوری که با کاهش pH و افزایش قدرت یونی، میزان جذب افزایش می‌یابد (Hyung and Kim, 2008).

استفاده از تکنیک‌های بهبود نانولوله‌های کربنی، مانند اصلاحات کووالانسی، قابلیت‌های بسیار زیادی در حذف انواع آلاینده‌های آلی به وجود می‌آورد. به طور نمونه در حذف رنگ راکتیو بلو ۲۹^۳ از محلول با استفاده از نانولوله‌های کربنی تک‌جداره، میزان ظرفیت جذب برابر $496 \frac{mg}{gr}$ گزارش شد (Nadafi et al., 2011) و یا در حذف رنگ‌زای متیلن‌بلو^۴ از محیط آبی با استفاده از نانولوله‌های کربنی-گرافن^۵ هیبریدی ظرفیت جذب برابر $\frac{mg}{gr}$ ۸۱/۹۷ و کارایی جذب برای محلولی با غلظت اولیه $10 \frac{mg}{L}$ برابر ۹۷ درصد ثبت شد (Ai and Jiang, 2012).

در سال ۲۰۱۳، حذف فرم I و II دی‌کلرو بنزن، که یک ماده حلال و پایه برای ساخت حشره‌کش‌ها است، با استفاده از نانولوله‌های کربنی انجام شد که میزان جذب بر روی نانولوله‌های کربنی حدود $30/8 \frac{mg}{gr}$ جذب به دست آمد. غلظت آلاینده ۲۰ میلی‌گرم در لیتر، واکنش خودبه‌خودی و فرایند گرماگیر بود (Jiao et al., 2013).

دهقانی و همکاران، توانمندی نانولوله‌های کربنی چندجداره برای حذف ۱۰۰ درصد آلاینده مالاتیون از آب در شرایط بهینه (غلظت اولیه آفت‌کش ۶ میلی‌گرم در لیتر، نانولوله‌های کربنی چندجداره اولیه با غلظت ۰/۵ گرم در لیتر، زمان تماس ۳۰ دقیقه و pH خنثی) را گزارش دادند. آنها نتیجه گرفتند که MWCNTها پتانسیل مناسبی برای حذف مالاتیون از آب دارند. همچنین پیشنهاد شد که MWCNT به دلیل هزینه کم و عملکرد مناسب خود می‌تواند یک روش مطلوب برای حذف آفت‌کش‌های ارگانوفسفره،

امروزه اثرات سوء آلاینده‌های آلی مانند آفت‌کش‌ها و رنگ‌ها با حوادث مخرب مختلف در سراسر جهان آشکار شده، به طوری که موجودات آبی و پستانداران از آن تأثیر گرفته و اثرات مخرب آن به چرخه زیستی انسان وارد شده است (Kaur et al., 2019). در سال ۲۰۲۰ حدود ۱۸۰ هزار مرگ در کشورهای در حال توسعه به دلیل اثرات آلاینده‌های گروه ترکیبات آلی با آفت‌کش‌ها برآورد شد (Terziev and Petkova-Georgieva, 2019). آلاینده‌های آلی، نیمه عمر محیط‌زیستی طولانی دارند. بنابراین رهاسازی متوالی آنها در طول زمان منجر به ذخیره دائم و حضور آنها در همه جای محیط‌زیست جهانی می‌شود (Özkara et al., 2016). ورود آفت‌کش به چرخه زیستی موجب خطرات درازمدت سلامتی مانند تخریب نورون‌های عصبی، سرطان‌زایی، بیماری‌های قلبی عروقی، کلیه، سیستم غدد درون‌ریز و تولدهای ناقص‌الخلقه در انسان می‌شود (Awad et al., 2020, Kumari et al., 2019).

به طور معمول، حذف مواد آلی از آب با استفاده از روش‌هایی چون انعقاد پیشرفته، جذب سطحی، فرایندهای غشایی، تبادل یونی، اکسیداسیون پیشرفته و یا ترکیبی از آنها انجام می‌شود. روش جذب توسط مواد دارای خلل و فرج، مانند کربن فعال، امکان حذف مواد آلی با وزن مولکولی پایین (بیش از ۱۰۰ گرم بر مول) تا وزن‌های مولکولی حدود ۱۰۰۰۰ گرم بر مول را دارد؛ اما دو مشکل اساسی، سینتیک کند جذب و مشکلات احیا وجود دارد که منجر به کاهش کارایی حذف مواد آلی با وزن مولکولی کمتر از ۱۰۰ و بیشتر از ۱۰۰۰۰ می‌شود (Kesamsetty et al., 2022).

امروزه به کمک فناوری‌های نوین، مواد نانویی تولید شده‌اند که ساختار مزوپور^۱ مانند دارند. در ساختارهای مزوپوری، قطر حفره‌ها در حدود ۲ تا ۵۰ نانومتر است که پتانسیل حذف، طیف وسیعی از آلاینده‌های آلی را فراهم می‌کند. نانولوله کربنی^۲ به علت وجود مزوپورهای یکنواخت و موزون، پتانسیل زیادی در حذف مواد آلی با وزن‌های مولکولی متفاوت دارند (Li et al., 2022). به علاوه زمانی که بار گروه‌های عامل مثبت است، به علت بار منفی مواد آلی طبیعی، جاذبه الکترواستاتیکی منجر به جذب این مواد آلی طبیعی بر روی نانوجاذب‌ها می‌شود (Upadhyayula et al., 2009, Crittenden et al., 2012, Garg et al., 2021).

³ Reactive Blue 29 (RB29)

⁴ Methylene Blue (MB)

⁵ Graphene-Carbon Nano Tubes (G-CNT)

¹ Mesopore

² Carbon Nano Tubes (CNT)



میکرومتر، قطر خارجی آن بین ۱۰ تا ۳۰ نانومتر و میزان ناخالصی‌های آن کمتر از ۵ درصد بود. بر اساس نمودار ترموگراویمتری دریافت شده از شرکت سازنده این نانولوله تا دماهای ۵۰۰ درجه سلسیوس و حتی بالاتر، در برابر دما مقاوم بوده و میزان جرم از دست داده در چنین دماهایی ناچیز است. روش تهیه نانولوله‌های کربنی با استفاده از لایه نشانی به روش بخار شیمیایی و با استفاده از کاتالیست‌های آهن، کبالت و مولیبدن بوده است.

اسید نیتریک (HNO₃, Synth, 65%)، اسید هیدروکلریک (hydrochloric acid, Synth, 37%)، تری آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (H₂N (CH₂)₃Si (OCH)₃)، تولوئن و متانول همگی از کمپانی مرک^۵ آلمان تهیه شد.

سیلیس استفاده شده از تصفیه‌خانه شماره ۳ تهران تهیه شد و کارخانه سازنده سیلیس، شرکت ماسه و ریخته‌گری فیروزکوه بود. اندازه مؤثر ماسه‌ها بین ۰/۵۵ تا ۰/۶ میلی‌متر و ضریب یکنواختی دانه‌ها حدود ۱/۵ بود و ترکیب شیمیایی سیلیس بر اساس اطلاعات کارخانه سازنده مطابق جدول ۱ است.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی ماسه سیلیس فیلتر شنی تصفیه‌خانه شماره ۳ تهران

Table 1. The chemical composition of the silica sand of the sand filter in Tehran treatment plant No. 3

Chemical composition	MgO	CaO	K ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
Rate (%)	0.24	0.27	0.19	0.95	0.85	97.5

هیومیک اسید استفاده شده محصول کمپانی اکروس (Acros organic company-USA) بوده و محلول استوک ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر از آن با حل کردن مقدار مشخصی در آب مقطر تهیه و در طول آزمایش استفاده شد.

۲-۲- تجهیزات

برای پراکنش نانولوله کربنی اکسید شده^۶ در حلال آب مقطر از حمام اولتراسونیک (Hwashin, Power Sonic 420, 50HZ, 700W, Seoul, Korea) استفاده شد. اختلاط محلول رویی با

مانند دیازینون، از آب تلقی شوند (Dehghani et al., 2017). در موارد مشابه دیگری، کارایی نانولوله‌های کربنی با کارایی‌های بیش از ۹۹ درصد در حذف آلاینده‌های آلی گزارش شد (Aris et al., 2020, Chang et al., 2020). شیند و همکاران با قرار دادن دی‌اکسید زیرکونیوم بر روی نانولوله‌های کربنی چندجداره (ZrO₂-MWCNT) به‌طور موفقیت آمیزی برای تصفیه آب و پساب استفاده کردند (Shinde et al., 2020). به‌طور کلی پژوهش‌ها در ارتباط با پوشش نانوذرات، بر روی بسترهای ثابت و به‌خصوص با قابلیت استفاده بر روی ذرات سیلیس و مشابه آن کم بوده و ضرورت دارد شرایط مؤثر بر آن مورد کاوش بیشتر قرار گیرد؛ در این پژوهش، پتانسیل حذف آلاینده‌های آلی با استفاده از نانولوله‌های کربنی بررسی شد. همچنین، از آنجایی که کاربرد نانولوله‌های کربنی به‌صورت دوغابی^۱ و مستغرق مطلوب نیست، این نانولوله‌ها بر روی بستر سیلیس پوشش داده شدند. بنابراین، هدف اصلی این پژوهش، حذف کربن آلی کل^۲ از آبهای سطحی با استفاده از نانولوله‌های کربنی پوشش داده شده بر روی ماسه^۳ فیلترهای تند شنی تصفیه‌خانه‌های آب با بررسی تأثیر عوامل مختلف و تعیین مشخصات فرایند شیمیایی مربوط به آن است.

