

Evaluation of the Removal of Heavy Metals (Cadmium Lead, and Zinc) from Aqueous Solutions using Multi-Walled Carbon Nanotubes Modified with Chitosan

F. Hashemzadeh¹, A. H. Hassani², H. Ahmad Panahi³, S. M. Borghei⁴

1. Former Graduate Student, Department of Environmental Engineering, Graduate School of the Environment and Energy, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
2. Assoc. Prof., Department of Environmental Engineering, Graduate School of the Environment and Energy, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
(Corresponding Author) ahh1346@gmail.com
3. Assoc. Prof., Chemistry Department, Islamic Azad University-Central Tehran Branch, Tehran, Iran
4. Prof., Department of Environmental Engineering, Graduate School of the Environment and Energy, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

(Received Apr. 20, 2016 Accepted March 15, 2017)

To cite this article :

Hashemzadeh, F., Hassani, A. H., Ahmad Panahi, H. & Borghei, S.M., 2018, "Evaluation of the removal of heavy metals (cadmium lead, and zinc) from aqueous solutions using multi-walled carbon nanotubes modified with chitosan." *Journal of Water and Wastewater*, 29(3), 31-41. Doi: 10.22093/wwj.2017.52540.2170 (In Persian)

Abstract

Discharge of toxic metals such as cadmium (Cu), lead (Pb), and zinc (Zn) in the environment can impact the quality of air and water. High concentration of these toxic metals larger than the regulated concentration in the air and water can pose serious human health risks. The aim of this research was to investigate the removal of these heavy metals (Cd, Pb and Zn) from aqueous solutions by using a multi walled carbon nanotubes modified by chitosan as an absorbent agent. To perform the experimental study, nitrate salt of heavy metals solution prepared with distilled water was used. Factors examined for the removal efficiency of heavy metals in this study include pH, absorbent dose concentration, retention time, and the initial concentration of heavy metals. All analytical analyses were performed according to standard methods. Also, the infrared spectroscopy (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM) used for identification and modification of the absorbent. The results obtained from this study showed that an increase in pH, retention time and initial concentration of heavy metals, also increased the adsorption efficiency rate. The optimum heavy metals removal efficiency was about 75% and that occurred when pH =7, retention time =120 minutes and the initial concentration of heavy metals =20 mg/L. In addition, plot of Langmuir and Freundlich adsorption isotherms for heavy metals showed that the adsorption process mostly follows the Freundlich isotherm. The limited data obtained from this experimental study, it can be concluded that using carbon nanotubes modified with chitosan as an absorbant agent is an effective method for the removal of heavy metals (Cd, Pb, and Zn) from aqueous solutions.

Keywords: Carbon Nanotubes, Chitosan, Heavy metals, Water and Wastewater Treatment, Adsorption.



کارایی نانو لوله‌های کربنی چند جداره اصلاح شده با عامل کیتوزان در حذف فلزات سنگین سرب، روی و کادمیم از محیط‌های آبی

فرزاد هاشم‌زاده^۱، امیرحسام حسنی^۲، همایون احمدپناهی^۳، سید مهدی برقی^۴

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد مهندسی محیط زیست (آب و فاضلاب)، دانشکده محیط زیست و انرژی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

۲- دانشیار گروه آب و فاضلاب، دانشکده محیط زیست و انرژی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران، ایران (نویسنده مسئول) ahh1346@gmail.com

۳- دانشیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد تهران مرکز، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۴- استاد گروه آب و فاضلاب، دانشکده محیط زیست و انرژی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران، ایران

(دریافت ۹۵/۲/۱ پذیرش ۹۵/۱۲/۲۵)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

هاشم‌زاده، ف.، حسنی، ا.ح.، احمدپناهی، ه.، برقی، س.م.، ۱۳۹۷، "کارایی نانو لوله‌های کربنی چند جداره اصلاح شده با عامل کیتوزان در حذف فلزات سنگین سرب، روی و کادمیم از محیط‌های آبی" مجله آب و فاضلاب، ۲۹(۳)، ۴۱-۳۱. Doi: 10.22093/wwj.2017.52540.2170

چکیده

فلزات سنگین یکی از مهم‌ترین آلودگی‌های محیط زیست به‌شمار می‌آیند. افزایش غلظت این فلزات در آب، بیش از حد تعیین شده در مقررات زیست محیطی، می‌تواند اثرات جبران ناپذیری برای سلامتی انسان داشته باشد. هدف از این پژوهش حذف یا کاهش فلزات سنگین از قبیل سرب، روی و کادمیم توسط نانو لوله‌های کربنی اصلاح شده با کیتوزان از محیط‌های آبی است. در این پژوهش نانو لوله کربنی چند جداره اصلاح شده با کیتوزان به‌عنوان جاذب استفاده شد. برای تکمیل آزمایش از محلول نمک نیترات فلزات سنگین تهیه شده با آب مقطر به‌عنوان محلول استفاده شد. متغیرهای مورد مطالعه در این پژوهش عبارت بودند از pH محلول، زمان ماند، غلظت اولیه فلزات سنگین و مقدار جرم جاذب. کلیه تجزیه و تحلیل‌های آزمایشگاهی بر اساس استاندارد متد انجام شد. برای شناسایی و تعیین اصلاح ساختار جاذب اصلاح شده از طیف سنجی مادون قرمز و میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. نتایج پژوهش نشان داد که راندمان جاذب در جذب آلاینده با افزایش زمان ماند، غلظت فلزات سنگین و pH افزایش می‌یابد. بهترین عملکرد جاذب با راندمان بیش از ۷۵ درصد در شرایطی به‌دست آمد که pH برابر ۷، زمان ۱۲۰ دقیقه و غلظت اولیه فلزات سنگین برابر با ۲۰ میلی‌گرم در لیتر بود. با رسم نمودار ایزوترم‌های جذب لانگمیر و فروندلیچ مشخص شد که فرایند جذب از ایزوترم جذب فروندلیچ تبعیت می‌کند. با نتایج به‌دست آمده در این پژوهش می‌توان نتیجه گرفت که استفاده از نانو لوله‌های کربنی اصلاح شده با کیتوزان، راه حل مناسبی به‌عنوان جاذب مؤثر در حذف فلزات سنگین از قبیل سرب، روی و کادمیم از محیط‌های آبی می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: نانو لوله کربنی، کیتوزان، فلزات سنگین، تصفیه آب و فاضلاب، جذب

