

بررسی میزان جذب آرسنیک از محلول‌های آبی با استفاده از نانولوله‌های کربنی چند جداره عامل‌دار شده (MWCNTs-COOH) با روش مغناطیسی (Fe_3O_4)

معصومه خراسانی علمداری^۱، عطا اله ندیری^{۲*}، حسین غفوریان^۳، سینا صادق فام^۴، مریم قره‌خانی^۵

۱- دکتری آمایش محیط زیست، دانشکده علوم و فنون دریایی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران.

۲- استاد گروه علوم زمین، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

۳- استاد دانشکده علوم و فنون دریایی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران.

۴- دانشیار دانشکده عمران و محیط زیست، دانشگاه مراغه، مراغه، ایران.

۵- دکتری هیدروژئولوژی، گروه علوم زمین، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

* نویسنده مسئول: nadiri@tabrizu.ac.ir

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۲/۰۶/۱۲

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۰۶/۱۳

چکیده

روش جداسازی مغناطیسی به دلیل سرعت بالای جداسازی و همچنین راندمان بالا به طور گسترده‌ای در حذف آلاینده‌ها استفاده می‌شود. ترکیب نانوذرات مغناطیسی با سایر جاذب‌ها نه تنها تاثیری بر خواص مغناطیسی‌شان نمی‌گذارد بلکه منجر به ایجاد جاذب‌هایی می‌شود که فرایند تصفیه را بهبود می‌بخشد. هدف از این پژوهش سنتز نانولوله‌های کربنی چند جداره مغناطیسی شده با نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) برای حذف فلز سنگین آرسنیک از محیط‌های آبی است. سنتز مغناطیسی شده با نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4 -f/MWCNTs) با روش هم‌ترسیبی شیمیایی تهیه گردید و مشخصات فیزیکی و ساختاری جاذب با تکنیک‌های FESEM-EDX, TEM, XRD مورد آنالیز قرار گرفت. سپس تاثیر تغییرات pH (۱۰-۲)، زمان تماس (۱۵-۲۴۰ دقیقه)، مقدار جاذب (۰.۱-۰.۲ گرم)، غلظت اولیه آرسنیک (۱۲-۲ mg/L) بررسی و بهینه سازی شد، ایزوترم و سنتیک واکنش نیز تعیین گردید. شرایط بهینه به دست آمده جهت حذف آرسنیک با جاذب مغناطیسی pH=۲، مقدار ۰.۰۲ گرم جاذب در غلظت ۶ میلی گرم در لیتر و در دمای محیط می‌باشد. همچنین نمودارهای تعیین برازش، مدل های فروندلیچ و شبه درجه دوم به ترتیب به عنوان مدل های بهینه ایزوترمی و سینتیکی تعیین شد، مدل فروندلیچ ($R^2=0.988$) و معادله مرتبه دوم ($R^2=1$) به دست آمد.

کلمات کلیدی: ایزوترم، آرسنیک، بهینه، جاذب، فروندلیچ.

مقدمه

کشاورزی وارد می‌شود، همچنین این عنصر از طریق فعالیت‌های انسانی وارد آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌شود (Köck-Schulmeyer et al., 2013). هر چند این عنصر نیز مانند سایر فلزات سنگین برای حیات، مهم و ضروری تلقی می‌گردد، ولی در مقادیر زیاد دارای جنبه‌های زیان آوری برای انسان و سایر جانداران شده است که پس از ورود به بدن انسان به سختی از بدن دفع می‌گردد، با ایجاد اختلال در سیستم عصبی، گردش خون، گوارش و پوست، سلامتی انسان را تهدید می‌کند حتی در مسمومیت‌های حاد موجب مرگ افراد می‌شود (Abedin et al, 2002; Wang and Lemley, 2002; Real et al., 2007) ایران و سازمان بهداشت جهانی (World Health

با پیشرفت‌های بشر در عرصه‌های مختلف، هنوز بسیاری از مخاطرات ناشی از فعالیت‌های انسانی اثر شدیدی بر محیط پیرامون دارد، مخصوصاً در اثر فعالیت‌های صنعتی و معدنی، آلودگی‌های زیست محیطی به طور قابل توجهی افزایش یافته و به یک مسئله مهم جهانی تبدیل شده است (خراسانی، ۱۳۹۲). آرسنیک یکی از این آلاینده‌هاست که در محیط زیست به اشکال گوناگونی وجود دارد که از آن جمله می‌توان به AS (0)، AS (III)، AS (V)، AS (III) اشاره نمود (Eisler, 2000).

آرسنیک از طریق سموم (از جمله آفت‌کش‌ها، علف‌کش‌ها، حشره‌کش‌ها) به فاضلاب‌های شهری و از آن جا به رواناب‌های

مواد و روش‌ها

محلول استوک آرسنیک با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر با حل کردن ۱/۳۲ گرم As_2O_3 در ۱ لیتر آب مقطر تهیه شد. برای افزایش حلالیت اکسید آرسنیک (As_2O_3) از ۴ گرم NaOH استفاده شد. مواد مورد استفاده برای تنظیم pH در ابتدای آزمایش جذب شامل HCl ۰/۱M و $NaOH$ ۰/۱M است. تمام مواد شیمیایی در مطالعه حاضر درجه خلوص بالایی داشته که از شرکت مرک (آلمان) تهیه شده است. این مواد شیمیایی شامل اکسید آرسنیک (As_2O_3)، کلرید آهن II ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$)، کلرید آهن III ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)، اسید کلریدریک (HCl)، هیدرو اکسید سدیم (NaOH)، پرمنگنات پتاسیم ($KMnO_4$) و اسید سولفوریک (H_2SO_4) می‌باشد. نانولوله‌های کربنی پودری از US Research Nanomaterials, Inc خریداری شده است.