۲- مواد و روش‌ها

در مرحله نخست این پژوهش تهیه مواد، ساخت پوشش و توصیف پوشش نانولوله‌های کربنی بر روی بستر سیلیسی (شامل بررسی خصوصیات نانولوله‌های کربنی و بستر پوشش یافته با اعمال روش‌های فیزیکی و شیمیایی، و آنالیزهای FTIR, SEM و CHNS) انجام شد. پس از اطمینان از کیفیت نانومواد سنتز شده، آزمایش‌های مربوط به بررسی اثربخشی نانولوله‌های کربنی پوشش داده شده روی سطح دانه‌های سیلیسی فیلتر شنی مورد کاوش قرار گرفت.

۲-۱- مواد

نانولوله کربنی چند دیواره خام^۴ از شرکت نانوسا و خریداری شد. بر اساس اطلاعات شرکت سازنده، طول نانولوله کربنی کمتر از ۱۰

¹ Slurry

² Total Organic Carbon (TOC)

³ CNT Coated on Sand (CNT sand)

⁴ Pristine MWCNT

⁵ Merck

⁶ Oxidized CNT



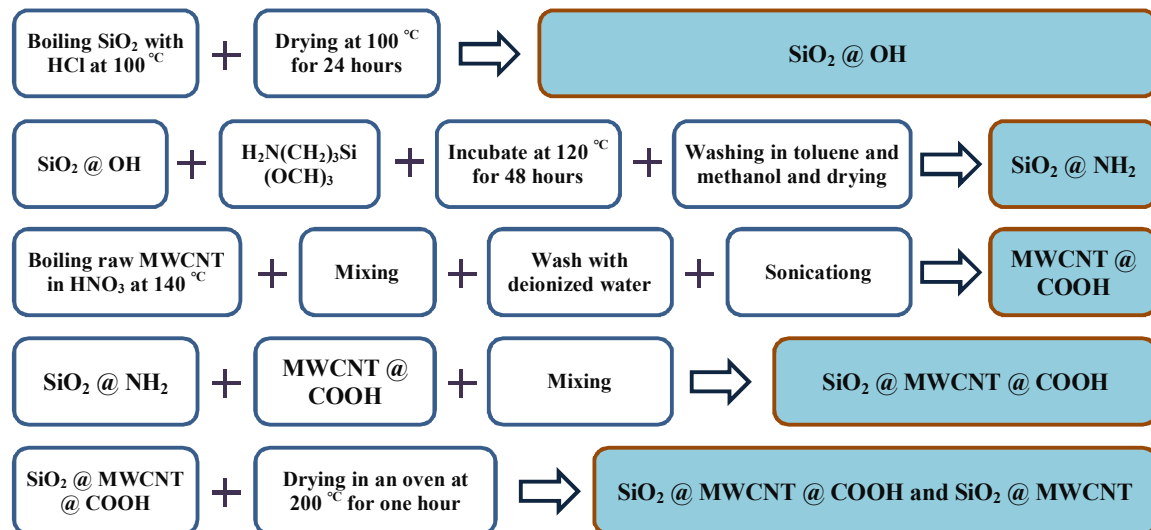


Fig. 1. Schematic diagram of CNTsand production

شکل ۱- دیگرام شماتیک تولید CNTsand

برای انجام تست جذب هیومیک اسید، اندازه‌گیری TOC و DOC باقیمانده در محلول حاوی مواد آلی (هیومیک اسید) از دستگاه TOC آنالایزر (Model -VCSH, Shimadzu, Japan) روش استاندارد متد SM5310 B Combustion – Infrared استفاده شد.

۲-۳- روش نانولوله روی ماسه

مراحل و فرایند آماده‌سازی ترکیبات و انجام روش نانولوله‌های کربنی روی سیلیس دانه‌های ماسه در دیگرام شماتیک شکل ۱ نشان داده شده است.

در مرحله اول شستشوی ماسه با اسید نه تنها ناخالصی‌های ماسه سیلیس را حذف کرد، بلکه گروه‌های فعال OH را نیز حذف کرد. سپس در مرحله دوم ماسه سیلیس و آمین پروفیل برای تولید گروه NH_2 ترکیب شدند. در سمت دیگر در مرحله سوم نانولوله کربنی چندجداره بکر (خام) اکسید شد. از آنجایی که ناخالصی‌هایی مانند کربن آمورف، صفحات گرافیتی و کاتالیزورهای فلزی می‌توانند اثرات جذب MWCNT را کاهش دهند، حذف کردن آن ضروری است (Kitamura et al., 2011, Li et al., 2021).

اکسیداسیون و تصفیه اسیدی، روش‌های رایج برای این موضوع هستند. اکسیداسیون نانولوله‌های کربنی نه تنها واکنش‌پذیری شیمیایی شبکه گرافیتی را خالص‌سازی افزایش می‌دهد، بلکه

نانولوله کربنی پوشش داده شده بر روی ذرات سیلیس در آزمایش‌های ناپیوسته^۱ با استفاده از دستگاه جارتست (PHIPPS & BIRD, Model 7790-402, USA) بررسی مورفولوژی نانولوله کربنی خام و اکسید شده و همچنین بررسی سطح نانولوله‌های کربنی پوشش داده شده بر روی ذرات سیلیس، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ (KYKY EM3200, China) انجام شد. همچنین برای بررسی گروه‌های عاملی بر روی نانولوله‌های کربنی خام و اکسید شده از دستگاه FTIR^۳ (Rayleigh-WQF 510A, China) استفاده شد. آنالیز مواد در نانولوله‌های کربنی با استفاده از آنالایزر CHNS مدل Flash (EA1112, Thermo Electron S.p.A, Italy) و اندازه‌گیری TOC و DOC باقیمانده در محلول حاوی مواد آلی (هیومیک اسید) با استفاده از دستگاه TOC آنالایزر (Model -VCSH, Shimadzu, Japan) انجام شد. برای اندازه‌گیری TOC از روش استاندارد متد SM5310 B Combustion – Infrared استفاده شد و نمونه‌ها در دمای کمتر از ۴ درجه سلسیوس نگهداری شد تا اندازه‌گیری انجام شود. اندازه‌گیری سایر پارامترهای قلبائیت، سختی، جامدات محلول و کدورت با استفاده از تکنیک‌های استاندارد متد و ASTM انجام شد.

¹ Batch Tests

² Scanning Electron Microscopy (SEM)

³ Fourier Transform Infrared Ray (FTIR)



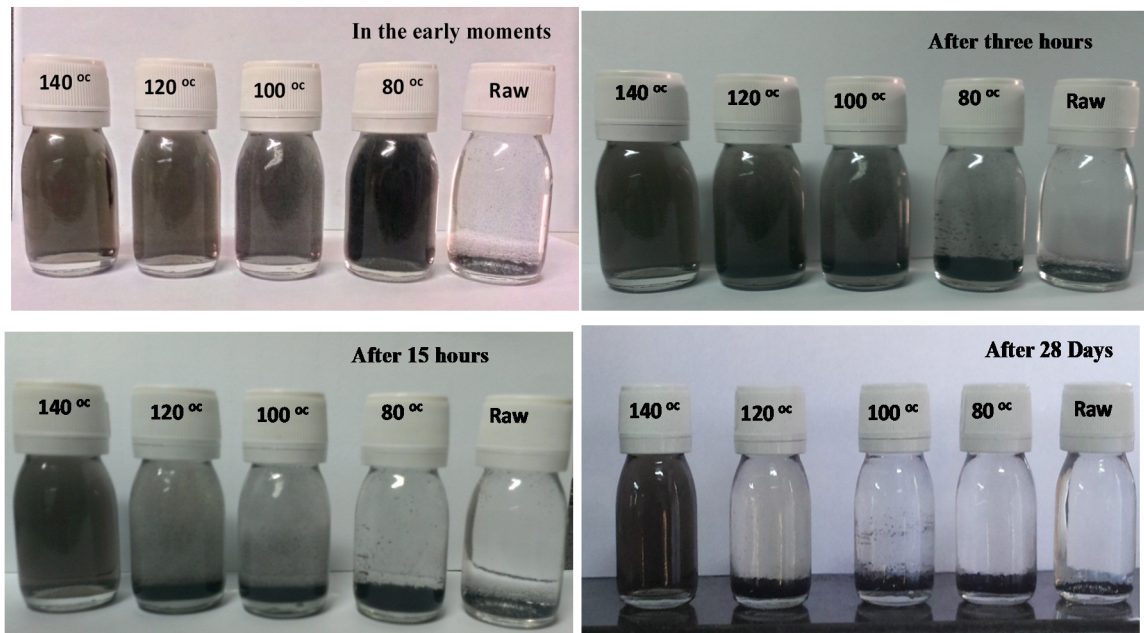


Fig. 2. Dispersion of raw and oxidized carbon nanotubes at different temperatures and times

شکل ۲- پراکندگی نانولوله کربنی خام و اکسید شده در دماها و زمان‌های متفاوت

تا قابلیت سیلیس خام در حذف مواد آلی محلول بهبود یابد. تصاویر هر سه نوع دانه سیلیس در شکل ۳ نشان داده شده است.

