

Journal of Water and Wastewater, Vol. 33, No. 4, pp: 51-70

Application of Modified Multi-Walled Carbon Nanotubes in Removal of Zinc and Nickel from Effluent (Case Study: Effluent of Tarom Industrial Town of Zanjan)

H. Heydari¹, A. Rahnavard², F. Gholamreza Fahimi³, K. Saeb⁴

1. PhD. Student of Environment Science and Engineering, Dept. of Environmental Science and Engineering, Tonekabon Branch, Islamic Azad University, Tonekabon, Iran
2. Assist. Prof., Dept. of Environmental Science and Engineering, Tonekabon Branch, Islamic Azad University, Tonekabon, Iran
(Corresponding Author) rahnavard_aptin@gmail.com
3. Assist. Prof., Dept. of Environmental Science and Engineering, Tonekabon Branch, Islamic Azad University, Tonekabon, Iran
4. Assoc. Prof., Dept. of Environmental Science and Engineering, Tonekabon Branch, Islamic Azad University, Tonekabon, Iran

(Received March 15, 2022 Accepted June 19, 2022)

To cite this article:

Heydari, H., Rahnavard, A., Gholamreza Fahimi, F., Saeb, K. 2022. "Application of modified multi-walled carbon nanotubes in removal of zinc and nickel from effluent (case study: effluent of Tarom industrial town of Zanjan)" Journal of Water and Wastewater, 33(4), 51-70. Doi:10.22093/wwj.2022.334284.3245. (In Persian)

Abstract

Wastewaters containing heavy metals produced by industries has detrimental effects on the environment. One of the effective methods for removal of heavy metals is the use of adsorption method by nanoparticles. The aim of this study was to remove zinc and nickel elements from effluents of Tarom industrial Town of Zanjan using modified multi-walled carbon nanotubes. In this descriptive-analytical study, effect of effective parameters such as contact time, adsorbent content, pH, temperature and concentration of metal ions on the removal efficiency of metals from Ni(II) and Zn(II) from wastewater and isotherm, kinetics and thermodynamic models of adsorption process was investigated. SEM and FTIR spectrums were taken to prove nanotubes and to determine adsorbent factor groups before and after preparation, respectively. The results of study showed that the absorption of Zn and Ni metals is highly dependent on pH. Study results showed that by increasing the pH of effluent up to the range of 8, and 7 for Ni(II) and Zn(II) metals, respectively, the removal percentage of metal ions increased and then decreased. By increasing in the adsorbent amount and contact time, the removal percentage of metal ions increased and by increasing the reaction temperature and concentration of metal ions in the effluent, the removal percentage of metal ions decreased. So that, the highest removal percentage of Ni(II) and Zn(II) ions was obtained in adsorbent value of 2 mg/L, contact time of



120 min, concentration of 100 mg/L and temperature of 15 °C. The results also showed that the adsorption of Ni(II) and Zn(II) metals from effluent follows Langmir isotherm absorption model and the adsorption kinetics is adapted to the second-order pseudo-reaction ($R^2 > 0.98$), this mechanism is controlled by adsorption. Also, based on the obtained results, with increasing temperature, the free energy of Gibbs system standard decreased, which indicates the adsorption process is done spontaneously. The maximum adsorption capacity of nickel and zinc metals was 43 and 54 mg/g, respectively. According to the results, it is concluded that modified multi-walled carbon nanotubes have good ability to remove nickel and zinc from effluents and can be used in wastewater treatment containing heavy metals.

Keywords: Carbon Nanotubes, Heavy Metals, Adsorption, Wastewater, Purification.

مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۳، شماره ۴، صفحه: ۷۰-۵۱
 کاربرد نانولوله‌های کربنی چند دیواره اصلاح شده
 در حذف فلزات روی و نیکل از پساب
 (مطالعه موردی: پساب شهرک صنعتی طارم زنجان)

حمید حیدری^۱، آبتین راه‌نورد^۲، فرید غلامرضا فهیمی^۳، کیوان صائب^۴

۱- دانشجوی دکترای تخصصی علوم و مهندسی محیط‌زیست،
 گروه مهندسی محیط‌زیست، واحد تنکابن، دانشگاه آزاد اسلامی، تنکابن، ایران
 ۲- استادیار، گروه مهندسی محیط‌زیست، واحد تنکابن، دانشگاه آزاد اسلامی، تنکابن، ایران
 (نویسنده مسئول) rahnavard_aptin@gmail.com
 ۳- استادیار، گروه مهندسی محیط‌زیست، واحد تنکابن، دانشگاه آزاد اسلامی، تنکابن، ایران
 ۴- دانشیار، گروه مهندسی محیط‌زیست، واحد تنکابن، دانشگاه آزاد اسلامی، تنکابن، ایران

(دریافت ۱۴۰۰/۱۲/۲۴ پذیرش ۱۴۰۱/۳/۲۹)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

حیدری، ح.، راه‌نورد، آ.، فهیمی، ف.غ.، صائب، ک.، ۱۴۰۱، کاربرد نانولوله‌های کربنی چند دیواره اصلاح شده در حذف فلزات روی و نیکل از پساب (مطالعه موردی: پساب شهرک صنعتی طارم زنجان)
 مجله آب و فاضلاب، ۳۳(۴)، ۷۰-۵۱. Doi:10.22093/wwj.2022.334284.3245

چکیده

فاضلاب‌های حاوی فلزات سنگین تولید شده توسط صنایع، اثرات مخربی بر محیط‌زیست دارند. بنابراین حذف آنها از پساب‌ها، اهمیت زیادی دارد. یکی از روش‌های مؤثر به منظور حذف فلزات سنگین، استفاده از روش جذب سطحی توسط نانوذرات است. این پژوهش با هدف حذف عناصر روی و نیکل از پساب شهرک صنعتی طارم زنجان با استفاده از نانولوله‌های کربنی چند دیواره اصلاح شده، انجام شد. در این پژوهش توصیفی-تحلیلی، اثر پارامترهای مؤثر شامل: زمان تماس، مقدار جاذب، pH، دما و غلظت یون‌های فلزی بر کارایی حذف فلزات Ni(II) و Zn(II) از فاضلاب و مدل‌های ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک فرایند جذب بررسی شد. به منظور اثبات نانولوله بودن و تعیین گروه‌های عاملی جاذب قبل و بعد از آماده‌سازی به ترتیب طیف SEM و FTIR گرفته شد. نتایج نشان داد جذب فلزات روی و نیکل به شدت به میزان pH وابسته است، به طوری که با افزایش pH پساب تا محدوده ۸ و ۷ به ترتیب برای فلزات Ni(II) و Zn(II)، درصد حذف یون‌های فلزی افزایش و سپس کاهش پیدا کرد. با افزایش مقدار جاذب و زمان تماس، درصد حذف یون‌های فلزی زیاد شد و با افزایش دمای واکنش و غلظت یون‌های فلزی موجود در پساب، درصد حذف یون‌های فلزی کاهش پیدا کرد. به طوری که بیشترین درصد حذف یون‌های Ni(II) و Zn(II) در مقدار جاذب ۲ میلی‌گرم در لیتر، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر و دمای ۱۵ درجه سلسیوس به دست آمد. همچنین نتایج نشان داد که جذب فلزات Ni(II) و Zn(II) از پساب از مدل جذب ایزوترم لانگمیر تبعیت می‌کنند و سینتیک جذب بر واکنش شبه مرتبه دوم ($R^2 > 0.98$) منطبق است که این سازوکار به وسیله جذب سطحی کنترل شده است. همچنین با توجه به نتایج حاصل، با افزایش دما، انرژی آزاد استاندارد گیبس سیستم کاهش یافت که بیانگر آن است که فرایند جذب به صورت خودبه‌خودی انجام می‌شود. حداکثر ظرفیت جذب فلزات نیکل و روی به ترتیب ۴۳ و ۵۴ mg/g تعیین شد. با توجه به نتایج به دست آمده، نانولوله‌های کربنی چند دیواره اصلاح شده، کارایی خوبی در حذف فلزات نیکل و روی از پساب دارد و می‌توان از آنها در تصفیه فاضلاب‌های حاوی فلزات سنگین استفاده کرد.

واژه‌های کلیدی: نانولوله‌های کربنی، فلزات سنگین، جذب سطحی، فاضلاب، تصفیه



۱- مقدمه

امروزه بحث‌های محیط‌زیستی به‌عنوان یکی از موضوعات اساسی مطرح در هر کشور به حساب می‌آیند. در میان مشکلات محیطی، آلودگی آب ناشی از فلزات سنگین یک مشکل محیطی جدی است. فاضلاب‌های صنعتی حاوی فلزات سنگین، بخشی از آلودگی‌های خطرناک هستند که در فرایند تولید بسیاری از صنایع وجود دارند (Stafiej and Pырzyska, 2007). فلزات سنگین یکی از آلاینده‌های پایدار هستند که در طبیعت تجزیه نمی‌شوند و می‌توانند همراه پساب یا فاضلاب صنایع مختلف به محیط‌زیست وارد شوند (Behbudi and Sayeshte, 2020). کبالت (Co)، مس (Cu)، کروم (Cr)، آهن (Fe)، منگنز (Mn)، مولیبدن (Mo)، نیکل (Ni)، سلنیوم (Se) و روی (Zn) از جمله فلزات سنگین می‌باشند که برای عملکرد طبیعی بدن مورد نیاز هستند (Bhattacharya et al., 2016). اما ورود بیش از حد مجاز فلزات سنگین به بدن، مسمویت ایجاد خواهد کرد (Sankhla et al., 2016).

محیط‌زیست از طریق فعالیت‌های انسانی مانند استخراج معادن، تولید شمش فلزاتی مانند سرب، روی، مس و کادمیم، تولید سوخت و انرژی، استفاده از سموم کشاورزی، صنایع باتری‌سازی و رنگ‌سازی به فلزات سنگین آلوده می‌شوند (Shayesteh et al., 2018). این فلزات می‌توانند از طریق آب، هوا و خاک به‌طور مستقیم (نوشیدن آب و استنشاق هوای آلوده به فلز سنگین) و یا غیرمستقیم (خوردن محصولات، میوه‌ها و گوشت حیوانات آلوده به فلز سنگین) وارد بدن انسان شوند. این فلزات به علت عدم دفع و تجزیه، در بدن انباشته شده و مشکلات زیادی در بدن ایجاد می‌کنند (Tadesse et al., 2018). تماس با فلزات سنگین می‌تواند سبب مشکلات پوستی، گوارشی، تنفسی، کلیوی، کبدی و سرطان شود (Jan et al., 2015). فلزات سنگین مانند کروم، آرسنیک، کادمیم، جیوه و سرب قابلیت بیشتری برای آسیب رساندن به سلامتی دارند (Matta and Gjyli, 2016).