اندازه داخلی کامپوزیت مغناطیسی نانولوله‌های کربنی $50-300\text{ nm}$ ، محدوده طولی آن بین $10-20\text{ um}$ با درجه خلوص ۹۵٪ است. در ابتدا ۱ گرم نانولوله کربن را در ۱۰۰ میلی لیتر اتانول (۹۵٪) در دستگاه التراسونیک در دمای محیط به مدت ۱ ساعت قرار داده شد که این کار به افزایش سطح ماده جذب کمک می‌کند. در ادامه محلول را از کاغذ صافی واتمن ۰/۴۵ عبور داده شد و بعداز شستشو با آب مقطر، در آن در دمای $100^\circ C$ ، آب اضافی آن تبخیر و خشک گردید. مجدد در ادامه ۱ گرم نانولوله کربنی خشک شده در محلول ۲۰۰ML اسید سولفوریک H_2SO_4 ۰/۵ M (۹۸٪) به مدت ۳۰ دقیقه در اولتراسونیک قرار گرفت و سپس محلول $MWCNTs/H_2SO_4$ با $KMnO_4$ 250 Mg/gr ترکیب گردید. به دلیل احتمال خطر انفجار، ۲۰۰ML H_2SO_4 با آب مقطر رقیق گردید (100 cc).

پس از خنک شدن محلول $KMnO_4/MWCNTs$ ، برای ترکیب از روش ریفلکس به مدت ۵ ساعت در دمای $150^\circ C$ استفاده شده است. بعداز جداسازی ماده از محلول به وسیله کاغذ صافی واتمن ۰/۴۵ و از HCl (۳۷٪) و آب مقطر برای شستن نانوکامپوزیت استفاده شد و در دمای $100^\circ C$ به مدت ۵ ساعت در داخل آن خشک شد. برای ساخت نانولوله‌های کربنی مغناطیسی، ۱ گرم پودر نانولوله کربنی اصلاح شده در ۱۰۰ میلی لیتر محلول اتانول در حمام اولتراسونیک به مدت ۱۰ دقیقه قرار گرفت، برای سنتز مواد کلرید آهن II

(Organization) ۱۰ میکروگرم بر لیتر می‌باشد (Guidelines for Drinking-Water Quality, 2011; Iran IoSaRo (Drinking water, 2010).

روش‌های متعددی در تصفیه آب وجود دارد که می‌توان مقادیر آرسنیک در آب و پساب را به حد مجاز رسانید؛ از جمله اسمز معکوس، الکترولیز، انعقاد و لخته‌سازی و جذب سطحی که هر کدام بنا به شرایط استفاده، مزایا و معایب ویژه خود را دارد. روش جذب سطحی با استفاده از جاذب‌هایی با کارایی بالا در حذف فلزات سنگین و سایر آلاینده‌ها مورد توجه قرار گرفته است (نخعی و همکاران، ۱۴۰۲؛ میرحسینی و همکاران، ۱۳۹۵).

نانولوله‌های کربنی که سطح ویژه بسیار بالا، نفوذپذیری زیاد، ساختار لایه لایه، توخالی و ظرفیت جذب بالایی دارند می‌توانند به عنوان جاذب مواد آلی و غیرآلی مورد استفاده قرار بگیرند (Zazouli et al., 2013; Shahryari et al., 2010; Esfahani et al., 2011). علی‌رغم اهمیت نانولوله‌های کربنی (CNPs) در تصفیه آب، از مهمترین مشکلات این جاذب‌ها آلودگی ثانویه و عدم قابلیت جداسازی این جاذب‌ها از محلول‌ها می‌باشد. با مغناطیسی کردن ماده جاذب و جداسازی از آب تصفیه شده با کمک یک آهنربای خارجی امکان‌پذیر است علاوه بر این وجود مواد اکسید آهن در جاذب (Fe_3O_4 -f/MWCNTs) منجر به پایداری شیمیایی، کاهش سمیت و قابلیت بازیافت مناسب می‌گردد (Hu et al., 2008; Zhong et al., 2006). Liliana et al., 2006 و همکاران با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 توانستند ۶۹/۴۶٪ آرسنیک را از محیط آب آلوده به آرسنیک، حذف کنند (Liliana et al., 2016).