۱- مقدمه

فلزات سنگین از جمله آلاینده‌هایی هستند که به‌طور معمول در مقادیر بسیار کم در آب‌های طبیعی و در غلظت‌های بالا در فاضلاب صنایع یافت می‌شوند. وجود آنها موجب آسیب به محیط‌های آبی و به مخاطره افتادن حیات موجودات زنده به‌ویژه انسان می‌شود

آرسنیک، کادمیم، کروم، سرب، روی و جیوه از فلزات سمی هستند که می‌توانند در آب حل شوند. این مواد به‌عنوان آلاینده‌های مقدم توسط سازمان حفظ محیط زیست ایالات

فلزات سنگین از جمله آلاینده‌هایی هستند که به‌طور معمول در مقادیر بسیار کم در آب‌های طبیعی و در غلظت‌های بالا در فاضلاب صنایع یافت می‌شوند. وجود آنها موجب آسیب به محیط‌های آبی و به مخاطره افتادن حیات موجودات زنده به‌ویژه انسان می‌شود

(Boparai et al., 2010).



نفوذپذیری زیاد و پایداری مکانیکی و گرمایی خوب، ظرفیت بسیار زیادی برای جذب آلودگی دارند.

مکانیسم‌هایی که سبب جذب یون‌های فلزی می‌شوند بسیار پیچیده هستند و به نظر می‌رسد مهم‌ترین مکانیسم جذب همکنش شیمیایی بین یون‌های فلزی و گروه‌های عاملی سطح CNTs باشد (Boparai et al., 2010). نانولوله‌های کربنی از سفت‌ترین مواد هستند و در عین استحکام مناسب، بسیار انعطاف‌پذیر نیز هستند. نانولوله‌ها دارای اشکال و اندازه‌های مختلفی هستند و بر اساس تعداد لایه‌های اتم‌های کربن در دیواره‌شان به نانولوله‌های تک جداره و چند جداره تقسیم‌بندی می‌شوند (Ren et al., 2010). این نانولوله‌ها دارای خواص بی‌نظیر مکانیکی - الکتریکی، نوری و حرارتی می‌باشند و در انواع بخش‌ها مانند مواد ذخیره‌ساز هیدروژن، ابررساناها، حسگرها، صنایع نساجی، مراکز تصویربرداری، افزایش ظرفیت پیل‌های سوختی، تولید ماهیچه‌های مصنوعی و از بین بردن تومورهای سرطانی کاربرد دارند (Shamspur et al., 2009). با وجود مزایای بی‌شمار نانولوله‌های کربنی، مشکلاتی از جمله هزینه زیاد تولید دارند که با توجه به کارایی خوب آنها در جذب آلاینده، می‌توان از آن چشم‌پوشی کرد (Tofighy et al., 2011). تجمع و گرانوله شدن نانولوله‌ها در محلول نیز مکان‌های جذب آلاینده را کاهش می‌دهد که البته اصلاح ویژگی‌های سطحی نانولوله‌ها این مشکل را برطرف می‌کند. رن و همکاران در سال ۲۰۱۰ توانایی نانولوله‌های کربنی در حذف فلزات سنگین مانند، نیکل، کروم، کادمیم و آرسنیک از محیط‌های آبی را مورد بررسی قرار دادند (Ren et al., 2010). ززولی و همکاران توانایی نانولوله‌های کربنی تک جداره و چند جداره اصلاح شده با ال - سیستین در حذف کادمیم از محیط آبی را مورد بررسی قرار دادند (Tofighy et al., 2011).

هدف از این پژوهش، امکان‌سنجی راندمان نانولوله‌های کربنی چند جداره اصلاح شده با کیتوزان در حذف فلزات سنگین سرب، روی و کادمیم از محیط‌های آبی بود.

۲- مواد و روش‌ها

نانولوله‌های کربنی چند جداره در این پژوهش از شرکت آمریکایی

متحد^۱ معرفی شده‌اند (Girginova et al., 2010). سرب از جمله فلزاتی است که به‌طور وسیع در صنایع تولید فشارسنج و دماسنج، صنایع کاغذ، صنایع پتروشیمی، معدن‌کاری، کلینیک دندانپزشکی و نیز محصولات آرایشی، بهداشتی و دارویی و در بخش کشاورزی استفاده می‌شود (Zhu et al., 2009).

فلزات سنگین سرب، روی و کادمیم به‌شدت سمی و پایدار در محیط هستند و باعث صدمات عصب شناختی غیر قابل برگشتی در انسان می‌شوند (Bailey et al., 1999). از آنجا که این فلزات وارد زنجیره غذایی انسان به‌ویژه ترکیبات دریایی می‌شوند، برای سلامت انسان خطرناک هستند (Gibicar et al., 2009). مواجهه بیش از حد با فلزات سنگین به‌ویژه سرب سبب بروز بیماری‌هایی نظیر سرطان، رعشه دست و پا، از دست دادن حس بینایی یا شنوایی و کاهش رشد می‌شود (Stephen et al., 2006).

سازمان جهانی بهداشت^۲ حداکثر میزان جذب فلزات سنگین از جمله سرب را ۰/۳ میلی‌گرم در هفته و حداکثر غلظت قابل قبول سرب در آب را ۱ میکروگرم در لیتر توصیه کرده است. سازمان حفاظت از محیط زیست آمریکا نیز محدودیت تخلیه فاضلاب حاوی سرب را ۱۰ میکروگرم در لیتر تعیین کرده است (Li et al., 2009). بر این اساس حذف یا کاهش فلزات سنگین از آب آشامیدنی آلوده و فاضلاب خروجی صنایع امری اجتناب‌ناپذیر است. فرایندهای مختلفی همچون ترسیب شیمیایی، شناورسازی الکتریکی، تعویض یون، اسمز معکوس، فرایندهای بیولوژیکی و جذب سطحی به‌منظور حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی مورد بررسی قرار گرفته است. جذب سطحی فرایندی است که به علت کارایی بالا و امکان بازیابی و فعال‌سازی مجدد جاذب برای حذف یون‌های فلزی از آب و فاضلاب به‌کار می‌رود (Boparai et al., 2010).