۲-۴- طراحی آزمایش‌ها

با توجه به اینکه هدف حذف TOC، از آب با استفاده از نانولوله‌های کربنی پوشش‌یافته بر روی ذرات سیلیس فیلترهای تند شنی بود، بنابراین آزمایش‌ها با نمونه‌های سنتزی دارای هیومیک اسید و با غلظت‌های مختلف TOC انجام شد. چون هیومیک اسید، فرمول مشخصی ندارد که بتوان مشخص کرد به‌ازای چه مقدار از آن، میزان TOC مشخصی به دست می‌آید، بنابراین با سعی و خطا، غلظت مشخص TOC برآورد شد.

میزان غلظت آلاینده اولیه برحسب شاخص TOC برابر ۲ تا ۱۲ mg/L (متناسب با دامنه تغییرات غلظت مواد آلی در آب خام ورودی به تصفیه‌خانه‌ها) انتخاب شد. با توجه به آزمایش‌های انجام شده در بخش قبل در مدت زمانی حدود ۳۵ تا ۴۰ دقیقه، رنگ محلول هیومیک اسید، کاملاً از بین می‌رفت که بر اساس نتایج این آزمایش‌ها، زمان تماس در محدوده ۱۰ تا ۶۰ دقیقه، بررسی شد. میزان غلظت جاذب با توجه به نسبت ۱ به ۱۰۰۰ نانولوله کربنی

حلالیت را در محیط‌های قطبی بهبود می‌بخشد (Chen et al., 1998, Datsyuk et al., 2008).

اکسیداسیون نانولوله‌های کربنی گروه‌های عاملی مانند کربوکسیل، کربونیل و هیدروکسیل را ایجاد می‌کند که این گروه‌های عاملی، نانولوله‌های کربنی را در آب محلول (معلق پایدار) می‌کنند (De Oliveira, 2021, Andrade et al., 2013). از آنجایی که دما و زمان تماس پارامترهای مهم در اکسیداسیون و حلالیت CNT هستند، بنابراین شرایط متفاوتی از این دو پارامتر، آزمایش شد. بر اساس شکل ۲، بهترین پراکندگی CNT در آب دیونیزه شده در دمای ۱۴۰ درجه سلسیوس به مدت ۵ ساعت مشاهده شد که تا ۴ هفته و بیشتر پایدار بود؛ در نهایت این روش برای ادامه انتخاب شد.

در مرحله چهارم پس از آن که گروه‌های آمینه بر روی ماسه سیلیسی $(SiO_2@NH_2)$ کشیده شد و MWCNT اکسید شد $(MWCNT@COOH)$ ، از ترکیب این دو ماده با حرارت مستقیم، یک جاذب ارتقایافته جدید $(SiO_2@MWCNT@COOH)$ تولید شد. این جاذب ارتقایافته، دانه سیلیکا بود که با یک لایه نازک از نانولوله کربنی پوشانده شده



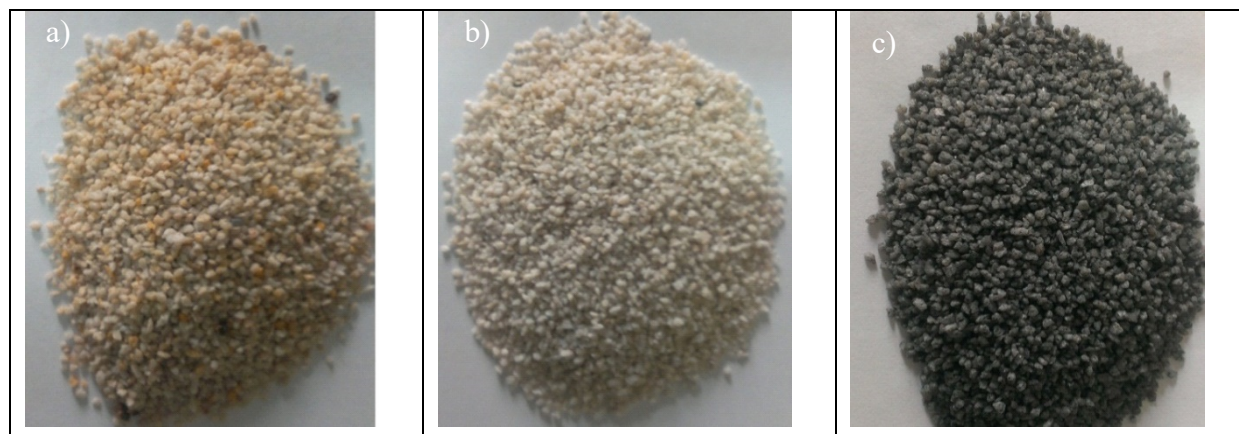


Fig. 3. a) Raw silica, b) silica washed with acid and c) silica coated with nanotubes
 شکل ۳- a) سیلیس خام، b) سیلیس شسته شده با اسید و c) سیلیس پوشش یافته با نانولوله

جدول ۲- محدوده متغیرهای مستقل بررسی شده در روش CCD

Table 2. The range of independent variables examined in the CCD method

Parameters	Factor	Unit	Variables				
			- α	-1	0	+1	+ α
TOC	X ₁	mg/L	2	4	7	10	12
Time	X ₂	min	10	20	35	50	60
Adsorbent	X ₃	gr	10	16	25	34	40

ماسه سیلیسی و MWCNT های پوشش داده شده بر روی سیلیس استفاده شد. شکل ۴، تصویربرداری SEM از نانولوله کربنی خام و اکسید شده را نشان می‌دهد. شکل‌های a-۴ و b-۴ مربوط به نانولوله کربنی خام است که در شکل b-۴ قطر خارجی نانولوله‌ها نمایش داده شده است. قطر خارجی اغلب آنها کمتر از ۳۰ نانومتر است که البته در برخی موارد به بیش از ۳۰ نانومتر هم می‌رسد. نکته قابل توجهی که در نانولوله‌های کربنی اکسید شده در مقابل نانولوله‌های کربنی خام مشاهده می‌شود، کوتاه شدن طول نانولوله‌ها است که بر اساس عکس برداری انجام شده به کمتر از ۱ میکرومتر رسیده است. همچنین تصاویر به دست آمده از سطح سیلیس شسته شده با اسید مطابق شکل c-۴ است. سطح پوشش یافته سیلیس با نانولوله کربنی نیز مطابق شکل d-۴ است که نشان می‌دهد پوشش غیریکنواختی از نانولوله بر روی سیلیس به وجود آمده است. با توجه به زنجیره‌های موجود در تصاویر SEM، MWCNT های بکر، دارای تراکم نامنظم لوله‌ها هستند که پس از اکسایش با اسید نیتریک، نانولوله‌ها کوتاه شده و تغییر قابل توجهی در یکپارچگی

به ماسه سیلیسی در محدوده ۱۰ تا ۴۰ گرم نانوجاذب مهندسی یا به عبارتی ۰/۰۱ تا ۰/۰۴ گرم نانولوله کربنی بررسی شد. طراحی آزمایش‌ها با نرم افزار Design Expert و بر اساس طرح مرکب مرکزی^۱ و با سه متغیر غلظت جاذب، زمان تماس و غلظت TOC با استفاده از متدولوژی رویه پاسخ^۲ انجام شد. در طراحی اولیه آزمایش‌ها، ۲۰ نقطه با روش CCD برای آزمایش به دست آمد که ۸ آزمایش عاملی، ۶ آزمایش محوری و ۶ آزمایش مرکزی بود. بر این اساس طراحی آزمایش با متغیرهای مستقل اولیه (X₁، X₂ و X₃) انجام و محدوده پارامترهای مستقل مطابق جدول ۲ بررسی شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی خواص نانوجاذب مهندسی

از SEM، برای تشخیص تغییرات مورفولوژیکی احتمالی در MWCNT های بکر و اکسید شده و همچنین برای مشاهده سطح

¹ Central Composite Design (CCD)

² Response Surface Methodology (RSM)