فلز روی در حالت مازاد بر احتیاج باعث افزایش سلول‌های پیشرو مغز استخوان و کاهش تکثیر لنفوسیت‌های B و همچنین کاهش پاسخ آنتی‌بادی‌های سلول‌های T می‌شود (Sobhanardakani et al., 2013).

فلز نیکل نیز در حالت مازاد بر احتیاج منجر به آسیب به کبد، مشکلات قلبی-عروقی، آسیب به سیستم عصبی، مشکلات تنفسی

و سرطان ریه می‌شود (Sobhanardakani, 2018). بنابراین با توجه به مشکلات ایجاد شده توسط فلزات سنگین، حذف آنها از پساب‌های صنعتی، اهمیت زیادی دارد و به این منظور روش‌های گوناگونی برای تصفیه پساب‌های حاوی فلزات سنگین به کار می‌رود. روش‌های حذف فلزات سنگین عبارت‌اند از: رسوب، جذب سطحی، تبادل یونی، الکترودیالیز و فرایندهای غشایی (Salehi et al., 2019).

یکی از روش‌های استفاده شده برای حذف فلزات سنگین، روش رسوب دادن است. البته از معایب این روش می‌توان به گران بودن آن و همچنین تولید مقدار زیادی رسوب اشاره کرد که خود این رسوب‌ها باید با روش‌های دیگر، جداسازی شوند (Ahluwalia and Goyal, 2007). بنابراین پیدا کردن روش‌های دیگری که هم با محیط‌زیست سازگارتر بوده و هم کارآمد و اقتصادی باشند، اهمیت زیادی دارد. روش‌هایی مانند صافی غشایی، جذب سطحی و تبادل یونی از جمله موضوعات مورد علاقه در بین پژوهشگران است (Barakat, 2011, Salehi et al., 2013). جذب سطحی روشی است که عملیاتی ساده، ارزان و کارآمد دارد.

جذب سطحی فرایندی با پیش زمینه علمی و تجربی بسیار غنی و از نظر عملیاتی بسیار انعطاف‌پذیر در بهره‌برداری و طراحی است. در فرایند جذب سطحی، جاذب‌ها را می‌توان با استفاده از سازوکارهای ساده انتقال حرارتی (گرماگیری) یا احیاناً شست‌وشوی شیمیایی، احیا (فروشویی) کرد و دوباره از آنها استفاده کرد (Zhao et al., 2011).

نانولوله‌های کربنی از صفحات گرافیتی استوانه‌ای شکل تشکیل شده است که می‌توانند به‌صورت تک‌دیواره یا چند دیواره‌ای لوله‌ای شکل باشند. به کارگیری نانولوله‌های کربنی به دلیل خواص استثنایی مانند سطح ویژه زیاد، ضد رسوب بودن، داشتن گروه‌های عاملی تقویتی، تمایل به جذب زیاد یون‌های فلزی و زیست‌سازگاری در جداسازی یون‌های فلزات سنگین بسیار مناسب هستند (Salehi et al., 2012). با اینکه از تولید و گسترش نانولوله‌های کربنی زمان زیادی نمی‌گذرد اما با این حال از پرکاربردترین ساختارهای کربنی هستند. ساختار نانولوله‌ها شبیه استوانه توخالی با انتهای باز یا بسته است.

جاذب‌های معمولی به دلیل ابعاد نسبتاً بزرگ، مقاومت زیادی



افزایش کارایی جاذب‌ها بر روی آنها اعمال می‌شود. این عملیات بیشتر شامل در تماس قرار دادن این جاذب‌ها با محلول‌های اسیدی، بازی و بعضی ترکیبات آلی است. این مواد، ترکیبات آلی محلول را از جاذب‌ها خارج کرده، رنگ را حذف می‌کند و منجر به افزایش ظرفیت جذب جاذب می‌شود (Ngah and Hanafiah, 2008).

بنابراین در این پژوهش، از گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار به منظور افزایش کارایی نانولوله‌های کربنی چند دیواره به منظور حذف فلزات روی و نیکل از پساب شهرک صنعتی طارم زنجان استفاده شد.

۲- مواد و روش‌ها

این پژوهش، از نوع توصیفی-تحلیلی بود که در سال ۱۳۹۹ به منظور حذف فلزات سنگین روی و نیکل با استفاده از جاذب نانولوله‌های کربنی اصلاح شده از خروجی پساب تصفیه‌خانه شهرک صنعتی طارم انجام شد. نمونه برداری به صورت مرکب انجام شد، به این صورت که هر نیم ساعت یک لیتر فاضلاب برداشته، سپس نمونه‌ها با یکدیگر مخلوط شد (Rice et al., 2012). شکل ۱ موقعیت جغرافیایی محل نمونه برداری را نشان می‌دهد. پارامترهای فیزیکی-شیمیایی پساب با استفاده از روش استاندارد متد، سنجش شد (Rice et al., 2012).

در برابر انتقال جرم ایجاد می‌کنند که همین امر باعث کاهش عملکرد جذب می‌شود. استفاده از نانوجاذب‌ها می‌تواند بر این محدودیت غلبه کند. پژوهش‌های زیادی در خصوص حذف آلاینده‌ها به وسیله جاذب‌هایی در ابعاد نانو انجام شده است (Habuda-Stanić and Nujčić, 2015).

پژوهشگران توانایی نانولوله‌های کربنی در حذف فلزات سنگین مانند سرب، نیکل، کروم، کادمیوم، جیوه و آرسنیک از محیط‌های آبی را بررسی کردند. زاولی و همکاران در پژوهشی به این نتیجه دست یافتند که جاذب نانولوله کربنی تک‌جداره اصلاح شده با عامل ال-سیستئین، کارایی خوبی در حذف فلز جیوه از محیط‌های آبی دارد (Zazouli et al., 2014).

عباس و همکاران در پژوهشی به این نتیجه رسیدند که جاذب نانولوله‌های کربنی، توانایی زیادی در حذف فلزات سرب، کادمیم، آرسنیک، کروم، روی، مس و نیکل از محلول آبی دارد (Abbas et al., 2016).

ابعاد بسیار ریز، سطح ویژه بسیار زیاد، پایداری شیمیایی و مقاومت مکانیکی زیاد و توانایی جذب بسیار خوب، از جمله دلایلی هستند که باعث جلب توجه پژوهشگران برای حذف یون‌های فلزی شده است (Mubarak et al., 2016).

در برخی موارد یک سری عملیات پیش تصفیه برای اصلاح و

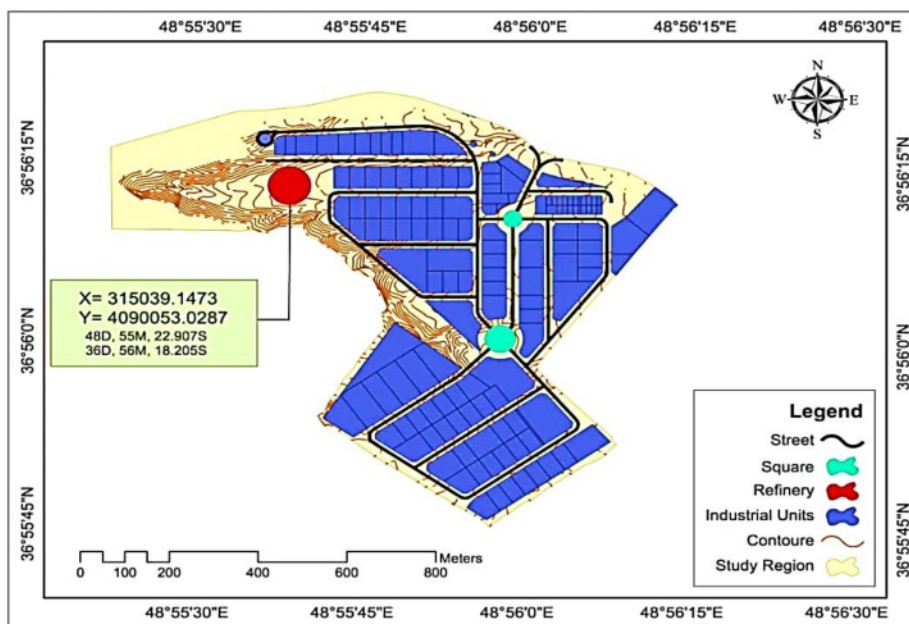


Fig. 1. Geographic location of sampling location

شکل ۱- موقعیت جغرافیایی محل نمونه برداری



ماده جاذب است. ایزوترم جذب چگونگی فعل و انفعال بین جاذب و جسم جذب‌شونده را تشریح می‌کند. در این مرحله از محلول‌هایی با غلظت ۱۰۰، ۲۰۰، ۴۰۰، ۶۰۰ و ۸۰۰ mg/L یون فلزی استفاده شد. برای پی بردن به مدل جذب از ایزوترم‌های لانگمیر (Mu'azu, Dehghani et al., فروندلیچ et al., 2020, Zubair et al., 2017) (Şeker et al., 2015, Rao and Rehman, 2010) و تمکین (2008) استفاده شد. معادله خطی برای ایزوترم‌های لانگمیر معادله ۳، فروندلیچ معادله ۴ و تمکین معادله ۵ است

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{b \times q_{max}} \quad (3)$$

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (5)$$

که در آنها

q_e مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب بر حسب C_e ، mg/L غلظت ماده جذب‌شده در محلول پس از رسیدن به تعادل بر حسب q_{max} ، mg/L حداکثر غلظت جذب‌شونده، b ثابت لانگمیر نامیده می‌شود. n و K_f ثابت‌های ایزوترم فروندلیچ هستند. n در ایزوترم فروندلیچ را شدت جذب گویند. اگر مقدار $n/1$ برابر صفر باشد فرایند برگشت‌ناپذیر، اگر بین صفر تا ۱ باشد، مطلوب و اگر بزرگتر از ۱ باشد، نامطلوب است. B_T ثابت ایزوترم تمکین بر حسب kJ/mol و k_T ثابت پیوندی است. با استفاده از منحنی q_e بر حسب $\ln C_e$ می‌توان ثابت‌های ایزوترم B_T و k_T را به ترتیب از شیب و عرض از مبدا منحنی تعیین کرد. مقایسه ضریب تعیین به دست آمده از رسم منحنی‌های هر یک از ایزوترم‌ها، می‌تواند به عنوان معیار مناسبی برای تطبیق داده‌های تجربی و ایزوترم‌های بیان شده باشد. یکی از مهم‌ترین عوامل برای طراحی سیستم جذب، پیش‌بینی سرعت فرایند جذب است که توسط سینتیک سیستم کنترل می‌شود. سینتیک جذب به خواص فیزیکی و شیمیایی ماده جاذب بستگی دارد که سازوکار جذب را تحت کنترل قرار می‌دهد. به منظور بررسی مکانیزم جذب، ثابت‌های جذب را می‌توان با استفاده از معادله لاگرگرن، مکانیزم مرتبه شبه‌اول (Lagergren, 1898) و

برای اصلاح کردن نانولوله‌های کربنی چند جداره به منظور پراکندگی بهتر در محلول و پلیمرها از گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار استفاده شد. برای این منظور پس از شستشوی نانولوله‌های کربنی با اسید نیتریک ۱۰ درصد و آب ۲ بار تقطیر، نانولوله‌ها در محلولی حاوی ۶۵ درصد اسید نیتریک، در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس به مدت ۴۸ ساعت اکسید شدند. نانولوله‌های اکسید شده چندین بار توسط آب ۲ بار تقطیر و با استفاده از پمپ خلأ به میزانی شستشو داده شد که pH آنها با pH آب ۲ بار تقطیر استفاده شده برای شستشو برابر شود. سپس نانولوله‌ها در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت در آون خشک شدند (Vuković et al., 2010).