تاکنون مواد مختلفی به‌عنوان جاذب مورد مطالعه قرار گرفته است. از مواد پایه استفاده شده برای تهیه جاذب مناسب برای حذف جیوه می‌توان به بادام‌هندی، جلبک‌های دریایی (Herrero et al., 2005)، هسته زردآلو (Ekinci et al., 2003) و ضایعات پلاستیک (Yardim et al., 2003) اشاره کرد. نانولوله‌های کربنی نیز به‌دلیل داشتن مساحت سطحی زیاد،

¹ US Environmental Protection Agency (USEPA)

² World Health Organization (WHO)



۱-۲- آماده‌سازی جاذب

ابتدا ۱/۵ گرم کیتوزان توسط ترازوی دیجیتال آنالیتیکال وزن شد و در حضور ۵۰ سی‌سی آب مقطر و چند قطره استیک اسید بر روی استیرر با دور ۷۰۰-۸۰۰ rpm در دمای ۳۰ تا ۴۰ درجه سلسیوس حل شد تا کیتوزان کاملاً حل شده و محلول به‌صورت همگن و شفاف شود. سپس کیتوزان حل شده برای ریزتر شدن ذرات و همگن‌سازی بیشتر به مدت ۲ ساعت در حمام التراسونیک قرار گرفت تا سونیکیت شود.

در مرحله دوم ۰/۵ گرم نانولوله کربنی چند جداره وزن و در ۵۰ سی‌سی آب مقطر پخش شد. به‌منظور افزایش جذب انتخابی نانولوله‌های کربنی در محیط آبی نسبت به یون فلزات سنگین، از روش اتصال گروه عاملی استفاده شد و همچنین به‌منظور باز کردن لایه‌های نانولوله‌های کربنی و ریزتر شدن ذرات و آمادگی آن‌ها برای اصلاح ساختار، به مدت ۲ ساعت در التراسونیک (حمام التراسونیک) قرار گرفت.

در مرحله سوم و پس از سونیکیت شدن کیتوزان و نانولوله‌های کربنی، این دو ماده به هم اضافه شد و محلول نهایی به مدت ۳ ساعت در حمام التراسونیک به‌منظور سونیکیت شدن قرار گرفت. در مرحله آخر به‌منظور فیکس کردن محلول و به‌وجود آمدن اتصالات عرضی^۳ به محلول مورد نظر ۸ سی‌سی گلو تار آلدئید خریداری شده از شرکت مرک آلمان با خلوص ۵۰ درصد به‌عنوان عامل پخت اضافه شد و محلول نهایی برای خشک شدن به مدت ۴۸ ساعت در آون با دمای ۶۰ درجه سلسیوس قرار داده شد و بعد از خشک شدن کامل، در هاون چینی خرد شد و به‌صورت پودر در آمد. پودر حاصل نانولوله‌های کربنی اصلاح شده با عامل کیتوزان بود (شکل ۱).

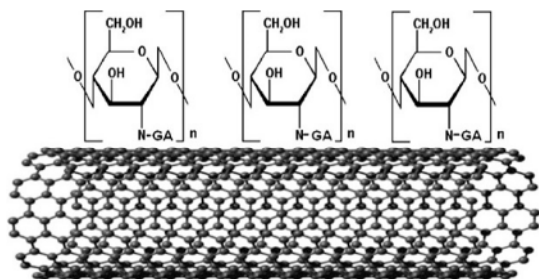


Fig.1. Structure of MWCNTs/CS

شکل ۱- ساختار نانولوله‌های کربنی چند جداره اصلاح شده با کیتوزان

US Research Nanomaterials با خلوص بالای ۹۰ درصد خریداری شد. کیتوزان به‌عنوان ماده اصلاح‌کننده جاذب نیز از شرکت سیگما الدریج^۱ تهیه شده است. از محلول استاندارد ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر فلزات سنگین ساخت شرکت مرک^۲ آلمان برای تهیه محلول‌های استاندارد ۱۰ میلی‌گرم در لیتر فلزات استفاده شد. سپس محلول‌های سرب، روی و کادمیم با غلظت‌های ۱، ۳، ۵، ۲۰ و ۵۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه شد. سنجش غلظت فلزات در نمونه‌های استاندارد و مجهول مطابق با روش‌های استاندارد آب و فاضلاب با استفاده از دستگاه جذب اتمی انجام شد. درصدهای حذف فلزات سنگین با محاسبه تفاوت بین غلظت اولیه و نهایی انجام گرفت. درصدهای حذف فلزات سرب، روی و کادمیم با استفاده از معادله ۱ محاسبه شد.

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

که در آن C_0 غلظت اولیه و C_e غلظت نهایی فلزات سرب، روی و کادمیم در محلول است.

برای انجام آزمایش از ارلن‌های ۲۵۰ میلی‌لیتری به‌عنوان راکتور ناپیوسته استفاده شد. در این پژوهش تأثیر متغیرهای غلظت اولیه فلزات ۱، ۳، ۵، ۱۰، ۲۰ و ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، pH، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹، ۱۰، ۱۱، ۱۲ دقیقه و جرم جاذب ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، ۰/۷، ۰/۱ گرم در راندمان حذف فلزات سنگین سرب، روی و کادمیم توسط نانولوله‌های کربنی چند جداره اصلاح شده بررسی شد.

برای اختلاط و تماس مناسب جاذب و فلزات محلول از شیکر اریتالی با سرعت ۱۰۰ دور در دقیقه استفاده شد. تنظیم pH با استفاده از اسید سولفوریک و سود ۰/۱ نرمال ساخته شرکت مرک آلمان صورت گرفت. برای جدا کردن جاذب از نمونه‌های تصفیه شده از روش صاف کردن و هضم اسیدی نمونه‌ها استفاده شد (Yan-hui et al., 2004). غلظت فلزات سنگین توسط دستگاه جذب اتمی (UV-VIS) Varian spectro photometer AA200 اندازه‌گیری شد.