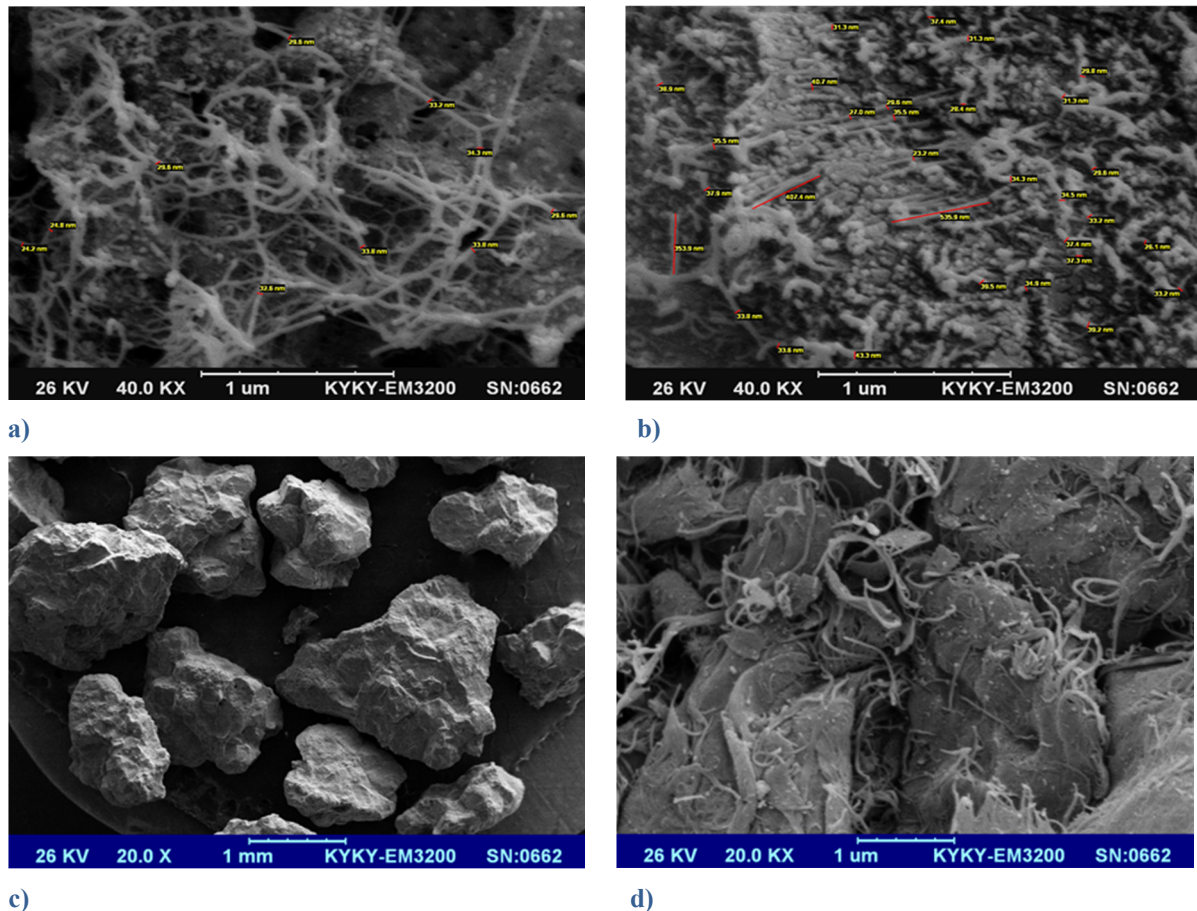


Fig. 4. SEM images, a) virgin MWCNT, b) oxidized MWCNT, c) acid washed silica surface and d) MWCNT coated silica sand surface

شکل ۴- تصاویر SEM، (a) MWCNT بکر، (b) MWCNT اکسید شده، (c) سطح سیلیس شسته شده با اسید و (d) سطح ماسه سیلیس پوشیده شده با MWCNT

m^{-1} به وجود می آید. وجود پیک‌های اکسیژن دار فوق همگی نشان دهنده اکسید شدن نانولوله کربنی خام در اثر حرارت با اسید نیتریک است. همان طور که مشاهده می شود، طیف سنجی FTIR وجود گروه‌های عاملی OH و C=O را که دلیل افزایش اکسیژن در CNT اکسید شده است، نشان می دهد.

آنالیز CHNS یک آنالیز عنصری برای تعیین دقیق غلظت عناصر کربن، گوگرد، هیدروژن و نیتروژن در نمونه‌های جامد آلی و معدنی است. مطابق جدول ۳ میزان اکسیژن در نانولوله کربنی خام از $3/85$ به $48/6$ درصد در نانولوله کربنی اکسید شده، افزایش یافت که کاملاً منطبق بر نتایج اندازه‌گیری‌های FTIR بود. ایزوترم جذب نیتروژن برای نانولوله کربنی خام و اکسید شده، بیانگر آن بود که حجم حفرات از $0/3$ به حدود $0/1$ سانتی‌مترمکعب بر گرم

ساختاری MWCNTها مشاهده می شود. از طرف دیگر، مشاهده تصاویر CNTsand نشانگر پوشش غیریکنواخت MWCNTs روی دانه‌های سیلیکا است که با سطح سیلیس شسته شده با اسید تفاوت دارد. آنالیز FTIR یکی از آنالیزهای پرکاربرد در حوزه شناسایی ترکیبات و پیوندهای موجود در مواد آلی و معدنی و از زیر مجموعه‌های آنالیزهای طیف سنجی است.

مطابق شکل ۵، طیف مادون قرمز نانولوله خام عمدتاً بدون پیک یا دارای پیک‌های بسیار ضعیف است. در مقابل، در نانولوله اکسید شده، پیک‌ها شدت بسیار زیادی دارند، به طوری که پیک گروه کربوکسیلیک در 1384 cm^{-1} ، پیک گروه کربونیل در 1734 cm^{-1} و همچنین پیک گروه هیدروکسیل در 3402 cm^{-1} به وجود آمده است. پیک گروه کربونیل (C=O) معمولاً در 1660 تا



داد که گروه‌های نیترو در دیواره جانبی وجود دارند.

۳-۲- تعیین pH_{zpc}

در مهندسی محیط‌زیست، آگاهی از pH_{zpc} (که در آن سطح دارای بار خالص صفر است) اهمیت زیادی دارد. در $pH < pH_{zpc}$ سطح CNT دارای بارهای مثبت خواهد بود. در پژوهش‌های قبلی، برای CNT بکر pH_{zpc} معادل ۵ (Lu and Su, 2007)، ۶/۸ (Atieh et al., 2010) و ۶/۶ (Naghizadeh et al., 2013) گزارش شده است. همچنین برای CNT اکسید شده در پژوهش‌های مختلف معادل ۳/۱ (Naghizadeh et al., 2013) و ۳/۷ (Atieh et al., 2010) گزارش شده است.

در این پژوهش، بار نقطه صفر $SiO_2@NH_2$ و CNTsand بررسی شد. مقدار pH_{zpc} برای این مواد بر اساس شکل ۶ به ترتیب حدود ۳/۴، ۸/۲ و ۷/۴ به دست آمد. برای SiO_2 نشان داد که سطح این ماده در pH بیشتر از ۳/۴ دارای بار منفی است که می‌تواند به دلیل وجود گروه‌های OH روی سطح دانه‌های سیلیس باشد. از طرف دیگر وجود گروه‌های NH_2 روی $SiO_2@NH_2$ مقدار pH_{zpc} معادل ۸/۲ را برای سطح این ماده القا کرد. با وجود گروه‌های OH و CO بر روی MWCNT اکسید شده، گروه‌های باقیمانده NH_2 روی سطح سیلیس برای CNT، مقدار pH_{zpc} معادل ۷/۴ را ایجاد کردند.

۳-۳- آزمایش‌های حذف ترکیبات آلی

۳-۳-۱- تأثیر pH_{in}

NOMها، گروه‌های عاملی مانند استری، فنولیک، کربوکسیلیک، هیدروکسیل و آمینو دارند که معمولاً دارای بار منفی در pH خنثی هستند (Sillanpää, 2015). بنابراین در $pH < pH_{zpc}$ ذرات CNTsand می‌تواند اسیدهای هیومیک را به سمت خود کشیده و

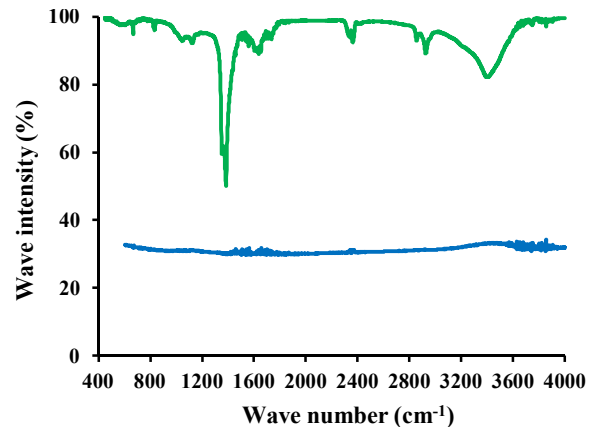


Fig. 5. Infrared spectrum diagram of raw and oxidized carbon nanotube

شکل ۵- نمودار طیف مادون قرمز نانولوله کربنی خام و اکسید شده

کاهش یافته، در حالی که سطح ویژه از ۲۲۶ به ۴۷۱ مترمربع بر گرم افزایش یافته است. در اثر اصلاح سطح با اسید نیتریک سطح ویژه، با وجود کاهش حجم حفره‌ها افزایش یافت؛ دلیل این پدیده، کاهش اندازه نانولوله‌های کربنی به دلیل خاصیت فرسایش دهنده اسید نیتریک و کاهش کربن آمورف در نانولوله‌های اکسید شده، بود. همچنین کاهش حجم حفرات در اثر اصلاح با اسید نیتریک را می‌توان با بسته شده برخی از حفرات توسط گروه‌های عاملی اکسیژن دار ایجاد شده توسط اسید نیتریک مرتبط دانست (Apul and Karanfil, 2015).