نانولوله‌های کربنی چندجداره در فناوری نانو به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی خاص خود ترجیح داده می‌شود و نیز به علت سطح ویژه بالا و توزیع اندازه ذرات یکنواخت برای حذف فلزات سنگین از جمله آرسنیک کاربرد دارد. برای افزایش سطح جذب جاذب به وسیله اسیدهایی با درصد بالا، گروه‌های عاملی جدید کربن بر روی MWCNTs تشکیل شد. مواد کامپوزیتی جدید با تخلخل بالا (MWCNTs-COOH) نسبت به (MWCNTs) سنتز شد که یک جاذب مناسب برای تصفیه فاضلاب می‌باشد. نوآوری پژوهش حاضر مربوط به مغناطیسی کردن جاذب پس از عامل‌دار کردن آن می‌باشد که مطالعاتی در این زمینه تاکنون انجام نشده است.

¹ Fe_3O_4 /functional multi-walled carbon nanotubes

پارامتر جذب آرسنیک

در مطالعه حاضر به منظور بهینه‌سازی فرآیند، ابتدا تأثیر pH بر جذب آرسنیک در محدوده (۱۰-۲) بررسی و مقدار بهینه آن تعیین شد. برای تنظیم pH، از ۰/۱M HCL و ۰/۱M NaOH استفاده شد. سپس تأثیر زمان تماس در pH بهینه در بازه زمانی (۲۴۰ تا ۱۵) دقیقه تعیین گردید. تعیین pH و زمان بهینه با در نظر گرفتن ۶ mg/L غلظت اولیه آلاینده، ۰/۰۲ gr جذب، تأثیر دو فاکتور غلظت‌های اولیه آرسنیک در محدوده (۱۲-۲) و دوزهای مختلف جذب در محدوده (۰/۰۲-۰/۱ gr/L) مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت به منظور تعیین ظرفیت جذب، سرعت واکنش و مدل فرآیند جذب، معادلات ایزوترم و سینتیک جذب بررسی شد.

ایزوترم جذب

ایزوترم‌ها به‌عنوان یک پارامتر مهم در طراحی سیستم‌های جذب و توصیف‌کننده رابطه بین غلظت ماده جذب شونده و ظرفیت جذب یک جذب به حساب می‌آیند. مدل‌ها و معادلات ایزوترم‌های تعادلی جذب برای توصیف خواص سطحی جذب به کار برده می‌شوند. برای این منظور در این مطالعه از مدل‌های ایزوترم تعادلی مرسوم لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد.

مدل ایزوترم لانگمویر بر مبنای جذب یک لایه‌ای و یکنواخت (همگن) ماده جذب شونده با انرژی یکسان بر تمام سطوح بر روی جذب است. در حالی که معادله تجربی ایزوترم فروندلیچ، بر مبنای جذب چندلایه‌ای و ناهمگن ماده جذب شونده روی جذب می‌باشد. معادلات خطی مدل‌های فوق به صورت روابط ۳ و ۴ هستند (Kakavandi et al., 2013).

معادله لانگمویر:

$$C_e/q_e = 1/(qm b) + C_e/qm \quad (3)$$

معادله فروندلیچ:

$$\ln q_e = \ln K_f + 1/n (\ln C_e) \quad (4)$$

در معادله لانگمویر، q_e میزان آرسنیک جذب شده به وسیله جذب در شرایط تعادل بر حسب (mg/g)، C_e غلظت تعادلی ماده جذب شونده بر حسب (mg/L)، مقادیر پارامتر qm به (mg/g) که حداکثر ظرفیت جذب جذب، b ضریب لانگمویر است (ثابت تعادل توزیع یون فلزی بین دو فاز جامد و مایع).

($FeCl_2 \cdot 4H_2O$) و کلرید آهن ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) III با نسبت مولی (۴:۴:۱۱) در ۲۷ میلی لیتر آب دیونیزه مخلوط شد. ۵ میلی لیتر هیدروکسید سدیم غلیظ (pH=۷) به منظور تسهیل محیط پایه در محلول با دور کم هم‌زن اضافه شد و با استفاده از هیتر هم‌زن مغناطیسی به دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد رسید و با سرعت ۶۰۰ دور در دقیقه حرارت داده شد. زمانی که حرارت لازم محقق گردید، ترکیب آهن به صورت قطره‌ای به نانولوله‌های کربنی از قبل تهیه شده، اضافه گردید و به مدت نیم ساعت تحت هم‌زن مغناطیسی (۶۰۰ دور در دقیقه) مدام عمل هم‌زدن و حرارت‌دهی ادامه یافت.

بعدها جداسازی ترکیب و محلول، عمل شستشو با آب مقطر انجام شد و در آن حلال در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا زمانی که به‌طور کامل آب اضافی گرفته و خشک شود و در گام بعدی، مواد به‌دست آمده در ظرف مخصوص مقاوم به حرارت کوره با استفاده از اسپاتول به آرامی ریخته شد و در راکتور شیشه‌ای کوره برقی به قطر ۵۰ میلی متر و طول ۱۰۰ میلی متر، به مدت ۳ ساعت در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد گذاشته شد (Liu et al., 2010). برای جداسازی جذب، از آهنربای استوانه‌ای شکل ۱/۳ تسلا استفاده شد و برای استفاده‌های بعدی در داخل دسیکاتور نگهداری شد.