¹ Sigma Aldrich

² Merck

³ Crosslink



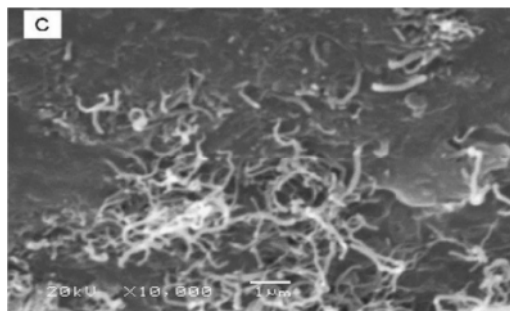


Fig. 3. SEM images of MWCNTs/CS

شکل ۳- تصویر SEM نانولوله‌های کربنی اصلاح شده با کیتوزان

است. در این شکل‌ها، محور عمودی میزان عبور نور بر حسب درصد و محور افقی عدد موج (cm^{-1}) است. در شکل ۵ باندهای مربوط به پیوند C-O-C در پیک 1045 cm^{-1} و 1116 cm^{-1} قابل تشخیص است. گروه‌های مربوط به O-H و N-H نیز در پیک cm^{-1} ۳۴۲۸ مشخص است. همچنین پیوند C-H آلیفاتیک را می‌توان در

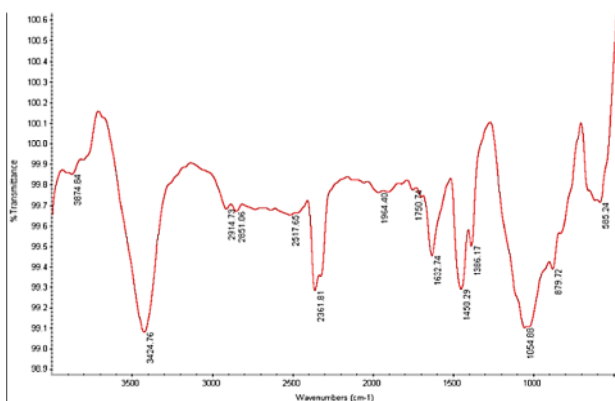


Fig. 4. FT-IR spectrum of MWCNTs

شکل ۴- طیف مادون قرمز نانولوله‌های کربنی اصلاح نشده

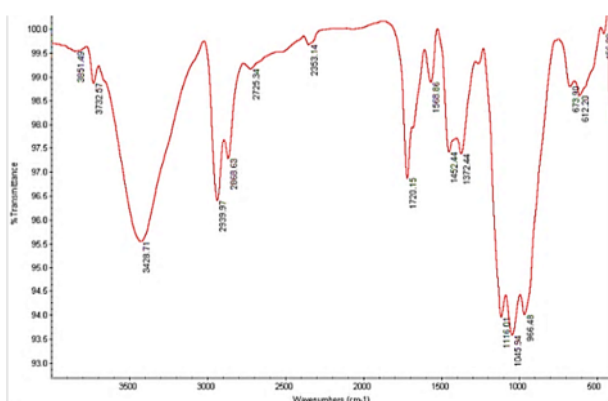


Fig. 5. FT-IR spectrum of MWCNTs/CS

شکل ۵- طیف مادون قرمز نانولوله‌های کربنی اصلاح شده با کیتوزان

۳- نتایج و بحث

۱-۳- خصوصیات نانولوله‌ها

نانولوله‌های کربنی استفاده شده در این پژوهش به رنگ سیاه، با درصد خلوص بالاتر از ۹۰ درصد بود که براساس مشخصات اعلام شده توسط شرکت سازنده قطر خارجی نانولوله‌ها ۱-۲ نانومتر و طول آن ۵/۰-۱ میکرومتر بود. برای اثبات نانولوله بودن جاذب، قبل و بعد از آماده‌سازی تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) با EM-3200 مونتاژ کارخانه KYKY چین گرفته شد.

شکل‌های ۲ و ۳ به ترتیب عکس میکروسکوپ الکترونی روبشی نانولوله‌های کربنی چند جداره و نانولوله‌های کربنی چند جداره اصلاح شده با کیتوزان را نشان می‌دهد. همان‌طور که از مقایسه بین شکل‌های ۲ و ۳ مشاهده می‌شود، عامل کیتوزان با نانولوله‌های کربنی در هم تنیده شده و عامل اصلاح کننده به درستی روی نانولوله‌های کربنی نشسته است (شکل ۳). تصاویر مربوطه به SEM با بزرگنمایی ۷۰۰۰ و مقدار ولتاژ ۲۰۰۰۰ ولت که حداکثر این ولتاژ ۳۰ کیلو ولت است، گرفته شد. در میکروسکوپ الکترونی، الکترون به سطح نمونه تابیده می‌شود، سپس منعکس می‌شود و توسط دکتورها جمع‌آوری و تبدیل به فوتون می‌شود تا تصویر مرئی ایجاد شود. این نوع میکروسکوپ فقط از ساختار سطحی نمونه تصویر می‌دهد. بر اساس تعریف نانو (ساختار اتمی کوچک‌تر از ۱۰۰ نانومتر)، تصاویر مربوط نانو بودن مواد را تأیید می‌نماید. همچنین به‌منظور اثبات و تعیین گروه‌های عاملی جاذب، قبل و بعد از آماده‌سازی و اصلاح ساختار طیف اسپکتروفتومتری مادون قرمز (FTIR) با دستگاه FT-IR spectrometer مدل Perkin Elemer گرفته شد. طیف‌های مربوطه در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده

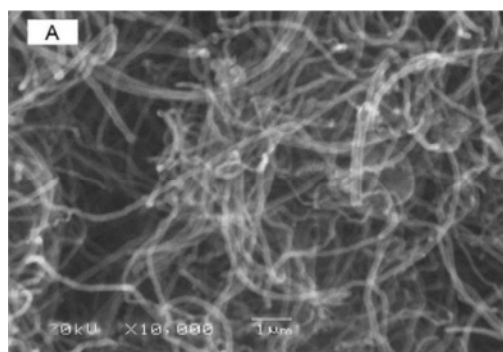


Fig. 2. SEM images of pure MWCNTs

شکل ۲- تصویر SEM نانولوله‌های کربنی چند جداره



محدوده pH برابر ۸ تا ۱۱ ثابت ماند (Lu et al., 2006). نتایج مطالعه حاضر با تحقیق انجام شده مطابقت دارد.

در مطالعه ولوویچ و همکاران گزارش شده است که بهترین میزان جذب برای نانولوله‌های کربنی اصلاح شده با اتیلن دی آمین برابر ۹ و حداکثر میزان جذب برای نانولوله‌های کربنی چند جداره اکسید شده در pH برابر ۶ تا ۱۰ بوده است (Vukovic et al., 2010). نتایج این تحقیق که با افزایش pH راندمان جذب نیز افزایش پیدا کرده است، مطالعه حاضر را تأیید می‌کند.