همان طور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود، نتایج به دست آمده از تجزیه و تحلیل CHNS برای CNT بکر و اکسید شده با نتایج SEM مطابقت دارد. بر اساس آنالیز CHNS در هر دو CNT بکر و اکسید شده، کربن و اکسیژن مشاهده شد، ولی در CNT اکسید شده، نسبت اکسیژن به طور قابل توجهی افزایش یافته است. وجود نسبت اکسیژن بالا در CNT اکسید شده نشان دهنده گروه‌های عاملی O-H و C=O در دیواره جانبی CNT بود. همچنین اتم‌های نیتروژن نشان

جدول ۳- نتایج آنالیز CHNS برای نمونه‌های خام و اکسید شده نانولوله کربنی

Table 3. CHNS analysis results for raw and oxidized carbon nanotube samples

Reaction conditions	Temp. (°C)	Time (hr)	Atomic percentage (%)				
			C	O	N	H	S
Raw CNT	-	-	95.7	3.85	0.1	0.1	0.25
CNT oxidized	140	5	48.6	46.3	3.5	1.2	0.4



مشخص شد که جاذب جدید ساخته شده در این پژوهش، پتانسیل بالایی در حذف اسید هیومیک دارد. پس از این مرحله، اثر زمان تماس و غلظت اولیه نیز بررسی شد.

پنج غلظت اولیه اسید هیومیک با مقدار 2، 4، 7، 10 و 12 ppm TOC انتخاب شد. بر اساس شکل ۷ مقدار TOC جذب شده بر روی CNTsand (q_e) مشخص است که فرایند حذف در ابتدا یک مرحله سریع و در ادامه آن یک مرحله آهسته تا زمان تعادل دارد.

مرحله سریع اولیه مربوط به جذب سریع NOM در سایت‌های جذب CNTsand موجود است و زمانی که این مکان‌ها تحت پوشش قرار می‌گیرند، میزان جذب کاهش می‌یابد. مشابه این یافته‌ها در پژوهش‌های اخیر مانند (Shinde et al., 2020) نیز گزارش شده بود. با توجه به این شکل، زمان تعادل برای CNTsand حدود ۴۰ تا ۶۰ دقیقه است و بر اساس نماها رنگ قهوه‌ای تیره اسید هیومیک پس از حدود ۴۰ دقیقه به رنگ نسبتاً شفاف تغییر می‌کند.

همچنین با افزایش TOC اولیه تا ۱۲ ppm، سرعت جذب افزایش می‌یابد که می‌تواند ناشی از برخورد فزاینده مولکول‌های جاذب با ماده جاذب و در نتیجه افزایش سرعت جذب باشد. از طرف دیگر احتمالاً با افزایش غلظت اولیه، نیروی محرکه انتشار اسیدهای هیومیک در سطح خارجی CNTsand افزایش می‌یابد.

همان‌طور که قبلاً گفته شد، مکانیسم‌های مختلفی می‌توانند برای جذب ترکیبات آلی بر روی CNT عمل کنند. جاذب جدید که خواص آب‌گریز و همچنین گروه‌های عاملی آبدوست دارد، و نیز دارای سطح در دسترس با حجم مزوپور است که می‌تواند گروه‌های زیادی از اسیدهای هیومیک به ویژه وزن مولکولی بزرگ را جذب کند.

همچنین برهم‌کنش آب‌گریز بین اسیدهای هیومیک و CNT عامل مهمی در جذب بالا است. علاوه بر این، باید توجه داشت که بخش‌های مختلف NOM برهم‌کنش متفاوتی با سطح جاذب دارند، بنابراین سیستم π-π تعامل بین شبکه‌های آروماتیک متقاطع مولکول‌های هیومیک با حلقه آروماتیک CNT را افزایش می‌دهد (Saleh et al., 2008, Kesamsetty et al., 2022, Upadhyayula et al., 2009)

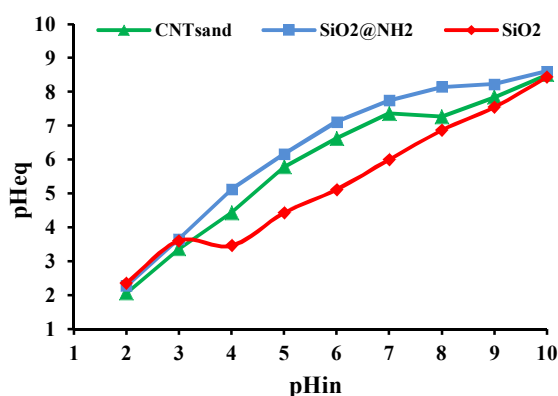


Fig. 6. pH_{zpc} for zero point SiO₂, SiO₂@NH₂ and CNTsand

شکل ۶- pH_{zpc} برای نقطه صفر SiO₂@NH₂، SiO₂ و CNTsand

سرعت جذب را افزایش دهد. بنابر مشاهدات، در این شرایط pH اسیدی، اسیدهای هیومیک لخته شده و سپس رسوب می‌کنند؛ این رویداد می‌تواند برای جذب مشکل ایجاد کند، زیرا مشخص نیست که کدام عامل (میل ترکیبی CNT یا اثر pH) دلیل حذف اسید هیومیک بوده است. بنابراین تمام آزمایش‌ها در این پژوهش، در اطراف pH_{in} خنثی (محدوده ۷ تا ۷/۳) انجام شد. داده‌های به دست آمده نشان داد که pH تعادل (pH_{eq}) افزایش یافته است که احتمالاً می‌تواند نمادی از آزادسازی OH⁻ از سطح نانولوله کربنی در محلول باشد و بنابراین تبادل یونی نقش اساسی در فرایند جذب دارد.

۳-۲- تجزیه و تحلیل مقایسه‌ای و تأثیر زمان تماس و غلظت اولیه

برای درک پتانسیل حذف سیلیس اولیه، سیلیس شسته شده با اسید و سیلیس پوشش داده شده با CNT یک آنالیز مقایسه‌ای انجام شد. با توجه به داده‌های به دست آمده در چندین آزمایش، دانه‌های سیلیس اولیه و همچنین دانه‌های سیلیس شسته شده با اسید HCl، نمی‌توانند اسید هیومیک را حذف کنند. درصد حذف تقریباً برابر با صفر برای دانه‌های اولیه سیلیس و درصد حذف کمتر از ۱ درصد برای سیلیس شسته شده با اسید، مشاهده شد. اما سیلیس دانه‌هایی که با CNT اکسید شده، پوشانده شده‌اند پتانسیل خوبی در حذف اسید هیومیک دارند، به طوری که بیش از ۷۰ درصد از غلظت اولیه TOC=10ppm در pH طبیعی به دست آمد. از این آزمایش‌ها



این ایزوترم، ضریب جداسازی (R_L) بین $0/15$ تا $0/55$ است که نشان می‌دهد فرایند جذب NOM بر روی CNTsand مطلوب است.

۳-۳-۴- سینتیک جذب

در این پژوهش، سینتیک جذب NOM بر روی CNTsand با دو مدل سینتیکی رایج، مدل شبه‌مرتب اول و شبه‌مرتب دوم بررسی شد. پارامتر q (به‌عنوان جذب NOM روی CNTsand با معادله ۴ محاسبه شد (Boparai et al., 2011)

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{M} \quad (۴)$$

که در آن پارامتر q_t برحسب (mg/g) برابر میلی‌گرم NOM در هر گرم CNT، پارامترهای C_0 و C_t برحسب (mg/L) به ترتیب غلظت‌های Nom اولیه در زمان شروع ($t=0$) و زمان t را نشان می‌دهند. همچنین V برحسب (L) حجم محلول و m برحسب (g) جرم MWCNT را نشان می‌دهد. فرایندهای شبه‌مرتب اول و شبه‌مرتب دوم را می‌توان با معادلات ۵ و ۶ نشان داد

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1 t}{2.303} \quad (۵)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (۶)$$

که در آن q_t و q_e به ترتیب قابلیت‌های جذب در تعادل و زمان t (min) را نشان می‌دهند. k_1 ثابت سرعت شبه‌مرتب اول و k_2 ثابت نرخ‌دهنده شبه‌مرتب دوم است. بر اساس داده‌های به‌دست آمده (شکل ۹) نمودار $\frac{t}{q_t}$ در مقابل t با ضریب تعیین ۹۷ درصد، بالاتر بوده و بنابراین با مدل واکنش شبه‌مرتب دوم، بهترین برازش را دارد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت فرایند جذب اسید هیومیک بر روی CNTsand با معادله شبه‌مرتب دوم هم‌خوانی دارد و ضریب واکنش K_2 برای آن ۴۴۰ به‌دست می‌آید.