آزمایشات جذب در سیستم ناپیوسته

این مطالعه به صورت تجربی، در مقیاس آزمایشگاهی انجام شده است. پارامترهای مورد مطالعه در طی فرآیند جذب شامل pH در ۵ سطح، زمان تماس در ۷ سطح، مقدار جذب در ۴ سطح، غلظت اولیه آرسنیک در ۶ سطح می‌باشد که بر اساس مطالعات گذشته و تجربیات شخصی تعیین شدند. تمام نمونه‌ها به صورت ۳ بار تکرار مورد آنالیز قرار گرفت در ادامه کلیه آزمایشات در ارلن‌هایی با حجم ۵۰ ml انجام گرفت و در نهایت ایزوترم، سینتیک فرآیند جذب در شرایط بهینه، مطالعه و مقادیر هر یک از پارامترهای مربوط به آن‌ها محاسبه گردید. ظرفیت جذب آرسنیک توسط جذب سنتز شده و همچنین میزان جذب به ترتیب از روابط ۱ و ۲ تعیین شدند (Thakur et al., 2010).

$$q_e = (C_0 - C_e) / mv \quad (1)$$

$$A (\%) = 100(C_0 - C_e) / C_0 \quad (2)$$

q_e میزان آرسنیک در هر گرم جذب (mg/g)، C_0 غلظت اولیه آرسنیک (mg/L)، C_e غلظت تعادلی آرسنیک بعد از جذب سطحی (mg/L)، V حجم محلول (L) و m جرم جذب (g) هستند.

خطی نمودار $\ln(qe-qt)$ در مقابل t می‌باشد. همچنین مدل سنتیکی شبه مرتبه دوم بیان کننده این است که جذب شیمیایی، مرحله کند کننده سرعت و کنترل کننده فرآیندهای جذب سطحی بوده و بر مبنای جذب فاز جامد می‌باشد که در آن سرعت اشغال مکان‌های جذب، متناسب با مجذور تعداد مکان‌های اشغال نشده است که به صورت رابطه ۶ بیان می‌شود.

$$\frac{t}{qt} = 1/(k_2qe^2) + ((1)/(qe)) \quad (6)$$

K_2 ثابت تعادل سنتیکی مرتبه دوم بر حسب $(mg/g \text{ (min)})$ می‌باشد که مقدار K_2 و qe از محاسبه شیب و عرض از مبدا نمودار به دست می‌آید.

نتایج و بحث

بررسی خصوصیات مورفولوژی جاذب مغناطیسی شده EDS- FESEM

ویژگی‌های سطحی نانولوله‌های کربنی مغناطیسی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) در 10 Kev با قابلیت بزرگ‌نمایی برابر 10^5 تا 5×10^5 و قدرت تفکیکی بالا از سطوح در شکل ۱ نشان داده شده است. شکل‌های مذکور خلل و فرج‌های موجود در سطح آهن، نانولوله کربنی و نانولوله‌های کربنی مغناطیسی را با اندازه‌های مختلف نشان می‌دهد. اندازه متوسط ذرات و مورفولوژی $(Fe_3O_4-f/MWCNTs)$ ، $82/62 \text{ nm}$ نانومتر می‌باشد. $Fe_3O_4-f/MWCNTs$ توزیع اندازه بالاتری در مقایسه با $MWCNTs$ را نشان می‌دهد. سطح جاذب یکنواخت نبوده و منافذ زیادی روی سطح آن مشاهده می‌شود.

در معادله فروندلیچ، K_f و n نیز ثابت‌های فروندلیچ هستند که n شاخص میزان مطلوبیت فرآیند جذب (شدت جذب) و K_f ظرفیت جذب جاذب در غلظت واحد بر حسب (mg/g) است. در این مدل مقادیر n کمتر از یک نشان دهنده جذب ضعیف و مقادیر 1 تا 2 و 2 تا 10 به ترتیب بیانگر جذب به‌طور متوسط و مطلوب است (Kakavandi et al., 2013). مقادیر پارامترهای n و K_f به ترتیب از طریق شیب و عرض از مبدا نمودار خطی $\ln qe$ در مقابل $\ln Ce$ تعیین می‌شوند.

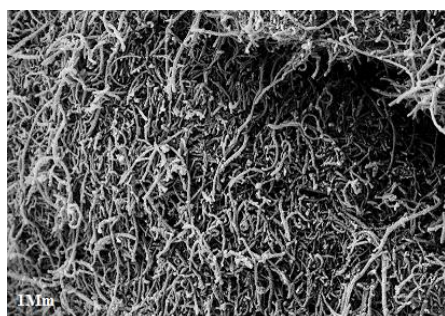
سنتیک جذب

معادلات سینتیکی به‌منظور بررسی فاکتورهای مؤثر بر سرعت واکنش مورد استفاده قرار می‌گیرد. در بررسی حاضر از مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم که بیشترین استفاده را دارند، برای مدل‌سازی فرآیند جذب آرسنیک بر روی $Fe_3O_4-f/MWCNTs$ استفاده شد. روابط سینتیکی خطی شبه درجه اول و دوم به ترتیب به محور معادلات ۵ و ۶ بیان می‌شوند (Kakavandi et al., 2013).