الگوهای پراش اشعه ایکس^۱ با استفاده از XRD Rigaku Ultima IV ساخت کشور ژاپن آنالیز شد. برای اثبات نانولوله بودن جاذب قبل و بعد از آماده‌سازی تصویر میکروسکوپ الکترونی^۲ مدل EM-3200 گرفته شد. همچنین به منظور اثبات و تعیین گروه‌های عاملی جاذب، قبل و بعد از آماده‌سازی و اصلاح ساختار طیف اسپکتروفتومتری مادون قرمز^۳ با دستگاه از FTIR spectrometer مدل Perkin Elmer گرفته شد. تمامی آزمایش‌ها در محیط آزمایشگاه در دمای ۲۵ درجه سلسیوس انجام شد. غلظت فلزات سنگین با استفاده از دستگاه ICP مدل ES-710 سنجش شد. مقدار یون‌های فلزی جذب شده در زمان تعادل q_e (mg/g) و درصد جذب یون‌های فلزی به ترتیب با استفاده از معادلات ۱ و ۲ محاسبه شد (Kumar, 2019)

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

$$\% \text{Removal} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

که در آن

C_f و C_i به ترتیب غلظت‌های اولیه و نهایی یون فلزی V ، (mg/L) حجم محلول (L)، M جرم جاذب (g)، q_e مقدار یون جذب شده در زمان تعادل (mg/L) است. عوامل بررسی شده در این پژوهش pH، زمان تماس، دمای واکنش، غلظت فلزات و مقدار

¹ X-Ray Powder Diffraction (XRD)

² Scanning Electron Microscope (SEM)

³ Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR)



که در آن

V حجم محلول بر اساس میلی‌لیتر و m جرم ماده جاذب بر اساس گرم است. بنابراین با تغییر دما و اندازه‌گیری و محاسبه ثابت تعادل می‌توان تغییرات انرژی آزاد استاندارد را با تغییرات دما به دست آورد. از طرف دیگر با رسم نمودار خطی تغییرات انرژی آزاد استاندارد با دما به کمک معادله ۱۰ می‌توان تغییرات آنتروپی استاندارد جذب و تغییرات آنتالپی استاندارد جذب را حساب کرد

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (10)$$

با توجه به معادله ۱۰، با رسم نمودار خطی تغییرات انرژی آزاد استاندارد گیبس فرایند جذب با دما، با استفاده از شیب خط، تغییرات آنتروپی و عرض از مبدا، تغییرات آنتالپی فرایند جذب محاسبه می‌شود (Mobasherpour et al., 2011).

۳- نتایج و بحث

نتایج سنجش پارامترهای فیزیکی- شیمیایی در پساب در جدول ۱ ارائه شده است. طیف XRD نانولوله‌های کربنی چند دیواره اصلاح شده قبل و بعد از فرایند جذب فلزات نیکل و روی در شکل ۲ نشان داده شده است.

بر اساس این شکل، یک مشخصه نقطه حل شده در زاویه 2θ از $24/6$ درجه نشان‌دهنده وجود گروه‌های تابعی اکسیژن‌دار در نانولوله‌های کربنی چند دیواره اصلاح شده و پیک‌های $30/7$ ، $34/8$ ، $37/6$ و 55 درجه مربوط به جذب فلز روی و پیک‌های $35/7$ و $39/8$ درجه مربوط به جذب فلز نیکل توسط نانولوله‌های کربنی چند دیواره اصلاح شده است.

تصاویر SEM نانولوله کربنی چند دیواره اصلاح شده قبل و بعد از عمل جذب فلزات در شکل ۳ آمده است. در شکل ۳-a، نانوفیبرهای یکنواخت در نانولوله‌های کربنی چند دیواره اصلاح شده با متوسط طول ۱۹ تا ۳۹ nm قابل مشاهده است.

در شکل‌های ۳-b و ۳-c تغییرات محسوسی در مورفولوژی جاذب نانولوله‌های کربنی چند دیواره اصلاح شده قبل و بعد از عمل جذب قابل مشاهده بود که نشان از جذب فلزات نیکل و روی بر سطح نانولوله‌های کربنی است.

معادله هو، مک‌کایزوم مرتبه شبه‌دوم (Ho and McKay, 1999) محاسبه کرد. فرم خطی معادله مرتبه اول در معادله ۶ ارائه شده است

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (6)$$

که در آن

q_e مقدار ماده جذب شده در لحظه تعادل (mg/g)، q_t مقدار ماده جذب شده در زمان t (mg/g) و K_1 ثابت سرعت تعادل جذب مرتبه اول (min^{-1}) است. اگر نمودار $\log(q_e - q_t)$ بر حسب t برای شرایط آزمایشگاهی موردنظر رسم شود، خط مستقیمی به دست می‌آید که می‌توان ثابت سرعت K_1 و ضریب تعیین R^2 را از این نمودار محاسبه کرد (Lagergren, 1898). همچنین فرم خطی معادله شبه‌مرتبه دوم به صورت معادله ۷ است

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (7)$$

که در آن

q_e مقدار ماده جذب شده در لحظه تعادل (mg/g) و K_2 ثابت سرعت تعادل جذب شبه‌مرتبه دوم (g/mg.min) است. با رسم نمودار t/q_t بر حسب t ثابت سرعت K_2 و ضریب تعیین R^2 به دست می‌آید (Ho and McKay, 1999).

عامل‌های ترمودینامیکی مانند انرژی آزاد گیبس، تغییرات آنتالپی و آنتروپی را می‌توان با استفاده از تغییرات ثابت تعادل با دما در حالت تعادلی بررسی و محاسبه کرد. تغییرات انرژی آزاد گیبس واکنش جذب به وسیله معادله ۸ محاسبه می‌شود

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (8)$$

که در آن

ΔG^0 تغییرات انرژی آزاد استاندارد با واحد ژول، R ثابت عمومی گازها با مقدار $8/314$ ژول بر مول درجه سلسیوس و T دمای مطلق بر اساس درجه سلسیوس است. ثابت تعادل نیز با استفاده از معادله ۹ محاسبه می‌شود

$$K_d = \frac{\text{مقدار فلز سنگین جذب شده بر ماده جاذب}}{\text{مقدار فلز سنگین باقیمانده در محلول}} \times \frac{V}{m} \quad (9)$$



جدول ۱- متوسط غلظت پارامترهای فیزیکوشیمیایی پساب

Table 1. Average concentration of physical-chemical parameters of effluent

Parameter	Mean	Unit	Method of analysis
pH	7.5	-	St.M.pH.Value-B
TDS	2196	mg/L	St.M.2540-C
TSS	326	mg/L	St.M.2540-D
COD	320	mg/L	St.M.5220-D
BOD ₅	250	mg/L	St.M.5210-B
Turbidity	120	NTU	St.M.2130
T	25	°C	St.M.2550
Ni	3.27	mg/L	St.M.3030-A
Zn	4.13	mg/L	St.M.3030-A
Pb	0.25	mg/L	St.M.3030-A
As	0.14	mg/L	St.M.3030-A

طیف FTIR نانولوله‌های کربنی چند دیواره اصلاح شده قبل و بعد از جذب فلزات روی و نیکل در شکل ۴ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود با جذب فلزات روی و نیکل بر سطح نانولوله‌های کربنی، شکل طیف FTIR تغییر پیدا کرد.

پیوند O-H در پیک‌های 3414 cm^{-1} و 1620 cm^{-1} طیف جذب نیکل و پیک‌های 3475 cm^{-1} و 1639 cm^{-1} در طیف جذب روی قرار گرفته‌اند. پیوند C-H در پیک 1384 cm^{-1} طیف جذب نیکل و پیک 1388 cm^{-1} طیف جذب روی قرار گرفته‌اند. ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن پیوند Ni-O در پیک‌های 474 cm^{-1} و 613 cm^{-1} و ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن پیوند Zn-O در پیک 555 cm^{-1} قرار گرفته‌اند.

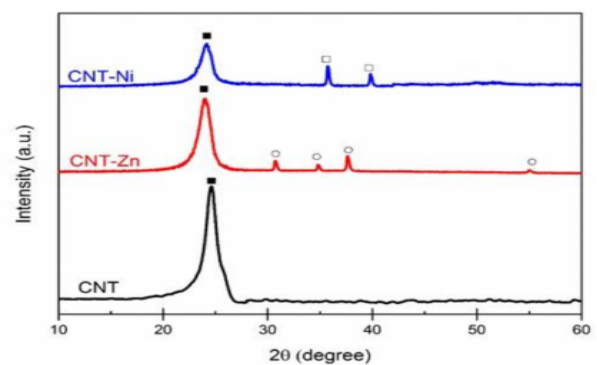


Fig. 2. The XRD spectrum of several modified carbon nanotubes before and after the absorption process of nickel and zinc metals

شکل ۲- طیف XRD نانولوله‌های کربنی چند دیواره اصلاح شده قبل و بعد از فرایند جذب فلزات نیکل و روی

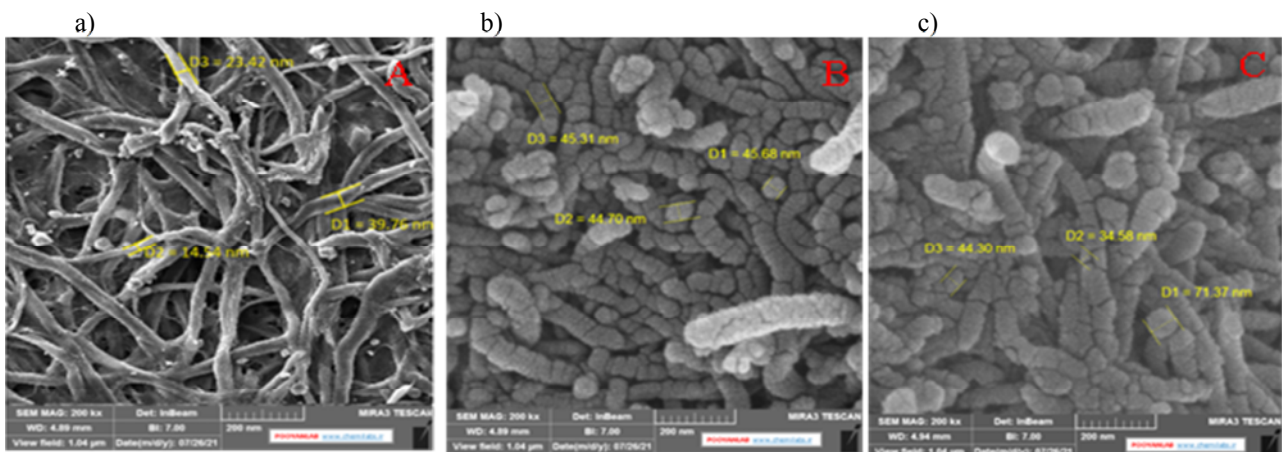


Fig. 3. a) SEM image of modified multi-walled carbon nanotubes before adsorption, b) after adsorption of nickel and c) after zinc metal adsorption

شکل ۳- (a) تصویر SEM نانولوله‌های کربنی چند دیواره اصلاح شده قبل از عمل جذب، (b) بعد از جذب فلز نیکل و (c) بعد از جذب فلز روی



افزایش و سپس با افزایش pH محلول، کاهش می‌یابد (شکل ۵). این موضوع به این دلیل است که بار سطحی نانوذرات در pH بیشتر منفی‌تر می‌شود و یون‌های Ni(II) و Zn(II) بار سطحی مثبتی دارند، در نتیجه جاذبه الکترواستاتیکی بین آنها افزایش می‌یابد که این عمل منجر به افزایش کارایی حذف می‌شود (Wang et al., 2021).