۳-۳- اثر زمان تماس

پس از تعیین pH بهینه، به بررسی آزمایش‌های مربوط به زمان تماس پرداخته شد. در این مرحله از آزمایش‌ها زمان‌های تماس ۱۲۰، ۹۰، ۶۰، ۴۵، ۳۰ و ۱۵ دقیقه منظور شد. شکل ۷ زمان‌های تماس و درصد‌های مربوط به حذف هر یک از فلزات سرب، روی و کادمیم را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل بهترین زمان تماس در جذب هر ۳ فلز توسط جاذب ۱۲۰ دقیقه بوده است. در واقع هر ۳ فلز رفتاری مشابه نشان دادند با این تفاوت که میزان جذب در زمان ۱۲۰ دقیقه برای سرب بیشترین مقدار یعنی ۶۴/۲۱ درصد بود و برای کادمیم با درصد حذف ۵۸/۶۲ کمترین مقدار بود.

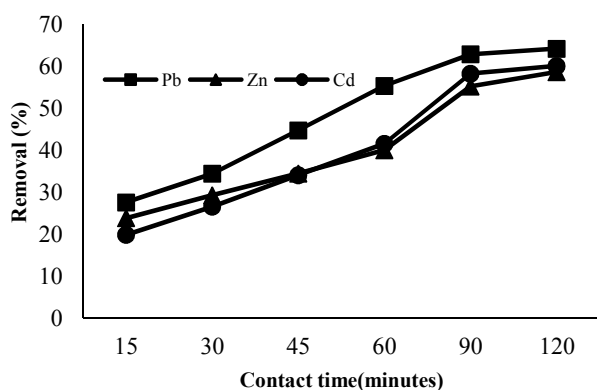


Fig. 7. Removal efficiency of heavy metals with respect to change in contact time

شکل ۷- اثر زمان تماس بر درصد حذف فلزات سنگین

نتایج مطالعه لو 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. جذب نیکل برای غلظت‌های ۱۰ و ۶۰ میلی‌گرم بر دسی مترمکعب به ترتیب در زمان تماس ۱۰ و ۱۲۰ دقیقه به تعادل رسید

پیک 2939 cm^{-1} مشاهده کرد. پیک 1452 cm^{-1} مربوط به باندهای CH و در پیک 1568 cm^{-1} خارج حفره‌ای وجود دارد. در نهایت پیک 1720 cm^{-1} مربوط به پیوندهای C=O می‌باشد.

۳-۲- اثر pH

شکل ۶ اثر pH در حذف فلزات سنگین توسط جاذب را نشان می‌دهد. در pHهای متفاوت ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸ برای فلزات سنگین سرب، روی و کادمیم، بیشترین حذف هر سه فلز سنگین در pH قلیایی یعنی pH برابر ۸ رخ داده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، pH محلول نقش بسیار مهمی در جذب فلزات سنگین توسط جاذب دارد به طوری که در pHهای اسیدی وجود یون H^+ مانع از جذب فلز سنگین بر روی سطح جاذب می‌شود و رقابتی میان سطح جاذب و فلزات سنگین در پیوند با H^+ به وجود آمده و مانع از جذب کامل فلزات می‌شود. اما در pHهای ۵ و بالاتر با افزایش pH محلول، فرایند جذب افزایش چشمگیری پیدا کرده است به طوری که در pH برابر ۸ بیشترین مقدار جذب فلزات روی سطح جاذب رخ داده است. لازم به ذکر است که در pHهای قلیایی به دلیل وجود یون OH^- و احتمال واکنش فلزات سنگین با یون هیدروکسید و رسوب فلزات، pH برابر ۷ به عنوان pH بهینه برای حذف فلزات منظور شده است.

لو و همکاران در بررسی حذف فلز روی و نیکل توسط نانولوله کربنی تک جداره اصلاح شده با هیپوکلرید سدیم نشان دادند که با افزایش pH از ۱ تا ۸، میزان جذب روی افزایش یافت و در

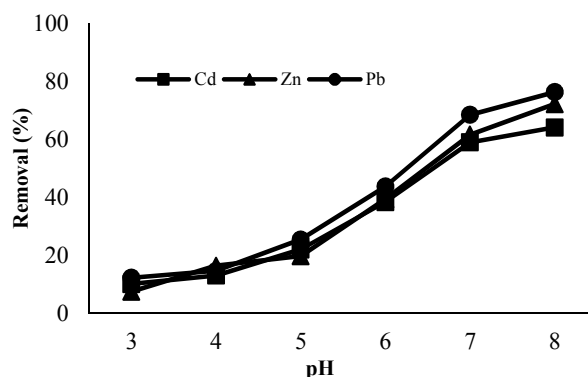


Fig. 6. Removal efficiency of heavy metals with respect to change in pH

شکل ۶- اثر تغییرات pH بر درصد حذف فلزات سنگین



جذب بیشتری اتفاق نمی‌افتد و جذب به حالت تعادل می‌رسد (Zazouli et al., 2009).

در مطالعه حاضر نیز با افزایش مقدار نانولوله کربنی، راندمان حذف افزایش یافت.

۳-۵- اثر غلظت فلزات بهینه

در مرحله سوم از آزمایش‌ها به بررسی غلظت‌های مختلف ۲۰، ۵۰، ۱۰، ۳ و ۱ میلی‌گرم در لیتر فلزات سرب، روی و کادمیم با زمان تماس ۱۲۰ دقیقه و pH برابر ۷ پرداخته شد. در حقیقت هدف از این مرحله از آزمایش‌ها به دست آوردن بهترین غلظت از فلزات که توسط جاذب در شرایط بهینه حذف می‌شوند، بود. شکل ۹ غلظت فلزات بر حسب درصد حذف آن‌ها را نشان می‌دهد. با توجه به نمودار با افزایش غلظت فلزات از ۵ میلی‌گرم در لیتر، میزان جذب نیز با شیب بیشتری افزایش یافت و بیشترین میزان جذب در غلظت ۲۰ میلی‌گرم در لیتر برای هر ۳ فلز رخ داد. از غلظت ۲۰ میلی‌گرم به بعد عمل جذب با افزایش غلظت بسیار کاهش یافت و نمودار سیر نزولی داشت. همان‌طور که در شکل ۹ مشاهده می‌شود میزان جذب در غلظت ۲۰ میلی‌گرم در لیتر به ترتیب برای سرب بیشترین مقدار بود و پس از آن روی و کادمیم قرار داشتند.