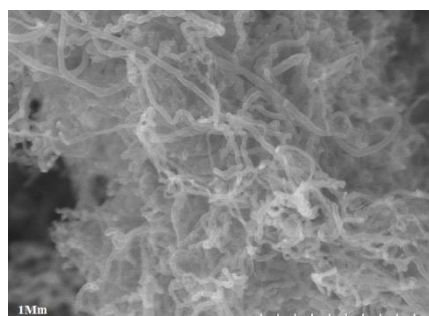
مدل سنتیکی شبه مرتبه اول نشان می‌دهد که بر مبنای ظرفیت جامد، نفوذ از داخل یک لایه اتفاق می‌افتد که در آن تغییرات در مقدار جذب با زمان، متناسب با تعداد مکان‌های اشغال نشده در سطح نانوذرات است که به صورت رابطه ۵ می‌باشد:

$$\ln(qe-qt) = \ln qe - k_1 t \quad (5)$$

qe مقدار آرسنیک جذب‌شده در حالت تعادل، qt مقدار آرسنیک جذب‌شده در زمان t و K_1 ثابت تعادلی سرعت سنتیکی مرتبه اول (min^{-1}) می‌باشند که مقدار K_1 ، شیب



(b)



(a)

شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) (a) از سطح نانولوله‌های کربنی با بزرگنمایی (1Mm) (b) نانولوله‌های کربنی مغناطیسی شده با بزرگنمایی (1Mm).

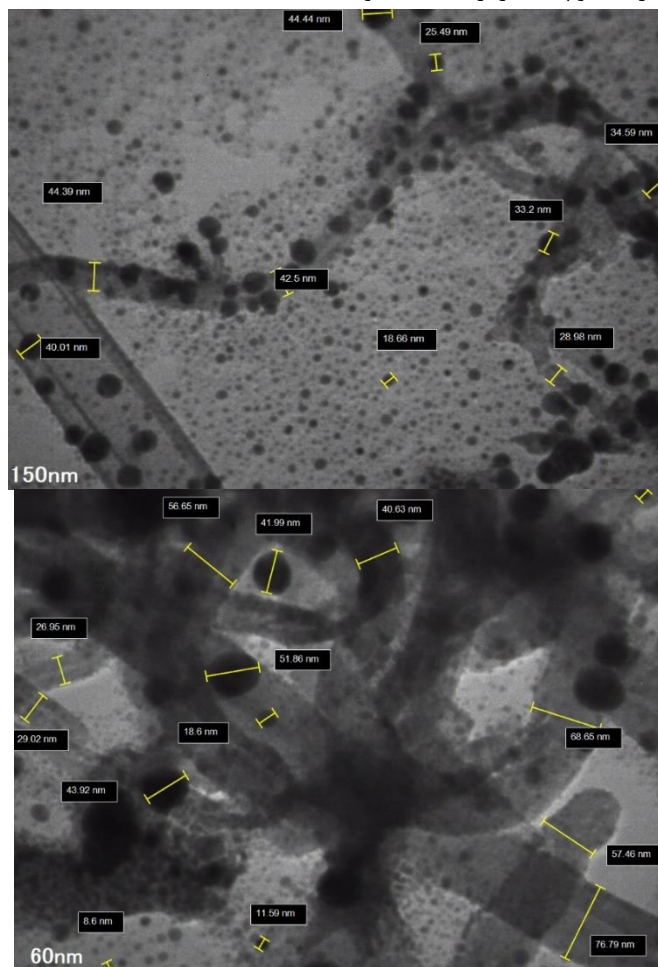
Figure 1- Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) image (a) Surface of carbon nanotubes at magnification 1 Mm, (b) Magnetically modified carbon nanotubes at magnification 1 Mm.

است. با توجه به تصاویر FESEM و مقایسه آن با تصاویر TEM مشاهده می‌شود که دو تصویر تطابق زیادی باهم دارند و گویای این موضوع است که ذرات مغناطیسی به‌طور موفقیت‌آمیزی

بررسی خصوصیات ساختاری جاذب مغناطیسی شده TEM در شکل ۲ خصوصیات ساختاری جاذب مغناطیسی توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نشان داده شده

اندازه ذرات بزرگ برابر ۷۶/۷۹ nm قابل مشاهده است (شکل ۲).

سنتز و بر روی نانولوله‌های کربنی نشانده شده است. نانوذرات اکسید آهن بر روی نانولوله‌های کربنی دارای ساختاری درهم تنیده و تقریباً غیریکنواخت است و چندین نانو کریستال تشکیل شده است که اندازه ذرات کوچک، برابر ۸/۶ nm و



شکل ۲- عکس میکروسکوپ الکترونی عبوری از جاذب (Fe₃O₄-f/MWCNTs) با بزرگنمایی ۱۵۰ nm و ۶۰ nm.