نتایج پژوهش یانگ و همکاران نیز بیانگر آن است که کارایی حذف یون Ni(II) توسط نانولوله‌های کربنی با افزایش pH زیاد می‌شود (Yang et al., 2009).

نتایج پژوهش لیو و همکاران بیانگر آن است که با افزایش pH از ۱ به ۸، جذب فلز روی توسط نانولوله‌های کربنی اصلاح شده با هیدروکلریت سدیم افزایش یافته و در محدوده pH معادل ۸ تا ۱۱ ثابت باقی می‌ماند (Lu et al., 2006).

نتایج پژوهش یوکویک و همکاران نیز نشان داد که بهترین میزان جذب برای نانولوله‌های کربنی اصلاح شده با اتیلن دی‌امین در pH برابر ۹ رخ می‌دهد و حداکثر میزان جذب برای نانولوله‌های کربنی چند دیواره اکسید شده در محدوده pH معادل ۶ تا ۱۰ قرار دارد (Vuković et al., 2010) که منطبق با نتایج این پژوهش است.

به منظور بررسی اثر مقدار جاذب بر توانایی حذف Ni(II) و Zn(II) از پساب توسط نانولوله‌های کربنی چند دیواره اصلاح شده، آزمایش‌ها در محدوده ۰/۰۱، ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۵، ۱ و ۲ گرم در لیتر از ماده جاذب انجام شد. شکل ۶ نشان می‌دهد که کارایی حذف فلزات Ni(II) و Zn(II) با افزایش مقدار جاذب، زیاد می‌شود. حداکثر حذف یون‌های Ni(II) و Zn(II) با استفاده از نانولوله‌های کربنی چند دیواره اصلاح شده به ترتیب ۸۳ و ۸۰ درصد به دست آمد. دلیل افزایش کارایی جذب با افزایش مقدار ماده جاذب، می‌تواند زیاد شدن مکان‌های جذب بر سطح جاذب باشد (Balarak

Kumar et al., 2011, et al., 2014)

نتایج پژوهش آگاروال و همکاران بیانگر افزایش کارایی جذب فلز نیکل با افزایش مقدار جاذب نانولوله‌های کربنی چند دیواره اصلاح شده است (Agarwal et al., 2016).

نتایج پژوهش دیگری نشان داد که با افزایش مقدار جاذب، درصد حذف فلزات مس، منگنز و روی توسط نانولوله‌های کربنی چند دیواره اصلاح شده افزایش یافته است (Rodríguez et al., 2020) که با این پژوهش هم‌خوانی دارد.

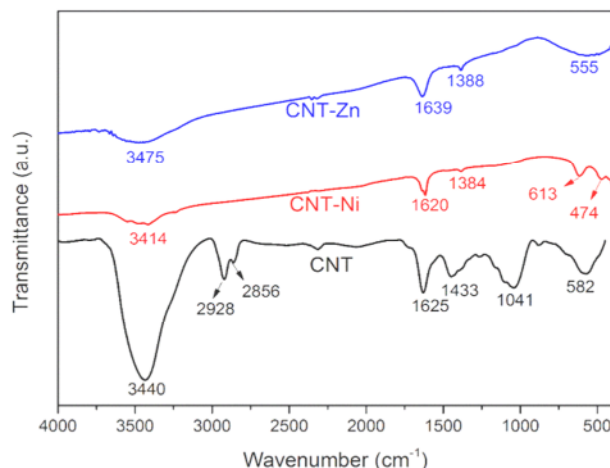


Fig. 4. Infrared spectrum of carbon nanotubes before and after zinc and nickel adsorption

شکل ۴- طیف مادون قرمز نانولوله‌های کربنی قبل و بعد از عمل جذب فلزات روی و نیکل

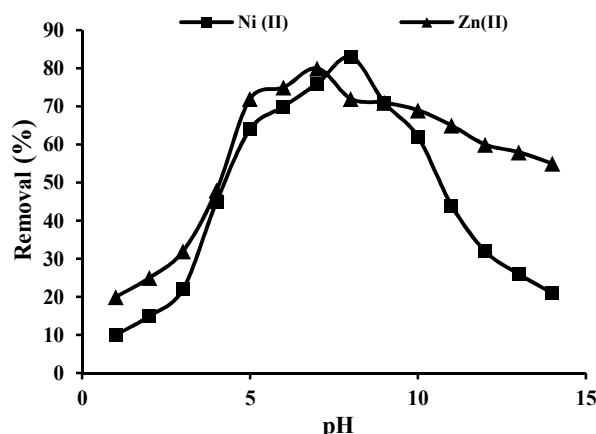


Fig. 5. The effect of pH on the efficiency of the removal of metals Ni(II) and Zn(II) by carbon nanotubes of modified walls under conditions: temperature=25 °C, the initial concentration of nickel and zinc, 3.27 and 4.13 mg/L, respectively, adsorbent amount of 0.1 g/L and contact time 60 minutes

شکل ۵- اثر pH بر کارایی حذف فلزات Ni(II) و Zn(II) توسط

نانولوله‌های کربنی چند دیواره اصلاح شده تحت شرایط: دما برابر ۲۵ °C، غلظت اولیه نیکل و روی به ترتیب ۳/۲۷ و ۴/۱۳ میلی‌گرم در لیتر، مقدار جاذب ۰/۱ گرم در لیتر و زمان تماس ۶۰ دقیقه

به منظور بررسی اثر pH بر توانایی جذب برای حذف Ni(II) و Zn(II) از پساب، آزمایش‌ها در pHهای ۱ تا ۱۴ انجام شد. نتایج نشان داد درصد حذف یون‌های Ni(II) و Zn(II) توسط نانولوله‌های کربنی چند دیواره اصلاح شده به ترتیب تا pH برابر ۸ و pH برابر ۷



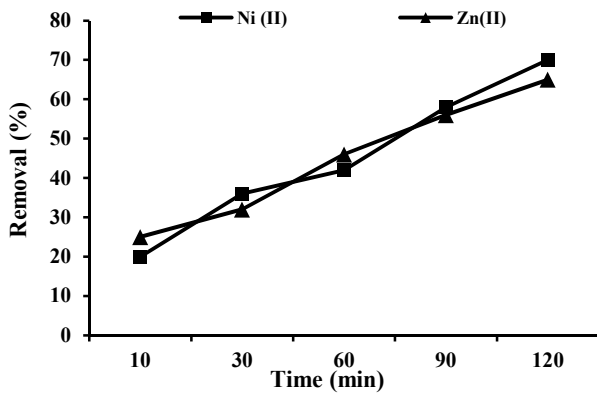


Fig. 7. The effect of contact time on the removal efficiency of Ni(II) and Zn(II) by multi-wall carbon nanotubes under conditions: temperature=25 °C, the initial concentration of nickel and zinc, 3.27 and 4.13 mg/L, respectively, pH equal to 8 and 7, respectively, for Ni(II) and Zn(II) and adsorbent amount of 0.1 g/L

شکل ۷- اثر زمان تماس بر کارایی حذف فلزات Ni(II) و Zn(II) توسط نانولوله‌های کربنی چند دیواره اصلاح شده تحت شرایط: دما برابر 25 °C، غلظت اولیه نیکل و روی به ترتیب ۳/۲۷ و ۴/۱۳ میلی‌گرم در لیتر، pH برابر با ۸ و ۷ به ترتیب برای Ni(II) و Zn(II) و مقدار جاذب ۰/۱ گرم در لیتر

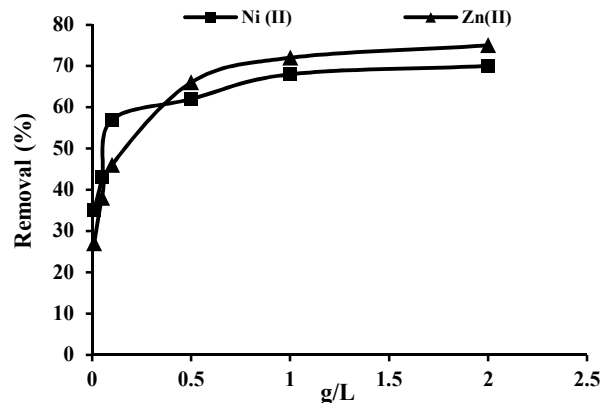


Fig. 6. The effect of adsorbent amount on the efficiency of Ni(II) and Zn(II) metals removal by multi-wall carbon nanotubes under conditions: temperature=25 °C, the initial concentration of nickel and zinc, 3.27 and 4.13 mg/L, respectively, pH equal to 8 and 7, respectively, for Ni(II) and Zn(II) and 60 minutes time

شکل ۶- اثر مقدار جاذب بر کارایی حذف فلزات Ni(II) و Zn(II) توسط نانولوله‌های کربنی چند دیواره اصلاح شده تحت شرایط: دما برابر 25 °C، غلظت اولیه نیکل و روی به ترتیب ۳/۲۷ و ۴/۱۳ میلی‌گرم در لیتر، pH برابر با ۸ و ۷ به ترتیب برای Ni(II) و Zn(II) و زمان تماس ۶۰ دقیقه

به منظور بررسی اثر غلظت یون‌های فلزی بر توانایی جاذب برای حذف Ni(II) و Zn(II) از پساب، آزمایش‌ها در زمان‌های تماس ۱۰ تا ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر بررسی شد. نتایج ارائه شده در شکل ۸ نشان می‌دهد که درصد حذف یون‌های Ni(II) و Zn(II) با استفاده از نانولوله‌های کربنی چند دیواره اصلاح شده با افزایش غلظت فلز در پساب کم می‌شود. کاهش کارایی حذف در غلظت‌های زیاد، به این علت است که جایگاه‌های فعال جاذب که روی سطح جاذب قرار دارند توسط آلاینده اشباع شده‌اند (Ehrampoush et al., 2014). نتایج این بخش از پژوهش نیز با پژوهش (Salim et al., 2012), Gupta and Nayak, 2008 مطابقت داشت.