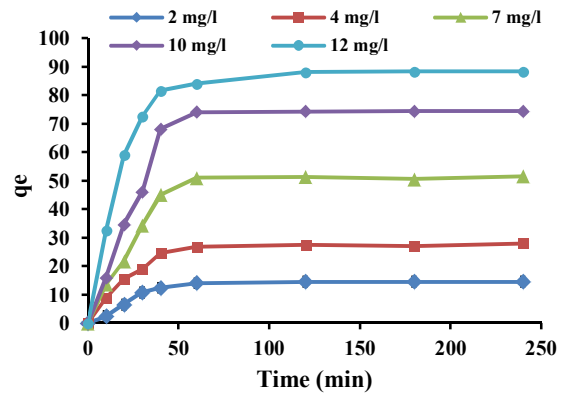


Fig. 7. The effect of adsorption on CNTsand in different concentrations of humic acid

شکل ۷- اثر جذب بر CNTsand در غلظت‌های مختلف اسید هیومیک

۳-۳-۳- ایزوترم‌های جذب

در این پژوهش، دو ایزوترم جذب تعادلی فروندلیچ و لانگمیر بررسی شد. فرم‌های خطی شده معادلات فروندلیچ و لانگمیر را می‌توان به ترتیب از معادلات ۱ و ۲ به‌دست آورد (Gautam et al., 2015)

$$\log q_e = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (۱)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{bq_m} \quad (۲)$$

که در آنها

q_e برحسب (mg/g) نشان‌دهنده مقدار NOM جذب شده بر روی CNTsand، C_e برحسب (mg/L) مقدار غلظت تعادلی NOM در فاز مایع، n و k_f به ترتیب برحسب (mg/g) و $(mg/L)^{-1/n}$ ، نشان‌دهنده ثابت‌های فروندلیچ هستند که به ترتیب شدت جذب و ظرفیت جذب را نشان می‌دهند. کمیت ضریب جداسازی R_L به صورت معادله ۳ تعریف می‌شود

$$R_L = \frac{1}{bc_e} \quad (۳)$$

که در آن

پارامترهای b و C_e به مشابه ایزوترم لانگمیر تعریف شده‌اند. با توجه به داده‌های به‌دست آمده در این پژوهش (شکل ۸)، ایزوترم لانگمیر با ضریب تعیین ۹۸ درصد، برازش بهتری دارد. در



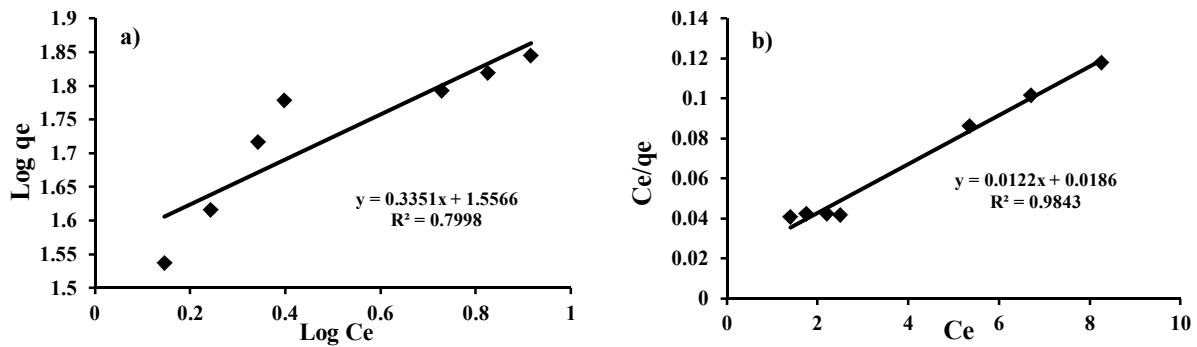


Fig. 8. Humic acid adsorption isotherms by CNTsand, a) Freundlich and b) Langmuier

شکل ۸- ایزوترم‌های جذب هیومیک اسید توسط CNTsand. (a) فروندلیچ و (b) لانگمیر

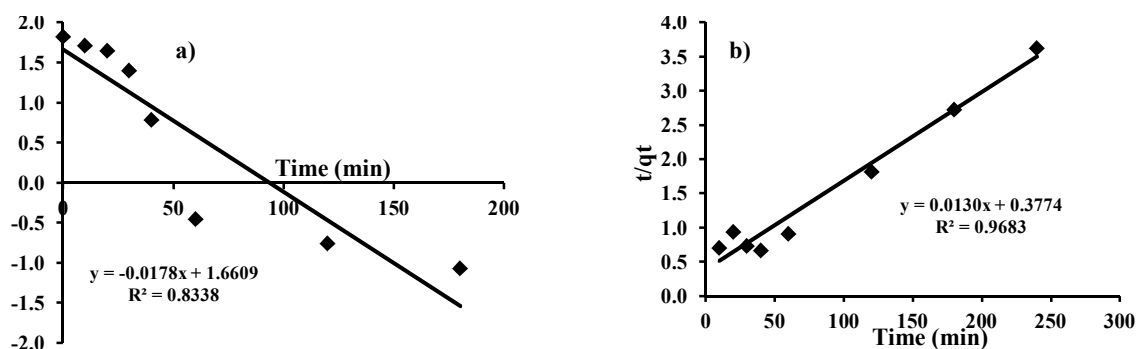


Fig. 9. Kinetics of humic acid removal by CNTsand, a) pseudo first order model and b) pseudo second order model

شکل ۹- سینتیک حذف هیومیک اسید توسط CNTsand. (a) مدل شبه مرتبه اول و (b) مدل شبه مرتبه دوم

و ΔS° به ترتیب از شیب و نقطه تقاطع محور قائم نمودار $\ln k_c$ در مقابل $1/T$ تعیین می‌شود. همان‌طور که در شکل ۱۰ نشان داده شده، در این پژوهش، سه دمای ۲۹۸ و ۳۱۳ و ۳۲۸ درجه کلوین ($^\circ\text{K}$) برای به دست آوردن پارامترهای ترمودینامیکی بررسی شد. مقدار منفی ΔG° در تمام دماها تأیید کرد که جذب فرایندی امکان‌پذیر و خودبه‌خودی است، همچنین کاهش ΔG° با افزایش دما نشان می‌دهد که دماهای بالا شرایط بهتری را برای جذب اسیدهای هیومیک به CNT فراهم می‌کند (Boparai et al., 2011). مقدار مثبت ($11.02 \text{ kJ mol}^{-1}$) برای ΔH° نشان می‌دهد که جذب اسیدهای هیومیک روی CNTsand طبیعت گرم‌گیر دارد. مقدار مثبت ($61.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) برای ΔS° نشانگر میل ترکیبی ذرات CNTsand نسبت به اسیدهای هیومیک بوده که درجه برخورد تصادفی در سطح مشترک جامد و مایع را افزایش می‌دهد (Gautam et al., 2015).

۳-۳-۵- ترمودینامیک جذب

برای بررسی رفتار ترمودینامیکی جذب اسیدهای هیومیک بر روی CNT، پارامترهای ترمودینامیکی تعیین می‌شود. پارامترهای ترمودینامیکی مانند تغییر انرژی آزاد گیبس (ΔG° (Kj mol^{-1}))، تغییر استاندارد آنتالپی (ΔH° (Kj mol^{-1})) و تغییر آنتروپی استاندارد (ΔS° ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)) با معادلات ۷ و ۸ قابل برآورد است (Boparai et al., 2011)

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

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (8)$$

که در آن

k_c ثابت تعادل ترمودینامیکی جذب، R ثابت گاز ($8.314 \text{ Jk}^{-1} \text{mol}^{-1}$)، و T دمای مطلق را نشان می‌دهد. مقدار ΔH°



۳-۵- بازسازی جاذب جدید

احیای مواد استفاده شده در فرایندهای تصفیه و امکان بازیابی و استفاده مجدد از آنها، یک پارامتر بسیار مهم است که در کنار مزیت‌های اقتصادی، زیادتی یک جاذب را مشخص می‌کند. از آنجایی که هزینه زیادی برای استفاده در کاربرد عملی دارد، برگشت پذیری اسید هیومیک از سطح CNTsand یک مرحله اساسی است. شکل ۱۱-ا اسید هیومیک بازیافت شده در pH معادل ۱۰ تا ۱۳ را نشان می‌دهد. بازیابی اسید هیومیک به عنوان نسبت درصد ظرفیت جذب HA جاذب‌های بازسازی شده به جاذب‌های اولیه تعریف می‌شود. اسید هیومیک بازیافت شده از جاذب جدید از ۲۶/۳ درصد در شرایط pH معادل ۱۰ به ۷۵/۷ درصد در pH معادل ۱۳ افزایش یافت. افزایش بازیابی اسید هیومیک با افزایش مقدار pH، به دلیل افزایش دافعه الکترواستاتیک بین سطح اسید هیومیک و سطح CNTsand در pH بالاتر بود. بنابراین pH بهینه برای محلول بازسازی معادل ۱۳ بود. همچنین برای به دست آوردن زمان بهینه بازسازی، pH معادل ۱۳ تنظیم و زمان بازسازی، ارزیابی شد. پس از حدود ۱۰ دقیقه مشخص شد که رنگ شفاف محلول احیا به رنگ قهوه‌ای تیره تغییر یافت که نشانه وجود اسید هیومیک در محلول احیا بود. شکل ۱۱-ب اسید هیومیک بازیافت شده در pH معادل ۱۳ و زمان بازسازی را در محدوده ۱۰ تا ۵۰ دقیقه نشان می‌دهد. بر اساس داده‌های به دست آمده، HA بازیابی شده پس از ۱۰ دقیقه حدود ۳۶/۱ درصد بود و پس از ۳۰ دقیقه تا ۷۵ درصد افزایش یافت که نشان داد که زمان بهینه بازسازی حدود ۳۰ دقیقه است. همچنین زمان بازیابی نشان‌دهنده فرایند دفع سریع تر از جذب بود.