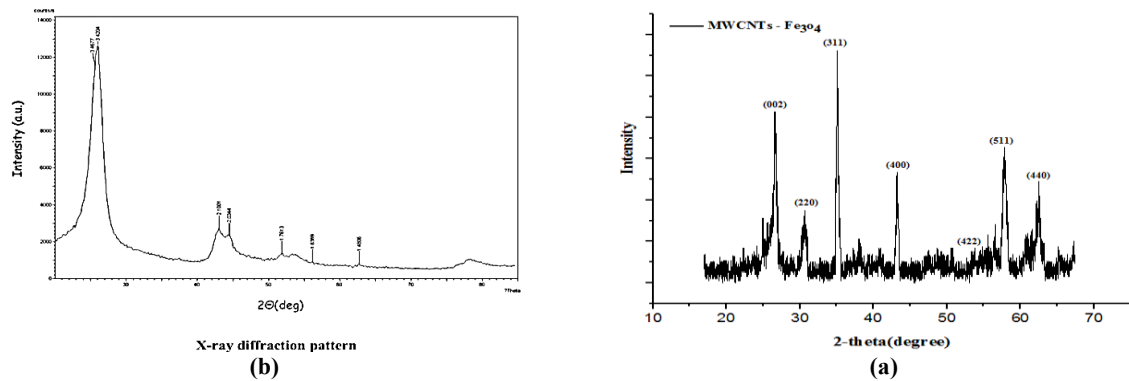
Figure 2- Transmission Electron Microscopy (TEM) (Fe₃O₄-f/MWCNTs) image at magnifications of 60 nm and 150 nm.

۳۰/۲° بیانگر حضور آهن Fe₃O₄ در ساختار نانولوله‌های کربنی می‌باشد و آهن بر روی نانولوله‌های کربنی نشانده شده است. پیک واضح، تیز و متمایز گرافیت در $2\theta = 25^\circ$ نیز شاهدهی بر تشکیل کربن است. طیف پراش اشعه x در نانولوله‌های کربنی در (شکل ۳-ب) نشان داده شده است. دو نقطه حداکثر در (۳/۴۲) و (۳/۱۸) مربوط به ساختار گرافن، در $2\theta = 25^\circ$ نانولوله‌های کربنی است

بررسی خلوص و ترکیب نمونه پودری سنتز نانولوله‌های کربنی

با نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی (XRD)

خاصیت مغناطیسی جاذب سنتز شده و نحوه جداسازی مغناطیسی به کمک آهنربای خارجی قابل مشاهده است. الگوی پراش (XRD) برای Fe₃O₄ در محدوده زاویه $2\theta = 70^\circ$ در (شکل ۳-الف) ارائه شده است. پیک‌های ایجاد شده در زوایای (۳۵/۳°، ۴۳/۲۶°، ۵۴/۴۵°، ۵۷/۰۴°، ۶۳/۵۲°)

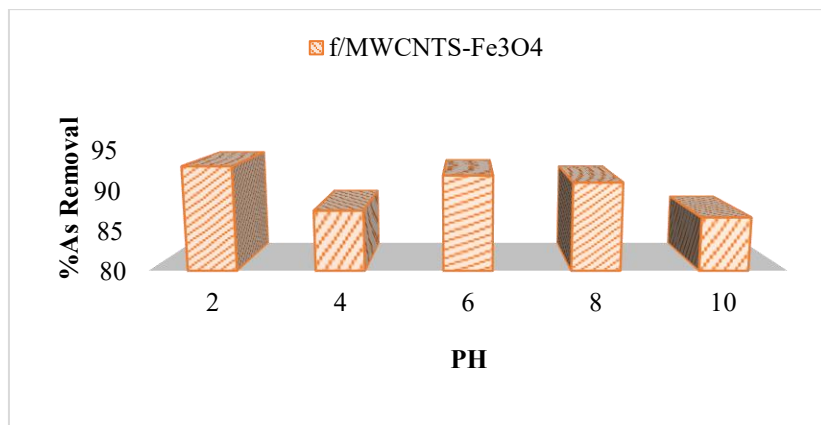


شکل ۳- پراش پرتو ایکس (a) Fe_3O_4 -f-MWCNTs (b) MWCNTs.
Figure 3- X-ray Diffraction (a) Fe_3O_4 -f-MWCNTs (b) MWCNTs.

بررسی اثر pH

آلاینده به وجود می‌آید که نتیجه آن افزایش میزان جذب است. اما در pHهای بالاتر از نقطه ایزوالکتریک نانولوله‌های کربنی (CNTs)، سطح جذب دارای بار منفی با آلاینده شده، دافعه الکترواستاتیکی ایجاد می‌کند و در نهایت منجر به کاهش میزان جذب می‌شود. در محیط قلیایی، به دلیل وجود یون OH، فعالیت عامل‌های کربونیل، کربوکسیل و هیدروکسیل که عامل جذب آلاینده در سطح جذب می‌باشند افزایش یافته و در نتیجه میزان جذب، به دلیل عدم جذب سطحی مناسب، کاهش می‌یابد.

همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود بیشترین مقدار جذب آرسنیک توسط جذب تهیه شده در pH=2 می‌باشد. pH محلول بر روی بار سطحی نانو ذرات تأثیر می‌گذارد. توزیع گروه‌های عامل مانند کربوکسیل و هیدروکسیل در بررسی pH، از طریق تیتراسیون اسید-بازی قابل محاسبه است. میزان pH تأثیر قابل توجهی روی جذب آرسنیک دارد. همانطور که در شکل ۴ نشان داده شده، در pHهای اسیدی راندمان جذب آرسنیک روی جذب بیشتر از میزان قلیایی است. بنابراین متعاقب آن یک نیروی جاذبه قوی بین گروه‌های سطحی و