به منظور بررسی اثر دمای واکنش بر توانایی جاذب برای حذف Ni(II) و Zn(II) از پساب، آزمایش‌ها در دماهای ۱۵ تا ۵۰ درجه سلسیوس بررسی شد. نتایج ارائه شده در شکل ۹ نشان داد که درصد حذف یون‌های Ni(II) و Zn(II) با استفاده از نانولوله‌های کربنی چند دیواره اصلاح شده با افزایش دما کاهش می‌یابد. این بدان معنی است که فرایند جذب، گرمازا و فیزیکی است. کاهش پدیده جذب، احتمالاً به این دلیل است که در دماهای بالاتر،

به منظور بررسی اثر زمان تماس بر توانایی جاذب برای حذف Ni(II) و Zn(II) از پساب، آزمایش‌ها در زمان‌های تماس ۱۰ تا ۱۲۰ دقیقه انجام شد. شکل ۷ نشان می‌دهد با افزایش زمان تماس، درصد حذف نیز زیاد می‌شود، به طوری که حداکثر حذف یون‌های Ni(II) و Zn(II) توسط نانولوله‌های کربنی چند دیواره اصلاح شده در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه به دست آمد. دلیل افزایش حذف فلزات با افزایش زمان تماس را می‌توان ناشی از وجود مکان‌های اولیه خالی بر سطح جاذب و بالا بودن گرادیان غلظت حل‌شونده دانست (Farghali et al., 2017).

عدم حذف و ثابت ماندن جذب فلزات با افزایش زمان تماس بیشتر را می‌توان ناشی از اشباع شدن مکان‌های جاذب توسط فلزات، به دلیل رقابت قوی بین فلزات سنگین دانست (Bankole et al., 2019).

نتایج پژوهش لیسو و همکاران نشان داد که برای تمام آزمایش‌ها، میزان جذب یون نیکل همراه با افزایش زمان تماس به سرعت افزایش می‌یابد و سپس به آرامی به حالت تعادل می‌رسد (Lu et al., 2006) که منطبق با نتایج این پژوهش بود.



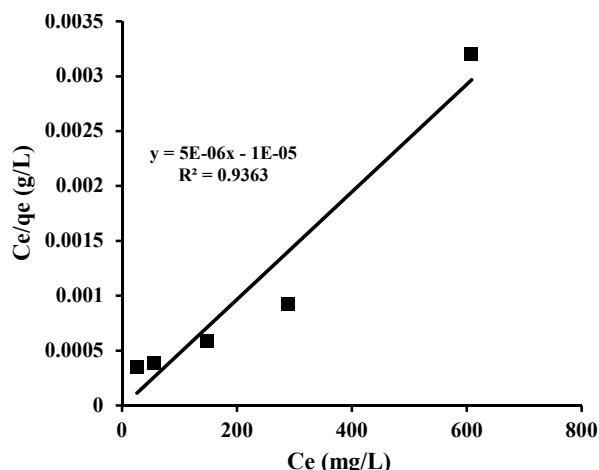


Fig. 10. Langmuir isotherm model to remove Ni(II)
شکل ۱۰- مدل ایزوترم لانگمیر برای حذف Ni(II)

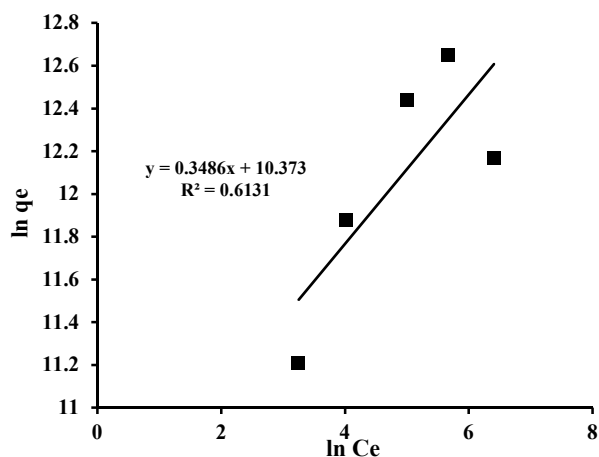


Fig. 11. Freundlich isotherm model to remove Ni(II)
شکل ۱۱- مدل ایزوترم فروندلیچ برای حذف Ni(II)

مولکول‌ها با سرعت بیشتری حرکت می‌کنند و در نتیجه زمان کمتری برای تعامل بین مکان‌های فعال جاذب و مولکول‌های جاذب وجود دارد (Hajizadeh et al., 2014). مدل‌های ایزوترم جذب لانگمیر، فروندلیچ و تمکین در شکل‌های ۱۰ تا ۱۵ آمده است. نتایج نشان داد که R^2 مدل‌های ایزوترم جذب لانگمیر، فروندلیچ برای فلز نیکل به ترتیب ۰/۹۳۶، ۰/۶۱۳ و ۰/۵۱۵ و برای فلز روی به ترتیب ۰/۸۹۳، ۰/۶۵۶ و ۰/۷۴۵ است، بنابراین طبق نتایج به دست آمده، جذب فلزات نیکل و روی توسط جاذب نانولوله‌های کربنی چند دیواره اصلاح شده از مدل جذب لانگمیر تبعیت می‌کند. این مدل بر اساس جذب تک لایه بر روی مکان‌های سطحی همگن

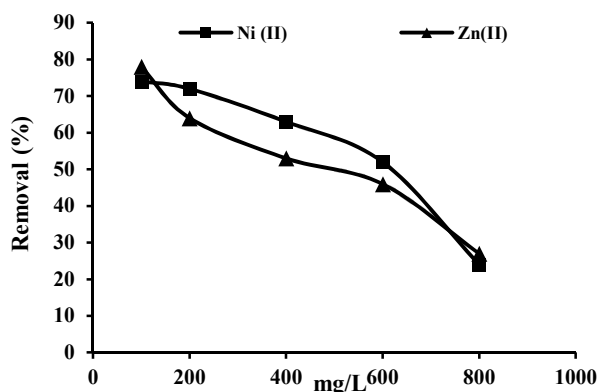


Fig. 8. The effect of metal concentration in the wastewater on the efficiency of removal of Ni(II) and Zn(II) metals by multi-wall carbon nanotubes under time, pH conditions: temperature=25 °C, 60 minutes' equal to 8 and 7, respectively, for Ni(II) and Zn(II) and absorbent amount of 0.1 g/L

شکل ۸- اثر غلظت فلز در پساب بر کارایی حذف فلزات Ni(II) و Zn(II) توسط نانولوله‌های کربنی چند دیواره اصلاح شده تحت شرایط: دما برابر ۲۵ °C، زمان تماس ۶۰ دقیقه، pH برابر ۸ و ۷ به ترتیب برای Ni(II) و Zn(II) و مقدار جاذب ۰/۱ گرم در لیتر

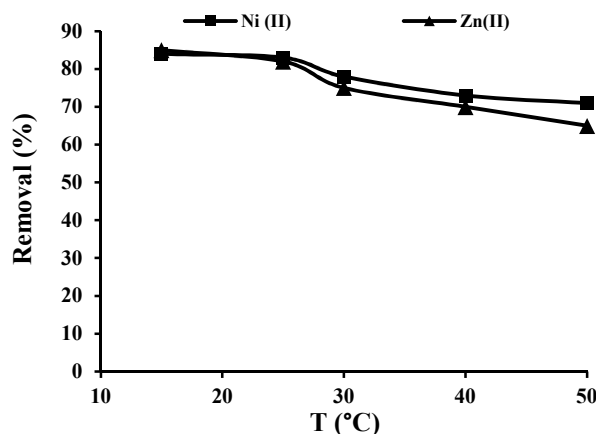


Fig. 9. The effect of reactant temperature on the removal efficiency of Ni(II) and Zn(II) by carbon nanotubes of modified walls under conditions: the initial concentration of nickel and zinc, 3.27 and 4.13 mg/L, respectively, 60 minutes, pH equal to 8 and 7, respectively, for Ni(II) and Zn(II) and absorbent amount of 0.1 g/L

شکل ۹- اثر دمای واکنش بر کارایی حذف فلزات Ni(II) و Zn(II) توسط نانولوله‌های کربنی چند دیواره اصلاح شده تحت شرایط: غلظت اولیه نیکل و روی به ترتیب ۳/۲۷ و ۴/۱۳ میلی گرم در لیتر، زمان تماس ۶۰ دقیقه، pH برابر با ۸ و ۷ به ترتیب برای Ni(II) و Zn(II) و مقدار جاذب ۰/۱ گرم در لیتر



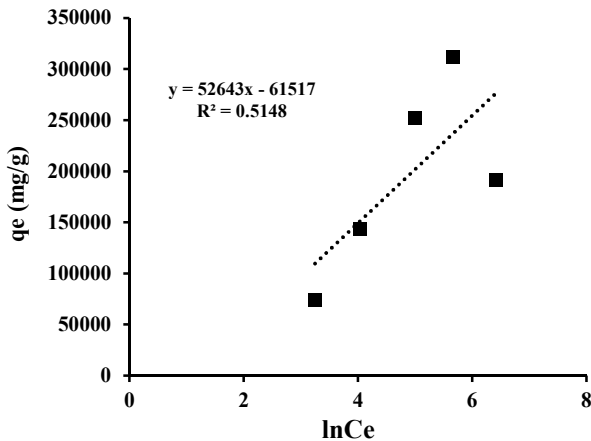


Fig. 12. Tamkin isotherm model to remove Ni(II)
شکل ۱۲- مدل ایزوترم تمکین برای حذف Ni(II)

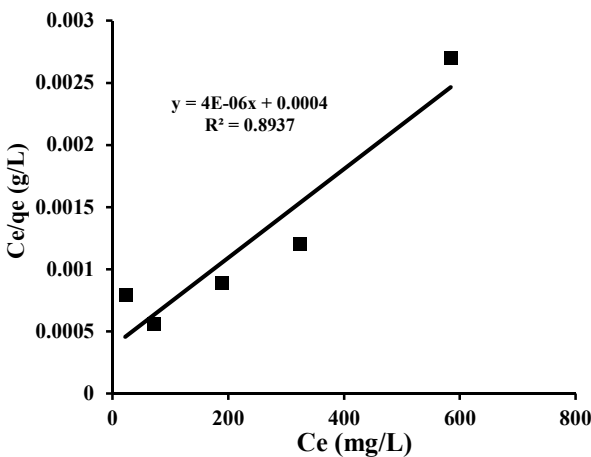


Fig. 13. Langmuir isotherm model to remove Zn(II)
شکل ۱۳- مدل ایزوترم لانگمیر برای حذف Zn(II)