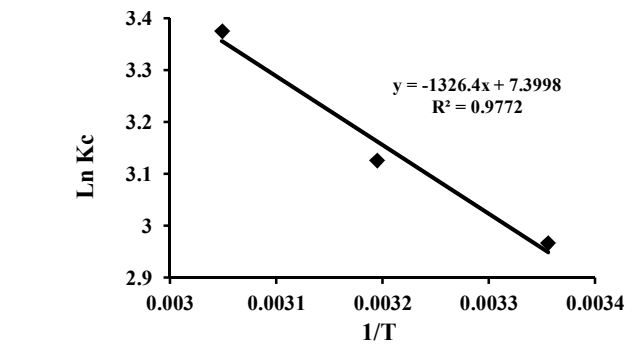
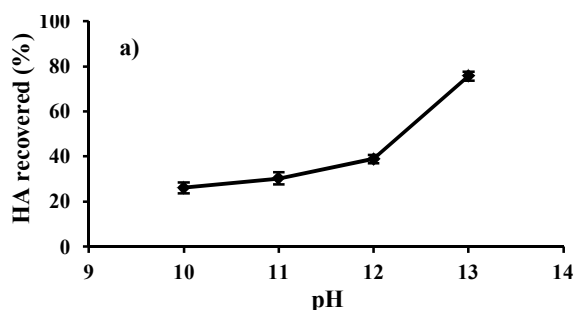


Fig. 10. Thermodynamic parameters of humic acid removal by CNTsand

شکل ۱۰- پارامترهای ترمودینامیکی حذف هیومیک اسید توسط CNTsand

مقدار اولیه پارامترهای مستقل و پاسخ دریافتی از مدل نیز در جدول ۴ نشان داده شده است. به منظور تعیین مدل برازش داده‌ها، ابتدا مدل مناسبی انتخاب و سپس آنالیز واریانس و کفایت مدل بررسی شد که در جدول ۵ نتایج تحلیل واریانس ارائه شده است. مطابق این تحلیل هر سه پارامتر به صورت مجزا TOC: X1، X2: Time و X3: Adsorbent بر میزان حذف ماده آلی مؤثرند. به علاوه برهم‌کنش ماده آلی اولیه با زمان و نیز با میزان جاذب دارای تأثیر معنی‌داری بوده، اما میزان جاذب و زمان، برهم‌کنش معنی‌داری ندارند.

با توجه به جدول فوق معادله TOC خروجی برحسب سه عامل بررسی شده X1: TOC، X2: Time و X3: Adsorbent مطابق معادله ۹ به دست می‌آید.

(۹)

$$TOC_{out} = -0.1161 + 1.222 X_1 - 0.050 X_2 - 0.090 X_3 - 0.0113 X_1 X_2 - 0.0174 X_1 X_3 + 0.0006 X_2 X_3 + 0.0185 X_1^2 + 0.0006 X_2^2 - 0.00001 X_3^2$$

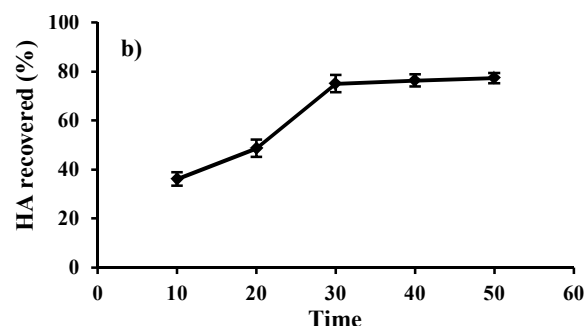


Fig. 11. Recovery rate, a) with pH changes and b) reproduction changes with time

شکل ۱۱- نرخ بازیابی، a) با تغییرات pH و b) تغییرات بازتولید با زمان



جدول ۴- مقدار اولیه پارامترهای مستقل و پاسخ دریافتی از مدل

Table 4. The initial value of independent and received parameters from the model

Run number	X1: TOC _{in} (mg/L)	X2: Time (min)	X3: Adsorbent (gr)	TOC _{out} (mg/L)	Removal (%)	X/M (mg/g)
1	7	35	25	3.25	53.57	30.0
2	7	35	10	4.85	30.71	43.0
3	4	50	34	0.85	78.89	17.8
4	7	35	25	3.25	53.57	30.0
5	7	35	25	3.31	52.71	29.5
6	4	50	16	1.25	68.96	34.5
7	2	35	25	0.50	75.00	12.0
8	10	20	16	8.30	16.75	20.87
9	7	35	25	3.10	55.70	31.2
10	7	60	25	1.87	73.29	41.0
11	4	20	16	2.56	36.43	18.2
12	7	35	40	1.72	75.40	26.4
13	10	50	34	2.75	72.43	42.6
14	7	35	25	3.18	54.57	30.6
15	12	35	25	7.00	41.60	40.0
16	10	50	16	5.10	48.86	60.6
17	7	10	25	5.48	21.70	12.2
18	7	35	25	3.46	50.57	28.3
19	10	20	34	5.75	42.34	24.9
20	4	20	34	1.75	56.58	13.4

جدول ۵- نتایج تحلیل واریانس حذف ماده آلی

Table 5. Results of variance analysis of organic matter removal

Source	Sum of squares	df	Average of squares	F-value	p-value Prob > F	
Model	80.291397	9	8.9212664	489.95712	< 0.0001	Important
X1-TOC	51.117465	1	51.117465	2807.3779	< 0.0001	
X2-Time	15.355457	1	15.355457	843.32373	< 0.0001	
X3-Adsorb	9.4727627	1	9.4727627	520.24537	< 0.0001	
X1X2	1.9900125	1	1.9900125	109.29175	< 0.0001	
X1X3	1.7020125	1	1.7020125	93.474749	< 0.0001	
X2X3	0.0465125	1	0.0465125	2.5544726	0.1411	
X1 ²	0.3840518	1	0.3840518	21.092176	0.001	
X2 ²	0.2694198	1	0.2694198	14.79657	0.0032	
X3 ²	1.926E-05	1	1.926E-05	0.0010576	0.9747	
Residual	0.1820826	10	0.0182083			
Loss fitness	0.1073993	5	0.0214799	1.438062	0.3499	Insignificant
Absolute error	0.0746833	5	0.0149367			
Sum	80.47348	19				



۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، یک جاذب ارتقا یافته جدید (CNTsand) با پوشش MWCNT بر روی دانه‌های سیلیس، تولید شد. با توجه به اینکه استفاده از نانوجاذب‌ها به صورت مستغرق خود، مشکلاتی دارد، در این پژوهش با هدف برداشتن بار حذف مواد آلی از روی فرایند انعقاد و بهبود ویژگی جذب سطحی ماسه، ارتقای فیلترها با پوشش نانولوله‌های کربنی انجام شد. در واقع، با پوشش نانولوله‌ها بر روی فیلترهای شنی نه تنها تثبیت نانولوله‌ها امکان پذیر شد، بلکه قابلیت جذب سطحی افزایش یافت. آزمایش‌های اولیه نشان‌دهنده حذف بالای مواد آلی با سیلیس پوشش یافته (بیش از ۷۰ درصد) در برابر حذف ناچیز مواد آلی با سیلیس معمولی (کمتر از ۱ درصد) بود. علت حذف مواد آلی با سیلیس پوشش یافته با نانولوله کربنی را می‌توان به خاصیت هیدروفوبی بالا، پیوند پای-پای (π - π)، جاذبه الکترواستاتیکی و پیوند جانبی نانولوله‌های کربنی با مواد آلی طبیعی دانست. موارد فوق نشان می‌دهد که نانوجاذب مهندسی جدید، پتانسیل بالایی در حذف مواد آلی طبیعی از آب دارد. بنا بر تحلیل‌های انجام شده، سینتیک واکنش جذب با تقریب بالایی از مدل شبه‌درجه دوم تبعیت می‌کند و بر اساس آن ماکسیمم ظرفیت جذب برابر ۷۶/۹ درصد به دست آمد. همچنین، بررسی

داده‌های حاصل از جذب و انطباق آن با مدل‌های فروندلیچ و لانگمیر نشان داد که ایزوترم جذب لانگمیر با داده‌های به دست آمده تطابق بیشتری دارد؛ به عبارت دیگر، مکان‌های جذب بر روی نانولوله کربنی به صورت یکنواخت پراکنده شده و انرژی جذب نسبتاً یکسان است. در تحلیل ترمودینامیکی فرایند جذب، تغییر انرژی آزاد، ΔG° ، منفی حاصل شد که نشان داد فرایند ترمودینامیکی جذب مواد آلی طبیعی محلول هیدروفوب (هیومیک اسید) بر روی نانوجاذب ساخته شده جدید (CNTsand)، فرایندی خودبه‌خودی بوده که به لحاظ ترمودینامیکی شرایط مطلوبی دارد. مجموعه آزمایش‌ها و نتایج این پژوهش نشان داد که جاذب جدید (CNTsand) پتانسیل خوبی در حذف مواد آلی دارد و فرایند بازسازی آن ساده و در دسترس است. بنابراین می‌توان از آن به عنوان یک فرایند مکمل در تصفیه‌خانه‌های آب و پساب صنعتی برای حذف آلانده‌های آلی بهره‌برداری کرد.

۵- قدردانی

از اساتید و مدیران دانشگاه تهران و کارکنان تصفیه‌خانه آب شماره یک تهران، بابت همکاری ارزنده در مسیر انجام این پژوهش تقدیر و تشکر می‌شود.