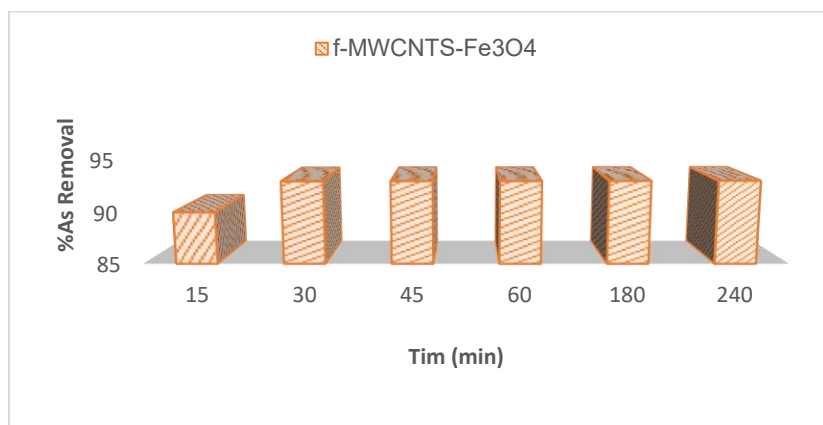
شکل ۴- بررسی اثر میزان pH بر راندمان حذف آرسنیک (دوز جذب: 0.02 gr/L ، غلظت آرسنیک 6 mg/L).
Figure 4- Effect of pH on arsenic removal efficiency (adsorbent dose: 0.02 gr/L , arsenic concentration: 6 mg/L).

تأثیر زمان تماس

کربنی می‌شود. افزایش سریع ظرفیت جذب در مراحل ابتدایی فرآیند ممکن است به دلیل بالا بودن امکان دسترسی یون‌های آرسنیک به جایگاه اشباع شده در سطح کربن نانوتیوپ باشد سپس با ادامه فرآیند میزان دسترسی یون‌ها، این جایگاه‌ها کمتر شده و نهایتاً، جذب در زمان خاصی به تعادل خواهد رسید. در زمان‌های پس از این تعادل ممکن است تغییرات میزان جذب، خیلی کم باشد. همانطور که مشاهده می‌شود، بیشترین بازدهی جذب در زمان، معادل ۳۰ دقیقه حاصل شده

تأثیر تغییرات زمان تماس بر میزان جذب تا ۲۴۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد که با افزایش زمان تماس تا ۳۰ دقیقه اول، میزان جذب به سرعت افزایش یافته و از ۳۰ تا ۲۴۰ دقیقه جذب با شیب ملایم‌تری مشاهده شد و در زمان حدود ۳۰ دقیقه به تعادل رسید. این امر به علت سطح مؤثر بالای نانولوله‌های کربنی بوده که باعث انتشار یون‌های آلاینده از محلول به سایت‌های فعال در سطح نانولوله‌های

و بنابراین زمان ۳۰ دقیقه به عنوان زمان تعادل برای ادامه آزمایشات انتخاب گردید (شکل ۵).



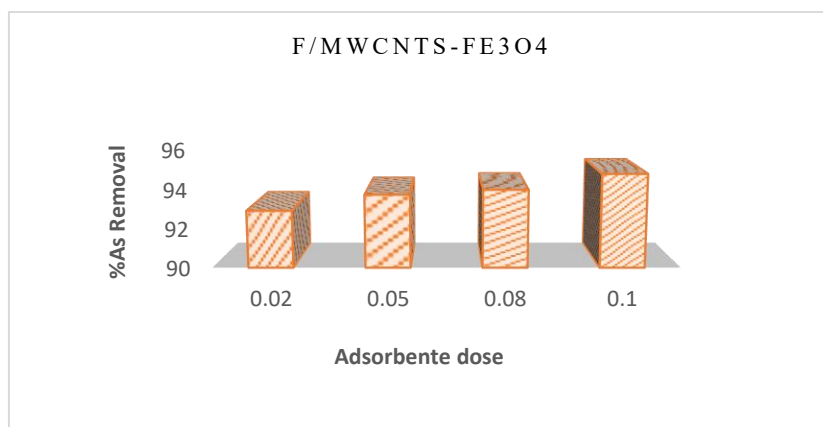
شکل ۵- بررسی اثر زمان بر راندمان حذف آرسنیک (pH=۲, غلظت آرسنیک: ۶mg/l).

Figure 5- Effect of time on arsenic removal efficiency (pH = 2, arsenic concentration: 6 mg/L).

آن افزایش سایت‌های قابل دسترس به منظور جذب سطحی، راندمان جذب آرسنیک نیز افزایش می‌یابد. کمترین مقدار جذب برای بررسی روند جذب آرسنیک ۰/۰۲ انتخاب شده است (شکل ۶).