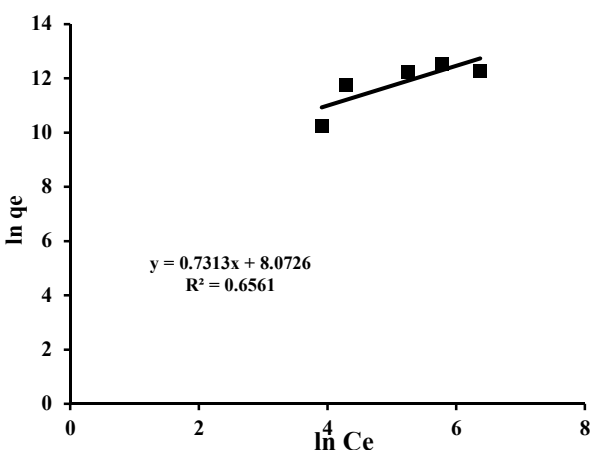


Fig. 14. Freundlich isotherm model to remove Zn(II)
شکل ۱۴- مدل ایزوترم فروندلیچ برای حذف Zn(II)

ویژه درون جاذب است. پژوهش‌های (Krishnan et al., 2011, Pahlavan et al., 2014, Wang et al., 2014) که بر روی حذف Ni(II) توسط نانولوله‌های کربنی چند دیواره اصلاح شده انجام شد، نتایج مشابهی را نشان دادند. مقایسه نتایج این پژوهش با سایر پژوهش‌ها در جدول ۲ ارائه شده است. فرم خطی معادله مرتبه شبه اول و دوم برای نتایج آزمایشگاهی به دست آمده در شکل‌های ۱۶ تا ۱۹ ارائه شده است. با توجه به نتایج حاصل، فرایند جذب فلز روی و نیکل توسط نانولوله‌های کربنی چند دیواره اصلاح شده تطابق خوبی ($R^2 > 0.98$) با مدل شبه مرتبه دوم داشته و از این سینتیک پیروی می‌کند.

تغییرات انرژی آزاد استاندارد گیبس سیستم جذب فلزات روی و نیکل دو ظرفیتی توسط نانولوله‌های کربنی چند دیواره اصلاح شده با دما در شکل‌های ۲۰ و ۲۱ نشان داده شده است. نتایج مربوط به پارامترهای ترمودینامیکی شامل تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG°), آنتالپی (ΔH°) و آنتروپی (ΔS°) در جدول ۳ آمده است. با توجه به نتایج حاصل با افزایش دما، انرژی آزاد استاندارد گیبس سیستم کاهش می‌یابد. از طرف دیگر تغییرات انرژی آزاد استاندارد گیبس با دماهای گوناگون نشان داد که رفتار خطی با ضریب تعیین مناسب ($R^2 > 0.97$) بین این دو عامل وجود دارد. منفی بودن انرژی آزاد استاندارد گیبس سیستم نشان‌دهنده آن است که فرایند جذب به صورت خودبه‌خودی انجام می‌شود و همان طور که از نتایج مشخص است، با افزایش دما از میزان ΔG° کاسته می‌شود که این نشان‌دهنده ظرفیت زیادتر جذب در دماهای کمتر است. منفی بودن تغییرات آنتالپی استاندارد واکنش جذب، نشان‌دهنده گرمازا بودن فرایند است و با افزایش دما میزان جذب کاهش می‌یابد. منفی بودن تغییرات آنتروپی استاندارد واکنش جذب بیانگر کاهش بی‌نظمی فرایند جذب است و این به علت قرار گرفتن مولکول‌های جذب‌شونده بر مکان‌های مشخص جاذب و منظم‌تر شدن مولکول‌های جذب‌شونده است.

در این پژوهش مشخص شد که جاذب نانولوله‌های کربنی اصلاح شده کارایی ۸۴ و ۸۵ درصد به ترتیب در حذف فلزات نیکل و روی از پساب را دارند و حداکثر ظرفیت آنها به ترتیب ۴۳ و ۵۴ mg/g تعیین شد.



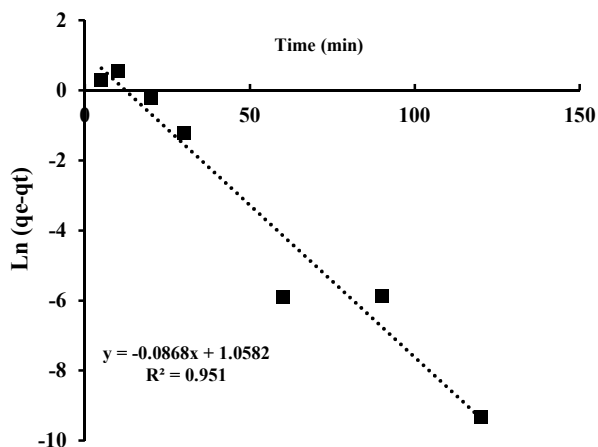


Fig. 18. First-order pseudo kinetics of Ni(II)
شکل ۱۸- سینتیک شبه مرتبه اول جذب فلز Ni(II)

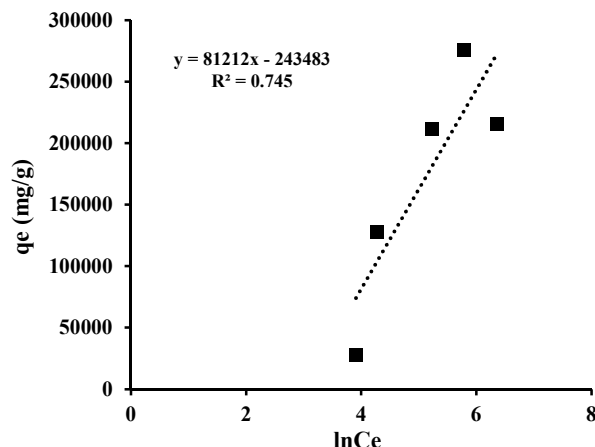


Fig. 15. Tamkin isotherm model to remove Zn(II)
شکل ۱۵- مدل ایزوترم تمکین برای حذف Zn(II)

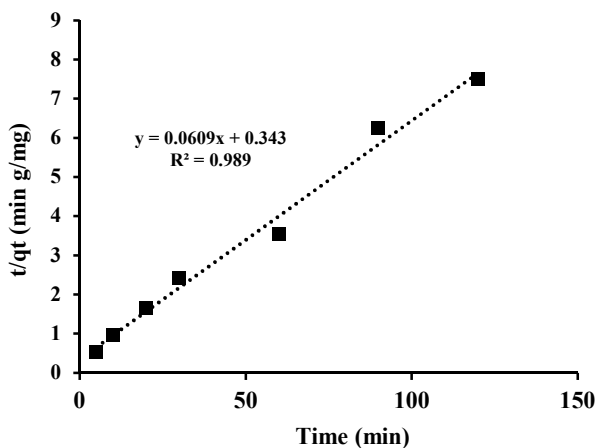


Fig. 19. Second-order pseudo kinetics of Ni(II)
شکل ۱۹- سینتیک شبه مرتبه دوم جذب فلز Ni(II)

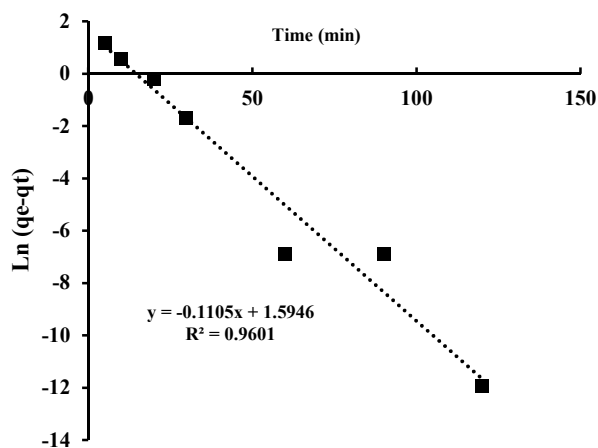


Fig. 16. First-order pseudo kinetics of Zn(II)
شکل ۱۶- سینتیک شبه مرتبه اول جذب فلز Zn(II)

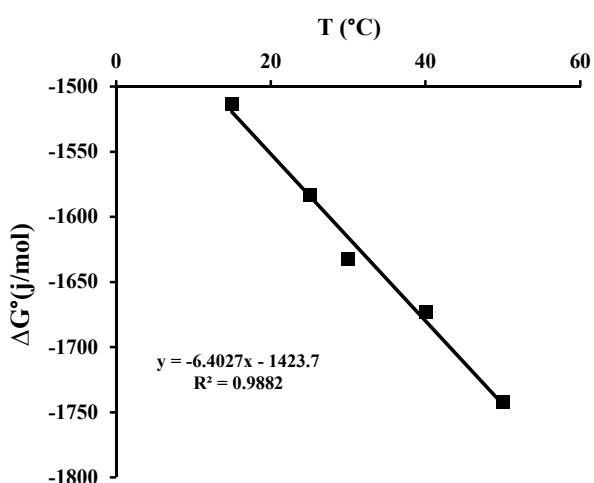


Fig. 20. Adsorption thermodynamics of Zn(II)
شکل ۲۰- ترمودینامیک جذب فلز Zn(II)

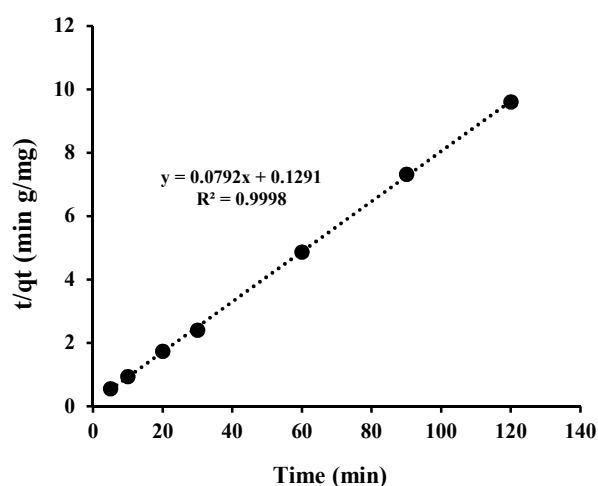


Fig. 17. Second-order pseudo kinetics of Zn(II)
شکل ۱۷- سینتیک شبه مرتبه دوم جذب فلز Zn(II)