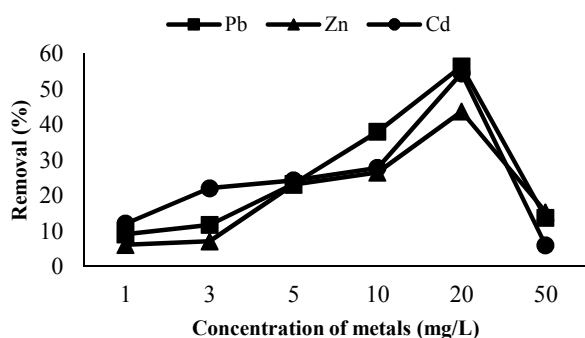


Fig. 9. The effect of concentration of metals on heavy metals removal

شکل ۹- اثر غلظت فلزات بر میزان درصد‌های حذف

هو در پژوهشی در مورد بررسی حذف کروم با استفاده از نانولوله کربنی از محلول‌های آبی نشان داده شد که درصد حذف کروم با افزایش غلظت اولیه آن در محلول کاهش می‌یابد (Igwe et al., 2007) که با نتایج پژوهش حاضر مطابقت دارد.

(Lu et al., 2006). نتایج پژوهش مذکور از این نظر که با افزایش غلظت جاذب، زمان بیشتری برای به تعادل رسیدن میزان جذب و افزایش راندمان جذب لازم است، با مطالعه حاضر مطابقت دارد. ززولی در حذف بیس فنل A توسط کربن فعال و پوسته تخم‌مرغ نشان داد که با افزایش زمان تماس، راندمان حذف افزایش می‌یابد و در زمان ۱۲۰ دقیقه بیشترین حذف حاصل شد (Kosa et al., 2012). نتایج پژوهش حاضر با پژوهش ززولی و همکاران مطابقت دارد که در آن با افزایش مقدار نانولوله کربنی در محلول، راندمان حذف جیوه افزایش یافته است (Zazouli et al., 2013).

۳-۴- اثر جرم جاذب

در این مرحله از آزمایش‌ها بهترین جرم جاذب در جذب فلزات تعیین شد. شکل ۸ مقادیر مختلف جرم جاذب بر حسب درصد حذف فلزات سنگین در شرایط بهینه به دست آمده در مراحل قبل را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل با افزایش جرم جاذب میزان جذب همه فلزات افزایش یافته به طوری که در جرم ۳۰۰ میلی‌گرم از جاذب بیشترین درصد‌های حذف فلزات به دست آمد. بیشترین درصد‌های حذف به ترتیب برای کادمیم ۷۷/۷۰ درصد و سرب ۷۰/۰۱ درصد بوده و کمترین درصد حذف در جرم ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر مربوط به فلز روی برابر ۶۴/۲۲ درصد است.

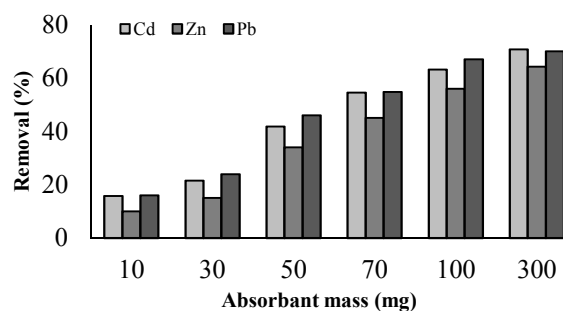


Fig. 8. Removal efficiency of heavy metals with respect to change in absorbent mass

شکل ۸- اثر تغییرات جرم جاذب بر درصد حذف فلزات

ززولی و همکاران در بررسی حذف کادمیم با نانولوله‌های کربنی تک جداره با عامل ال-سیستین نشان دادند که با افزایش جرم جاذب تا یک مقدار مشخص، جذب افزایش می‌یابد و بعد از آن



میلی گرم در لیتر و k_L ضریب لانگمیر بر حسب میلی گرم بر گرم مربوط به انرژی اتصال است.

معادله فروندلیچ به صورت زیر بیان می شود

$$q_e = KC_e \frac{1}{n} \quad (3)$$

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

که در آن

q_e و C_e در معادله لانگمیر تعریف شدند. K و n ثابت های تجربی هستند که به ترتیب با حداکثر ظرفیت پیوند و قدرت پیوند مرتبط می باشند.

جدول ۱ پارامتر تعیین کننده ضریب همپوشانی (R^2) مربوط به ایزوترم های جذب سطحی فلزات سنگین سرب، روی و کادمیم توسط نانو لوله های کربنی اصلاح شده با کیتوزان را نشان می دهد. مقایسه رگرسیون خطی ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ و ضریب تعیین R^2 جذب سطحی تعیین کننده نوع ایزوترم جذب غالب در فرایند جذب است. با توجه به شکل های ۱۰، ۱۱ و ۱۲ مقدار R^2 حاصل از ایزوترم جذب فروندلیچ برای سرب، روی و کادمیم به ترتیب برابر ۰/۹۵۹۸، ۰/۹۵۶۵ و ۰/۹۵۵۹ است.

جدول ۱- ضریب تعیین R^2 برای جذب سطحی فلزات سنگین سرب،

روی و کادمیم توسط نانو لوله های کربنی اصلاح شده با کیتوزان

Table 1. Determinant coefficient (R^2) for adsorption of heavy metals (Cd, Cu and Zn) by carbon nanotubes modified with chitosan

Metallic ion	Langmuir isotherm	Freundlich isotherm
	R^2 overlap coefficient	
Zinc	0.8947	0.9565
Cadmium	0.7409	0.9559
Lead	0.8547	0.9598

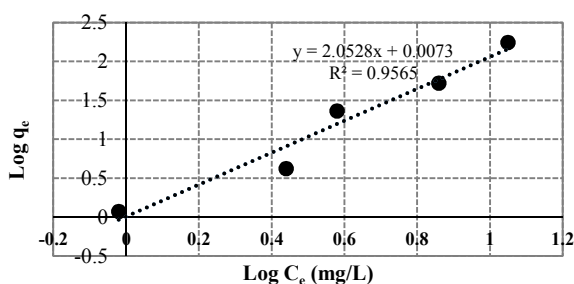


Fig.10. Plot of Freundlich adsorption isotherms for zinc
شکل ۱۰ - نمودار ایزوترم جذب فروندلیچ برای فلز روی

همچنین ززولی و ویسی در حذف بیس فنل A توسط کربن فعال و پوسته تخم مرغ نشان دادند که مدل پاسخ سطحی برای تحقیق مناسب بوده است (Zazouli et al., 2013). در مطالعه حاضر نیز مشخص شد که مدل پاسخ سطحی برای این آزمایش مناسب است و با تحقیق ززولی و ویسی مطابقت دارد. با افزایش زمان تماس، pH و میزان جاذب راندمان حذف افزایش می یابد. نانولوله کربنی چند جداره اصلاح شده به علت داشتن سطح تماس بالا و نفوذپذیری بالا، یک جاذب خوب برای حذف فلزات سنگین می باشد که با افزایش زمان تماس، pH و میزان جاذب راندمان حذف افزایش می یابد.