References

- Ai, L. & Jiang, J. 2012. Removal of methylene blue from aqueous solution with self-assembled cylindrical graphene-carbon nanotube hybrid. *Chemical Engineering Journal*, 192, 156-163. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.03.056>.
- Aris, N. I. F., Rahman, N. A., Wahid, M. H., Yahaya, N., Abdul Keyon, A. S. & Kamaruzaman, S. 2020. Superhydrophilic graphene oxide/electrospun cellulose nanofibre for efficient adsorption of organophosphorus pesticides from environmental samples. *Royal Society Open Science*, 7, 192050. <https://doi.org/10.1098/rsos.192050>.
- Atieh, M. A., Bakather, O. Y., Al-Tawbini, B., Bukhari, A. A., Abuilawwi, F. A. & Fettouhi, M. B. 2010. Effect of carboxylic functional group functionalized on carbon nanotubes surface on the removal of lead from water. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2010, 603978. <https://doi.org/10.1155/2010/603978>.
- Andrade, N. F., Martinez, D. S. T., Paula, A. J., Silveira, J. V., Alves, O. L. & Souza Filho, A. G. 2013. Temperature effects on the nitric acid oxidation of industrial grade multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Nanoparticle Research*, 15, 1-11. <https://doi.org/10.1007/s11051-013-1761-8>.
- Apul, O. G. & Karanfil, T. 2015. Adsorption of synthetic organic contaminants by carbon nanotubes: a critical review. *Water Research*, 68, 34-55. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.09.032>.



- Awad, A. M., Jalab, R., Benamor, A., Nasser, M. S., Ba-Abbad, M. M., El-Naas, M., et al. 2020. Adsorption of organic pollutants by nanomaterial-based adsorbents: an overview. *Journal of Molecular Liquids*, 301, 112335. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112335>.
- Boparai, H. K., Joseph, M. & O'Carroll, D. M. 2011. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 458-465. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.029>.
- Chang, S., Zhang, Q., Lu, Y., Wu, S. & Wang, W. 2020. High-efficiency and selective adsorption of organic pollutants by magnetic CoFe₂O₄/graphene oxide adsorbents: experimental and molecular dynamics simulation study. *Separation and Purification Technology*, 238, 116400. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116400>.
- Chen, J., Hamon, M. A., Hu, H., Chen, Y., Rao, A. M., Eklund, P. C., et al. 1998. Solution properties of single-walled carbon nanotubes. *Science*, 282, 95-98. <https://doi.org/10.1126/science.282.5386.95>.
- Chidambaram, S., Thenrajan, R. & Benedict Lydia, P. R. 2019. Formulation and evaluation of prednisolone retention enema as dispersible tablet and vehicle for the treatment of ulcerative colitis. *Letters in Applied NanoBioScience*, 8, 545-552. <https://doi.org/10.33263/LIANBS82.545552>.
- Crittenden, J. C., Trussell, R. R., Hand, D. W., Howe, K. J. & Tchobanoglous, G. 2012. *Water Treatment Principles and Design*, John Wiley & Sons. New York. 1920 Pages.
- De Oliveira, T. C., Ferreira, F. V., De Menezes, B. R., Da Silva, D. M., Dos Santos, A. S., Kawachi, E. Y., et al. 2021. Engineering the surface of carbon-based nanomaterials for dispersion control in organic solvents or polymer matrices. *Surfaces and Interfaces*, 24, 101121. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101121>.
- Datsyuk, V., Kalyva, M., Papagelis, K., Parthenios, J., Tasis, D., Siokou, A., et al. 2008. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*, 46, 833-840. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2008.02.012>.
- Dehghani, M. H., Niasar, Z. S., Mehrnia, M. R., Shayeghi, M., Al-Ghouti, M. A., Heibati, B., et al. 2017. Optimizing the removal of organophosphorus pesticide malathion from water using multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 310, 22-32. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.057>.
- Garg, A., Chalak, H. D., Belarbi, M. O., Zenkour, A. M. & Sahoo, R. 2021. Estimation of carbon nanotubes and their applications as reinforcing composite materials—an engineering review. *Composite Structures*, 272, 114234. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.114234>.
- Gautam, R. K., Gautam, P. K., Banerjee, S., Rawat, V., Soni, S., Sharma, S. K., et al. 2015. Removal of tartrazine by activated carbon biosorbents of Lantana camara: Kinetics, equilibrium modeling and spectroscopic analysis. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 79-88. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.11.026>.
- Han, D., Yan, G. & Wang, C. 2022. Influence of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) content on metal friction and wear in thermally cracked carbon black (CBp) formulation system during mixing. *Polymer Testing*, 113, 107674. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2022.107674>.
- Hyung, H. & Kim, J. H. 2008. Natural organic matter (NOM) adsorption to multi-walled carbon nanotubes: effect of NOM characteristics and water quality parameters. *Environmental Science and Technology*, 42, 4416-4421. <https://doi.org/10.1021/es702916h>.



- Jiao, F. P., Zhou, L., Yang, W. J., Yu, J. G. & Chen, X. Q. 2013. Adsorption and removal of Sudan I, II from organic solutions by oxidized multi-walled carbon nanotubes. *Current Nanoscience*, 9, 624-630. <https://doi.org/10.2174/15734137113099990090>.
- Kaur, R., Mavi, G. K., Raghav, S. & Khan, I. 2019. Pesticides classification and its impact on environment. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences (IJCMAS)*, 8, 1889-1897. <https://doi.org/10.20546/ijcmas.2019.803.224>.
- Kesamsetty, V. R., Singampalli, R., BabuTadiboyina, A., Narasipuram, V. K. P., Prasad, K. V., Hanumanthrayappa, M., et al. 2022. Role of carbon materials in the removal of organic pollutants: an abridged review. *Bioiterface Research in Applied Chemistry*, 12(2), 1974-1997. <https://doi.org/10.33263/BRIAC122.19741997>.
- Kitamura, H., Sekido, M., Takeuchi, H. & Ohno, M. 2011. The method for surface functionalization of single-walled carbon nanotubes with fuming nitric acid, carbon. *Carbon*, 49, 3851-3856. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.05.020>.
- Kumari, P., Alam, M. & Siddiqi, W. A. 2019. Usage of nanoparticles as adsorbents for wastewater treatment: an emerging trend. *Sustainable Materials and Technologies*, 22, e00128. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00128>.
- Li, M., Jia, X., Wang, L., Gao, G., Feng, X. & Li, C. 2022. Research on modified carbon nanotubes in wastewater treatment. *Catalysts*, 12, 1103. <https://doi.org/10.3390/catal12101103>.
- Li, S., Zhang, Y., Cheng, C., Wei, H., Du, S. & Yan, J. 2021. Surface-treated carbon nanotubes in cement composites: dispersion, mechanical properties and microstructure. *Construction and Building Materials*, 310, 125262. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125262>.
- Lu, C. & Su, F. 2007. Adsorption of natural organic matter by carbon nanotubes. *Separation and Purification Technology*, 58, 113-121. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.07.036>.
- Nadafi, K., Mesdaghinia, A., Nabizadeh, R., Younesian, M. & Rad, M. J. 2011. The combination and optimization study on RB29 dye removal from water by peroxy acid and singlewall carbon nanotubes. *Desalination and Water Treatment*, 27, 237-242. <https://doi.org/10.10504/dwt.2011.1980>.
- Naghizadeh, A., Nasserli, S., Rashudi, A. M., Rezaei Kalantari, R., Nabizadeh, R. & Mahvi, A. H. 2013. Adsorption kinetic and thermodynamics of hydrophobic natural organic matter (NOM) removal from aqueous solution by multi-wall carbon nanotubes. *Water Science and Technology: Water Supply*, 13, 273-285. <https://doi.org/10.2166/WS.2013.018>.
- Özkara, A., Akyıl, D. & Konuk, M. 2016. Pesticides, environmental pollution and health. In: Marcelo, L. L. & Soloneski, S., ed. *Environmental Health Risk-Hazardous Factors to Living Species*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/63094>.
- Saleh, N. B., Pfefferle, L. D. & Elimelech, M. 2008. Aggregation kinetics of multiwalled carbon nanotubes in aquatic systems: measurements and environmental implications. *Environmental Science and Technology*, 42, 7963-7969. <https://doi.org/10.1021/es801251c>



- Shinde, S. G., Patil, M. P., Kim, G. D. & Shrivastava, V. S. 2020. Ni, C, N, S multi-doped ZrO₂ decorated on multiwalled carbon nanotubes for effective solar induced degradation of anionic dye. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8, 103769. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103769>.
- Sillanpää, M. 2015. General Introduction. In: Sillanpää, M. ed. *Natural Organic Matter in Water*. Butterworth-Heinemann, 15.
- Terziev, V. & Petkova-Georgieva, S. 2019. Human health problems and classification of the most toxic pesticides. *International E-Journal of Advances in Social Sciences*, 7, 1349-1356. <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.3513837>.
- Upadhyayula, V. K., Deng, S., Mitchell, M. C. & Smith, G. B. 2009. Application of carbon nanotube technology for removal of contaminants in drinking water: a review. *Science of The Total Environment*, 408, 1-13. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.09.027>.



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