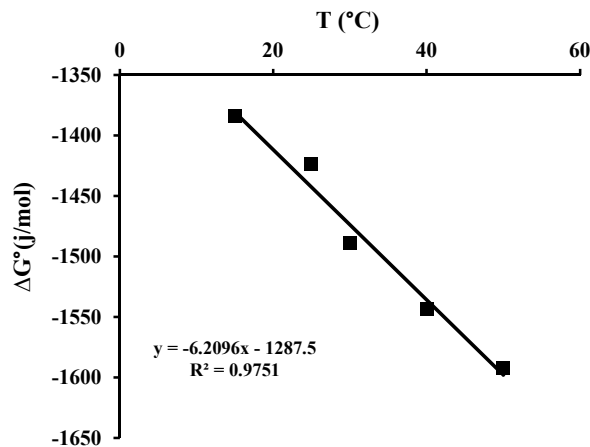


Fig. 21. Adsorption thermodynamics of Ni(II)
شکل ۲۱- ترمودینامیک جذب فلز Ni(II)

جدول ۲- مقایسه نتایج این پژوهش‌ها با سایر پژوهش‌ها

Table 2. Comparing the results of this study with other studies

Metal	Adsorbent	Capacity adsorption	Condition	Adsorption model	References
Zn(II)	Nitrogen-doped magnetic CNTs	9.31 mmol/g	pH=8	Langmuir	(Shin et al., 2011)
	MWCNTs impregnated with di-(2-ethyl hexyl phosphoric acid) (D2EHPA) and tri-n-octyl phosphine oxide (TOPO)	4.82 mg/g	pH=5, Initial concentration=500 μg/L, adsorbent dosage=500 mg	Langmuir	(Vellaichamy and Palanivelu, 2011)
	Oxidized CNTs sheets	58 mg/g	pH=7, Initial concentration=1200 mg/L, T=298 K	Langmuir	(Tofighy and Mohammadi, 2011)
	SWCNTs purified with sodium	16.18 mg/g	Initial concentration=60 mg/L, T=45 °C	Langmuir	(Lu et al., 2006)
	SWCNTs (NaOCl)	14.9 mg/g	pH=7, S/L: 0.05/100, Initial concentration=10 mg/L, T=25 °C	Langmuir	(Lu and Chiu, 2006)
	Chitosan	45.4 mg/g	pH=5, T=25 °C, adsorbent dosage=5 g/L, time=60 min	Langmuir	(Sobhanardakani et al., 2016)
Ni(II)	MWCNTs modified by HNO ₃	54 mg/g	pH=7, Initial concentration=100 mg/L, adsorbent dosage=2 g/L, contact time=120 min, T=15 °C	Langmuir	This study
	HNO ₃ -treated MWCNTs	12.5 mg/g	pH=6.5, Initial concentration=20 mg/L, amount of adsorbent=0.8 g/L, T=338 K	Langmuir	(Mobasherpour et al., 2012)
	MWCNTs/Iron oxide	9.18 mg/g	Initial concentration=6 mg/L, m/V =0.75 g/L	Langmuir	(Chen et al., 2009)
	Oxidized CNTs	49.26 mg/g	pH=6, m/V=0.2 g/L	Langmuir	(Kandah and Meunier, 2007)



ادامه جدول ۲- مقایسه نتایج این پژوهش‌ها با سایر پژوهش‌ها
Cont. Table 2. Comparing the results of this study with other studies

Metal	Adsorbent	Capacity adsorption	Condition	Adsorption model	References
	MWCNTs impregnated with di-(2-ethyl hexyl phosphoric acid) (D2EHPA) and tri-n-octyl phosphine oxide (TOPO)	4.78 mg/g	pH=5, Initial concentration=500 µg/L, adsorbent dosage=500 mg	Langmuir	(Vellaichamy and Palanivelu, 2011)
	NaClO-modified MWCNTs	38.46 mg/g	pH=7.0, Initial concentration=10–80 mg/L, T=298 K	Langmuir	(Lu et al., 2009)
	2,4-Dinitrophenylhydrazine immobilized on sodium dodecyl sulfate (SDS)-coated magnetite	319.6 mg/g	pH=7.0, T=45 °C	Langmuir & Freundlich	(Sobhanardakani and Zandipak, 2015)
	Chitosan	52.6 mg/g	pH=5, T=25°C, adsorbent dosage=5 g/L, time=75 min	Langmuir	(Sobhanardakani et al., 2016)
	CeO ₂ /CuFe ₂ O ₄	686.1 mg/g	pH=7.0, T=35 °C	Langmuir & Freundlich	(Talebzadeh et al., 2016)
	TiO ₂ /SiO ₂ /Fe ₃ O ₄	563 mg/g	pH=7.0, T=25 °C	Langmuir & Freundlich	(Sobhanardakani and Zandipak, 2017)
	Platanus orientalis bark	126.58 mg/g	pH=3, adsorbent dosage=2 g/L, time=90 min	Freundlich	(Akar et al., 2019)
	MWCNTs modified by HNO ₃	43 mg/g	pH=8, Initial concentration=100 mg/L, adsorbent dosage=2 g/L, contact time=120 min, T=15 °C	Langmuir	This study

جدول ۳- عامل‌های ترمودینامیکی جذب روی و نیکل توسط نانولوله‌های کربنی چند جداره

Table 3. Zinc and nickel adsorption thermodynamic factors by multi-walled carbon nanotubes

Metal	T(°C)	ΔG ⁰	ΔH ⁰	ΔS ⁰
Zn(II)	15	-1583	-1423.7	-6.4
	30	-1673		
	50	-1784		
Ni(II)	15	-1423	-1287.5	-6.209
	30	-1543		
	50	-1637		

۴- نتیجه‌گیری

متغیرهای دمای واکنش، زمان تماس، pH، مقدار جاذب و غلظت‌های Ni و Zn بررسی شد. نتایج نشان داد که جاذب نانولوله‌های کربنی چند دیواره اصلاح شده کارایی خوبی در حذف

در این پژوهش، توانایی نانولوله‌های کربنی چند دیواره اصلاح شده بر کارایی جذب یون‌های فلزی Ni(II) و Zn(II) تحت شرایط



کربنی چند دیواره اصلاح شده می‌توان از آن در تصفیه فاضلاب‌های حاوی فلزات روی و نیکل استفاده کرد. در پایان، محدودیت این پژوهش را می‌توان هزینه زیادتر جاذب نانوذرات نسبت به جاذب‌های طبیعی و جدا کردن فلزات از جاذب عنوان کرد.

۵- قدردانی

این پژوهش، برگرفته از پایان‌نامه دکتری محیط‌زیست مصوب دانشگاه آزاد اسلامی واحد تنکابن است. نویسندگان این پژوهش، کمال تشکر را از معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه به خاطر فراهم کردن امکانات برای اجرای پژوهش دارند.

یون‌های فلزی Ni(II) و Zn(II) از پساب دارند به‌طوری که تصاویر به‌دست آمده از بررسی طیف XRD قبل و بعد از فرایند جذب کارایی نانولوله‌های کربنی اصلاح شده را در جذب فلزات Ni(II) و Zn(II) از پساب ثابت می‌کند.

نتایج همچنین نشان داد که حداکثر بازده حذف Ni(II) و Zn(II) با استفاده از نانولوله‌های کربنی چند دیواره اصلاح شده به ترتیب در pH معادل ۸ و ۷، مقدار ۲ میلی‌گرم در لیتر، بازه زمانی ۱۲۰ دقیقه، غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر و دمای ۱۵ درجه سلسیوس به‌دست آمد. جذب فلزات Ni(II) و Zn(II) از مدل ایزوترم لانگمیر تبعیت می‌کند که نشان‌دهنده گرمازا بودن فرایند جذب بوده و عمل جذب به‌صورت تک‌لایه‌ای انجام می‌شود. در انتها این نتیجه به‌دست آمد که با توجه به کارایی زیاد نانولوله‌های

References

- Abbas, A., Al-Amer, A. M., Laoui, T., Al-Marri, M. J., Nasser, M. S., Khraisheh, M., et al. 2016. Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: critical review of adsorption applications. *Separation and Purification Technology*, 157, 141-161.
- Agarwal, S., Tyagi, I., Gupta, V. K., Dehghani, M., Jaafari, J., Balarak, D., et al. 2016. Rapid removal of noxious nickel(II) using novel γ -alumina nanoparticles and multiwalled carbon nanotubes: kinetic and isotherm studies. *Journal of Molecular Liquids*, 224, 618-623.
- Ahluwalia, S. S. & Goyal, D. 2007. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology*, 98, 2243-2257.
- Akar, S., Lorestani, B., Sobhanardakani, S., Cheraghi, M. & Moradi, O. 2019. Surveying the efficiency of platanus orientalis bark as biosorbent for Ni and Cr(VI) removal from plating wastewater as a real sample. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191, 1-19.
- Balarak, D., Mahdavi, Y., Gharibi, F. & Sadeghi, S. 2014. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using canola biomass: isotherms and kinetics studies. *Journal of Advances in Environmental Health Research*, 2, 234-241.
- Bankole, M. T., Abdulkareem, A. S., Mohammed, I. A., Ochigbo, S. S., Tijani, J. O., Abubakre, O. K., et al. 2019. Selected heavy metals removal from electroplating wastewater by purified and polyhydroxybutyrate functionalized carbon nanotubes adsorbents. *Scientific Reports*, 9, 1-19.
- Barakat, M. 2011. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 4, 361-377.
- Behbudi, G. & Sayeshte, K. 2020. Methods of removal of heavy metals from water and wastewater: a review study. *Quarterly Journal of Environmental Health Research*, 6(2), 145-160 (In Persian)
- Bhattacharya, P. T., Misra, S. R. & Hussain, M. 2016. Nutritional aspects of essential trace elements in oral health and disease: an extensive review. *Scientifica*, 2016, 5464373.