۳-۶- بررسی ایزوترم های جذبی

مطالعات تعادلی که مشخص کننده ظرفیت جاذب و نسبت های تعادلی بین ماده جاذب و جذب شونده هستند، توسط ایزوترم های جذب سطحی قابل توصیف می باشند که معمولاً شامل نسبت بین مقدار جذب شده و باقیمانده در محلول در حال تعادل و در دمای ثابت است. نخستین و ساده ترین روابط شناخته شده در توصیف معادله جذب سطحی، ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ است (Igwe et al., 2007) مدل های ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ معمولاً برای توصیف ایزوترم جذب سطحی ترکیبات حاصل از مایعات بر روی جامدات استفاده می شوند که در این پژوهش از این دو مدل برای بیان کمی جذب فلزات سنگین سرب، روی و کادمیم استفاده شد. مدل فروندلیچ به ناهمگنی سطوح جاذب می پردازد و مدل لانگمیر به در دست بودن سطوح محدودی از ماده برای جذب سطحی اشاره دارد. معادله لانگمیر به صورت زیر است

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{k_L q_{max}} \quad (2)$$

که در این معادله

q_e مقدار میلی گرم جذب شده به ازای واحد جرم جذب در شرایط تعادل بر حسب میلی گرم بر گرم، C_e غلظت تعادلی آلاینده بر حسب میلی گرم در لیتر، q_{max} مقدار میلی گرم ماده جذب شده مورد نیاز برای ظرفیت تک لایه به ازای واحد جرم جاذب بر حسب



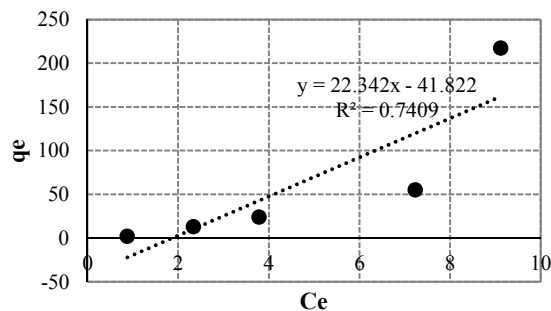


Fig.14. Plot of Langmuir adsorption isotherms for cadmium

شکل ۱۴- ایزوترم جذب لانگمیر برای فلز کادمیم

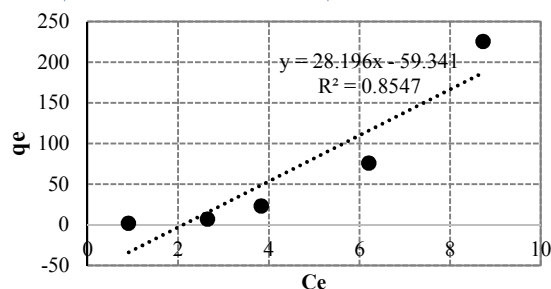


Fig.15. Plot of Langmuir adsorption isotherms for lead

شکل ۱۵- ایزوترم جذب لانگمیر برای فلز سرب

۴- نتیجه‌گیری

نتایج آزمایش‌ها نشان داد اصلاح نانولوله‌های کربنی چند جداره با کیتوزان باعث افزایش ظرفیت جذب سطحی در فرایند جذب فلزات سنگین شده است. pH بهینه حذف فلزات سنگین سرب، روی و کادمیم ۷ به دست آمد. با توجه به اینکه pH برابر ۷ در حدود pH آب‌های طبیعی است و بنابراین نیازی به تغییرات pH در حین کار با جاذب نیست. این امر باعث کاهش هزینه‌ها در استفاده از جاذب در صنعت خواهد شد. زمان تماس بهینه حذف در مورد همه فلزات حدود ۱۲۰ دقیقه به دست آمد. در زمان‌های بالاتر یعنی ۱۸۰ و ۲۴۰ دقیقه جاذب رفتار جذب و واجذب از خود نشان داده که زمان بهینه ۱۲۰ دقیقه انتخاب شد. با افزایش غلظت فلزات سنگین سرب، روی و کادمیم تا غلظت ۲۰ میلی‌گرم در لیتر میزان جذب افزایش پیدا کرد. در غلظت‌های بالاتر با توجه به ثابت بودن مقدار جاذب، جذبی صورت نگرفت زیرا نتایج آزمایش‌ها نشان داد که با افزایش مقدار جاذب درصد حذف فلزات و فرایند جذب بهتر صورت می‌گیرد. فرایند جذب سطحی برای فلزات سرب، روی و کادمیم از مدل ایزوترم فروندلیچ تبعیت کرده است. بنابراین در مجموع با توجه به فراوانی، در دسترس بودن و ارزان بودن کیتوزان

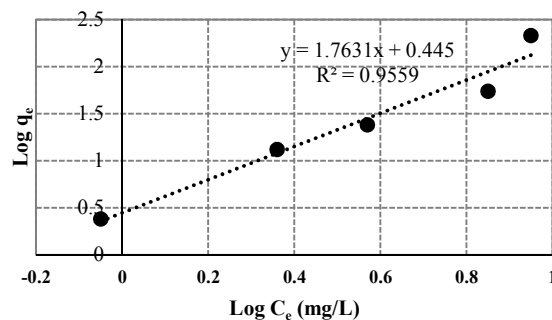


Fig.11. Plot of Freundlich adsorption isotherms for cadmium

شکل ۱۱- ایزوترم جذب فروندلیچ برای فلز کادمیم

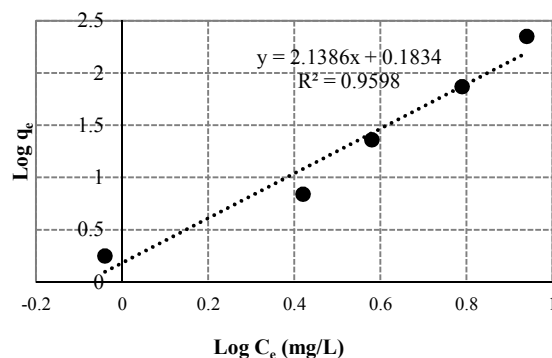


Fig.12. Plot of Freundlich adsorption isotherms for lead

شکل ۱۲- ایزوترم جذب فروندلیچ برای فلز سرب

شکل‌های ۱۳، ۱۴ و ۱۵ مقدار R^2 در ایزوترم جذب لانگمیر را به ترتیب برای فلز روی، کادمیم 0.7409 و سرب 0.8547 نشان می‌دهد. بنابراین ایزوترم جذب فروندلیچ با توجه به بیشتر بودن ضریب همپوشانی R^2 فرایند جذب را بهتر توصیف می‌کند و نانولوله‌های کربنی اصلاح شده در فرایند جذب تبعیت بیشتری از این نوع ایزوترم دارند.