- Chen, C., Hu, J., Shao, D., Li, J. & Wang, X. 2009. Adsorption behavior of multiwall carbon nanotube/iron oxide magnetic composites for Ni(II) and Sr(II). *Journal of Hazardous Materials*, 164, 923-928.
- Dehghani, M. H., Mahvi, A. H., Rastkari, N., Saeedi, R., Nazmara, S. & Irvani, E. 2015. Adsorption of bisphenol A (BPA) from aqueous solutions by carbon nanotubes: kinetic and equilibrium studies. *Desalination and Water Treatment*, 54, 84-92.
- Ehrampoush, M., Salmani, M., Zareei, S., Ebrahimi, A., Askarishahi, M. & Safdari, M. 2014. Evaluations of effective factors on efficiency zinc oxides nanoparticles in cadmium removal from aqueous solution. *Toloo-e-Behdasht*, 13(3), 1-10. (In Persian)
- Farghali, A., Abdel Tawab, H., Abdel Moaty, S. & Khaled, R. 2017. Functionalization of acidified multi-walled carbon nanotubes for removal of heavy metals in aqueous solutions. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 7, 101-111.
- Gupta, V. & Nayak, A. 2012. Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe₂O₃ nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 180, 81-90.
- Habuda-Stanić, M. & Nujić, M. 2015. Arsenic removal by nanoparticles: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 8094-8123.
- Hajizadeh, H., Anaraki, M. T. & Aboosadi, Z. A. 2014. Iron removal from aqueous solution by alumina nanoparticles coated with polyaniline. *Journal of Health in the Field*, 2(3), 42-50. (In Persian)
- Ho, Y. S. & Mckay, G. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34, 451-465.
- Jan, A. T., Azam, M., Siddiqui, K., Ali, A., Choi, I. & Haq, Q. M. R. 2015. Heavy metals and human health: mechanistic insight into toxicity and counter defense system of antioxidants. *International Journal of Molecular Sciences*, 16, 29592-29630.
- Kandah, M. I. & Meunier, J. L. 2007. Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*, 146, 283-288.
- Krishnan, K. A., Sreejalekshmi, K. & Baiju, R. 2011. Nickel(II) adsorption onto biomass based activated carbon obtained from sugarcane bagasse pith. *Bioresource Technology*, 102, 10239-10247.
- Kumar, P. S., Ramalingam, S., Kirupha, S. D., Murugesan, A., Vidhyadevi, T. & Sivanesan, S. 2011. Adsorption behavior of nickel(II) onto cashew nut shell: equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design. *Chemical Engineering Journal*, 167(1), 122-131.
- Kumar, V. 2019. Adsorption kinetics and isotherms for the removal of rhodamine B dye and Pb²⁺ ions from aqueous solutions by a hybrid ion-exchanger. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(3), 316-329.
- Lagergren, S. 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga svenska vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1-39.
- Lu, C. & Chiu, H. 2006. Adsorption of zinc(II) from water with purified carbon nanotubes. *Chemical Engineering Science*, 61, 1138-1145.
- Lu, C., Chiu, H. & Liu, C. 2006. Removal of zinc(II) from aqueous solution by purified carbon nanotubes: kinetics and equilibrium studies. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45, 2850-2855.
- Lu, C., Liu, C. & Su, F. 2009. Sorption kinetics, thermodynamics and competition of Ni²⁺ from aqueous solutions onto surface oxidized carbon nanotubes. *Desalination*, 249, 18-23.



- Matta, G. & Gjyli, L. 2016. Mercury, lead and arsenic: impact on environment and human health. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences*, 9(2), 718-725.
- Mobasherpour, I., Salahi, E. & Ebrahimi, M. 2012. Removal of divalent nickel cations from aqueous solution by multi-walled carbon nano tubes: equilibrium and kinetic processes. *Research on Chemical Intermediates*, 38(9), 2205-2222.
- Mobasherpour, I., Salahi, E. & Majidian, H. 2011. Evaluation of thermodynamics and effective parameters on cadmium adsorption process in aqueous solutions by tricalcium phosphate nanocrystalline. *Journal of Nanomaterials*, 5(13), 35-44. (In Persian)
- Mu'azu, N. D., Bukhari, A. & Munef, K. 2020. Effect of montmorillonite content in natural Saudi Arabian clay on its adsorptive performance for single aqueous uptake of Cu(II) and Ni(II). *Journal of King Saud University-Science*, 32, 412-422.
- Mubarak, N. M., Sahu, J. N., Abdullah, E. C. & Jayakumar, N. S. 2016. Rapid adsorption of toxic Pb(II) ions from aqueous solution using multiwall carbon nanotubes synthesized by microwave chemical vapor deposition technique. *Journal of Environmental Sciences*, 45, 143-155.
- Ngah, W. W. & Hanafiah, M. M. 2008. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. *Bioresource Technology*, 99, 3935-3948.
- Pahlavan, A., Gupta, V. K., Sanati, A. L., Karimi, F., Yoosefian, M. & Ghadami, M. 2014. ZnO/CNTs nanocomposite/ionic liquid carbon paste electrode for determination of noradrenaline in human samples. *Electrochimica Acta*, 123, 456-462.
- Rao, R. A. & Rehman, F. 2010. Adsorption studies on fruits of Gular (*Ficus glomerata*): removal of Cr(VI) from synthetic wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 181, 405-412.
- Rice, E. W., Baird, R. B., Eaton, A. D. & Clesceri, L. S. 2012. Standard methods for the examination of water and wastewater, 23rd Ed. *American Public Health Association*, Washington DC, USA.
- Rodríguez, C., Briano, S. & Leiva, E. 2020. Increased adsorption of heavy metal ions in multi-walled carbon nanotubes with improved dispersion stability. *Molecules*, 25, 3106.
- Salehi, E., Goodarzi, M., Sanaeepur, H. & Khademian, E. 2019. Removal of lead ions from aqueous solutions by adsorption operation: a review. *Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering*, 3, 3-28. (In Persian)
- Salehi, E., Madaeni, S., Rajabi, L., Derakhshan, A., Daraei, S. & Vatanpour, V. 2013. Static and dynamic adsorption of copper ions on chitosan/polyvinyl alcohol thin adsorptive membranes: combined effect of polyethylene glycol and aminated multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 215, 791-801.
- Salehi, E., Madaeni, S., Rajabi, L., Vatanpour, V., Derakhshan, A., Zinadini, S., et al. 2012. Novel chitosan/poly (vinyl) alcohol thin adsorptive membranes modified with amino functionalized multi-walled carbon nanotubes for Cu(II) removal from water: preparation, characterization, adsorption kinetics and thermodynamics. *Separation and Purification Technology*, 89, 309-319.
- Salim, M., Son, L. & Munekege, Y. 2008. Silica ceramic as potential absorbent of cadmium removal from aqueous solutions. *Research Journal of Environmental Sciences*, 2(3), 185-196.
- Sankhla, M., Kumari, M., Nandan, M., Kumar, R. & Agrawal, P. 2016. Heavy metal contamination in soil and their toxic effect on human health: a review study. *International Journal of all Research Education and Scientific Methods*, 4, 13-19.



- Şeker, A., Shahwan, T., Eroğlu, A. E., Yılmaz, S., Demirel, Z. & Dalay, M. C. 2008. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies for the biosorption of aqueous lead(II), cadmium(II) and nickel(II) ions on *Spirulina platensis*. *Journal of Hazardous Materials*, 154, 973-980.
- Shayesteh, K., Salehzadeh, J. & Kouhi, B. 2018. Investigation of hot spring mineral water and effluent output effects on the acceptor river quality especially drinking water and present of strategy (case study: IstiSu hot spring). *Research Project Approved by Iran Water Resource Management Company*. (In Persian)
- Shin, K. Y., Hong, J. Y. & Jang, J. 2011. Heavy metal ion adsorption behavior in nitrogen-doped magnetic carbon nanoparticles: isotherms and kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, 190, 36-44.
- Sobhanardakani, S. 2018. Non-carcinogenic risk assessment of heavy metals through exposure to the household dust (case study: city of Khorramabad, Iran). *Annals of Military and Health Sciences Research*, 16(4), e86594.
- Sobhanardakani, S., Rezban, S. S. & Moani Jo, M. 2013. Assessment of concentration some of heavy metals in underground water resources in Ghahavand plain of Hamedan. *Journal of Medical University of Kermanshah*, 18, 339-348.
- Sobhanardakani, S., Zandi Pak, R. & Mohammadi, M. J. 2016. Removal of Ni(II) and Zn(II) from aqueous solutions using chitosan. *Archives of Hygiene Sciences*, 5, 47-55.
- Sobhanardakani, S. & Zandipak, R. 2015. 2, 4-Dinitrophenylhydrazine functionalized sodium dodecyl sulfate-coated magnetite nanoparticles for effective removal of Cd(II) and Ni(II) ions from water samples. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(7), 1-14.
- Sobhanardakani, S. & Zandipak, R. 2017. Synthesis and application of TiO₂/SiO₂/Fe₃O₄ nanoparticles as novel adsorbent for removal of Cd(II), Hg(II) and Ni(II) ions from water samples. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 19, 1913-1925.
- Stafiej, A. & Pyrzynska, K. 2007. Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes. *Separation and Purification Technology*, 58, 49-52.
- Tadesse, M., Tsegaye, D. & Girma, G. 2018. Assessment of the level of some physico-chemical parameters and heavy metals of Rebu river in oromia region, Ethiopia. *MOJ Biology and Medicine*, 3, 99-118.
- Talebzadeh, F., Zandipak, R. & Sobhanardakani, S. 2016. CeO₂ nanoparticles supported on CuFe₂O₄ nanofibers as novel adsorbent for removal of Pb(II), Ni(II) and V(V) ions from petrochemical wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 57, 28363-28377.
- Tofiqhy, M. A. & Mohammadi, T. 2011. Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets. *Journal of Hazardous Materials*, 185, 140-147.
- Vellaichamy, S. & Palanivelu, K. 2011. Preconcentration and separation of copper, nickel and zinc in aqueous samples by flame atomic absorption spectrometry after column solid-phase extraction onto MWCNTs impregnated with D2EHPA-TOPO mixture. *Journal of Hazardous Materials*, 185, 1131-1139.
- Vuković, G. D., Marinković, A. D., Čolić, M., Ristić, M. Đ., Aleksić, R., Perić-Grujić, A. A., et al. 2010. Removal of cadmium from aqueous solutions by oxidized and ethylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 157, 238-248.
- Wang, M., Hao, F., Li, G., Huang, J., Bao, N. & Huang, L. 2014. Preparation of *Enteromorpha prolifera*-based cetyl trimethyl ammonium bromide-doped activated carbon and its application for nickel(II) removal. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 104, 254-262.



- Wang, Z., Xu, W., Jie, F., Zhao, Z., Zhou, K. & Liu, H. 2021. The selective adsorption performance and mechanism of multiwall magnetic carbon nanotubes for heavy metals in wastewater. *Scientific Reports*, 11, 1-13.
- Yang, S., Li, J., Shao, D., Hu, J. & Wang, X. 2009. Adsorption of Ni(II) on oxidized multi-walled carbon nanotubes: effect of contact time, pH, foreign ions and PAA. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 109-116.
- Zazouli, M. A., Yousefi, Z., Yazdani Cherati, J., Tabarinia, H., Tabarinia, F. & Akbari Adergani, B. 2014. Evaluation of L-Cysteine functionalized single-walled carbon nanotubes on mercury removal from aqueous solutions. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, 24, 10-21. (In Persian)
- Zhao, G., Li, J., Ren, X., Chen, C. & Wang, X. 2011. Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management. *Environmental Science and Technology*, 45, 10454-10462.
- Zubair, M., Jarrah, N., Manzar, M. S., Al-Harhi, M., Daud, M., Mu'azu, N. D., et al. 2017. Adsorption of eriochrome black T from aqueous phase on MgAl-, CoAl- and NiFe-calcined layered double hydroxides: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*, 230, 344-352.



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