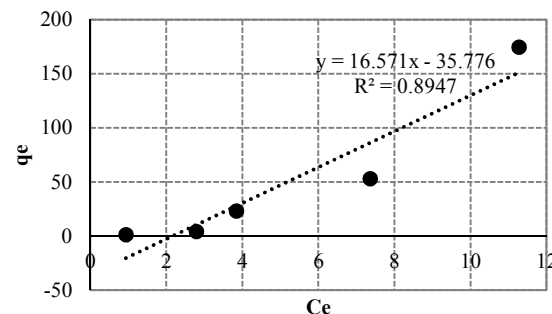


Fig.13. Plot of Langmuir adsorption isotherms for zinc

شکل ۱۳- ایزوترم جذب لانگمیر برای فلز روی



راهکاری نوین و نویدبخش در حذف سرب، روی و کادمیم از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گیرد.

و همچنین راندمان بالا جاذب سنتز شده در حذف فلزات سنگین سرب، روی و کادمیم در شرایط بهینه مورد قبول، استفاده از نانو لوله‌های کربنی چند جداره اصلاح شده با کیتوزان می‌تواند به‌عنوان

References

- Boparai, H.K., Joseph, M. & O'Carroll, D.M. 2010. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nanozerovalent iron particles. *Journal of Hazardous Materials*, 186 (1), 458-465.
- Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M. & Adrian, D.D. 1999. A review of potentially low-cost sorbents. *Water Research*, 33(11), 2469-2479.
- Ekinci, E., Budinova, T., Yardim, F., Petrov, N., Razvigorova, M. & Minkova, V. 2002. Removal of mercury ion from aqueous solutions by activated carbons obtained from biomass and coals. *Fuel Processing Technology*, 77- 78(1), 437-443.
- Gibicar, D., Horvat, M., Logar, M., Fajon, V., Fahnoga, I. & Ferrara, R. 2009. Human exposure to mercury in the vicinity of chlor-alkali plant. *Environment Research*, 109(1), 355-367.
- Girginova, P.I., Daniel-da-silvia, A.L., Lopes, C.B., Figueira, P., Otero, M., Amaral, V.S., et al. 2010. Silica coated magnetite particles for magnetic, removal of Pb^{+2} from water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 345(2), 234-240.
- Herrero, R., Lodeiro, P., Castro, C.R., Vilarin, T. & Vicente, M.E.S.D. 2005. Removal of organic mercury from aqueous solutions biomass of the marine Macroalga *Cystoseira baccata*. *Water Research*, 39(14), 3199-3210.
- Igwe, J. C. & Abia, A. A. 2007. Adsorption isotherm studies of Cd (II), Pb (II) and Zn (II) ions bioremediation from aqueous solution using unmodified and EDTA-modified maize cob. *Eclat. Quim.*, 32(1), 33-42.
- Kosa, S.A., Al-Zahrani, G. & Abdel Salam, M. 2010. Removal of heavy metals from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes modified with 8-hydroxyquinoline. *Chemical Engineering Journal*, 181-182(0), 159-168.
- Li, P., Feng, X.B., Qiu, G.L., Shang, L.H. & Li, Z.G. 2009. Heavy metal pollution in Asia: A review of the contaminated sites. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2-3), 591-601.
- Lu, C. & Chiu, H. 2006. Adsorption of zinc (II) from water with purified carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 61(4), 1138-1145.
- Ren, X., Chen, C., Nagatsu, M. & Wang, X. 2010. Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review. *Chemical Engineering Journal*, 170(2-3), 395-410.
- Shamspur, T. & Mostafavi, A. 2009. Application of modified multiwalled carbon nanotubes as a sorbent for simultaneous separation and preconcentration trace amounts of Au (III) and Mn (II). *Journal of Hazardous Materials*, 168(2009), 1548-1553.
- Stephen Inbaraj, B. & Sulochana, N. 2006. Lead adsorption on a carbon sorbent derived from fruit shell of terminaliacatappa. *Journal of Hazardous Material*, 133(13), 283-290.
- Tofighy, M.A. & Mohammadi, T. 2011. Permanent hard water softening using carbon nanotube. *Sheets Desalination*, 268(1-3), 208-213.



- Vukovic, G.D., Marinkovic, A.D., Colic, M., Ristic, M.D, Alesksic, R., Peric-Grujic, A.A., et al. 2010. Removal of cadmium from aqueous solutions by oxidized and ethylenediamine functionalized multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 157(2010), 238- 248.
- Yan-hui, L., Ze-chao, D. & Zhao-kun, L. 2004. Removal of heavy metal from aqueous solutions by carbon nanotubes: Adsorption equilibrium and kinetic. *Journal of Environmental Sciences*, 16(2), 208-211.
- Yardim, F., Budinova, T., Ekinci, E., Petrov, N., Razvigorova, M. & Minkova, V. 2003. Removal of mercury (II) from aqueous solutions by activated carbons obtained from furfural. *Chemosphere*, 52(5), 835-841.
- Zazouli, M.A. & Veisi F. 2013. Modeling bisphenol a removal from aqueous solution by activated carbon and eggshell. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, 23, 129-138. (In Persian)
- Zazouli, M.A., Yousefi, Z., Taghavi, M., Akbari, B. & Yazdani, J. 2013. Cadmium removal from aqueous solutions using L-Cysteine functionalized single-walled carbon nanotubes. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, 23(98), 37-47. (In Persian).
- Zhu, J., Deng, B., Yang, J. & Gang, D. 2009. Modifying activated carbon with hybrid ligands for enhancing aqueous mercury removal. *Carbon*, 47(8), 2014-2025.