بررسی اثر میزان جاذب بهینه

به منظور بررسی اثر جاذب محدوده‌ای از ۰/۰۲ - ۰/۱ انتخاب گردید. اثر جاذب بر روی راندمان جذب آرسنیک در شکل ۶ ارائه شده است. با افزایش یافتن مقدار جاذب و به دنبال



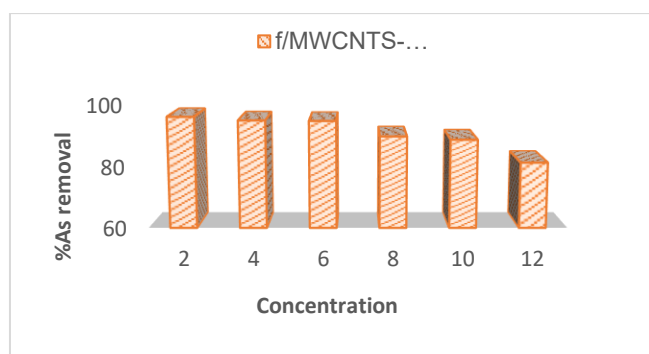
شکل ۶- بررسی اثر دوز جاذب بر راندمان حذف (pH=۲, دوز جاذب: ۰/۰۲gr/l).

Figure 6- Effect of adsorbent dosage on arsenic removal efficiency (pH = 2, adsorbent dosage: 0.02 g/L).

داده شده است که در آن راندمان حذف آرسنیک برحسب درصد ارائه شده است. با توجه به نمودار، با افزایش غلظت آرسنیک از ۲ میلی‌گرم در لیتر، میزان جذب بهینه در غلظت ۶ میلی‌گرم در لیتر رخ داد. از غلظت ۶ میلی‌گرم به بعد عمل جذب با افزایش غلظت کاهش یافته و نمودار سیر نزولی دارد.

اثر غلظت بهینه

در این مرحله از آزمایش‌ها به بررسی غلظت‌های مختلف ۲ میلی‌گرم در لیتر با زمان تماس ۳۰ دقیقه و pH برابر ۲ پرداخته شد. به دست آوردن مناسب‌ترین غلظت از فلزات که توسط جاذب در شرایط بهینه حذف می‌شوند در شکل ۷ نشان



شکل ۷- بررسی اثر غلظت آرسنیک بر راندمان حذف آرسنیک (pH=۲، غلظت آرسنیک: ۶ mg/l).

Figure 7- Effect of arsenic concentration on arsenic removal efficiency (pH = 2, arsenic concentration: 6 mg/L).

تعیینی برای مدل ایزوترم لانگمویر $R^2=0.8887$ می باشد که در جدول ۱ و شکل ۸ نشان داده شده است. این مطلب بیانگر این است که ماده جذب شونده به صورت چندلایه‌ای و ناهمگن روی جاذب جذب شده است. همچنین مقدار RL در مدل لانگمویر بین صفر و یک و همچنین ثابت فروندلیچ $\frac{1}{n}$ کمتر از یک بوده است و نتیجه می‌شود که جذب آرسنیک بر روی نانولوله‌های کربنی مغناطیسی شده، مطلوب بوده است. همچنین در جدول مشاهده می‌شود که ضریب تعیین (R^2) برای مدل فروندلیچ بیشتر از مدل لانگمویر می‌باشد.

ایزوترم جذب

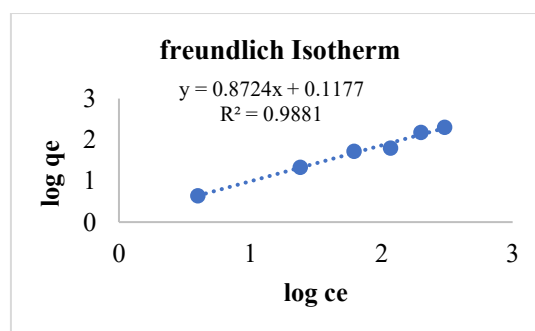
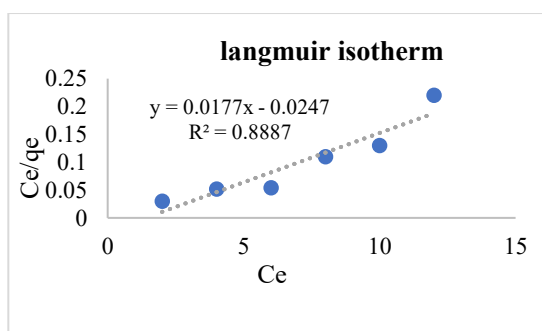
مقادیر ضریب رگرسیون در جذب آرسنیک با استفاده از جاذب نانولوله‌های کربنی اصلاح شده برای مدل‌های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ تعیین شده است. جدول ۱ مقادیر مشاهده شده از ضریب رگرسیون را نشان می‌دهد که جاذب نانولوله‌های کربنی مغناطیسی شده از مدل ایزوترم فروندلیچ ($R^2=0.988$) تبعیت می‌کند.

ایزوترم لانگمویر را می‌توان برحسب ضریب همبستگی RL توضیح داد، به طوری که $RL > 1$ نشان‌دهنده ایزوترم نامطلوب، $RL = 1$ جذب خطی و $0 < RL < 1$ مطلوب است. مقادیر ضریب

جدول ۱- پارامترهای ایزوترم جذب برای حذف آرسنیک توسط نانولوله‌های کربنی مغناطیسی شده.

Table 1- Adsorption isotherm parameters for arsenic removal using magnetized carbon nanotubes.

Langmuir mode			Freundlich model		
B (L/mg)	qm (mg/g)	R ²	Kf (mg/g)	1/n	R ²
0.10	2.64	0.888	1.31	0.87	0.988



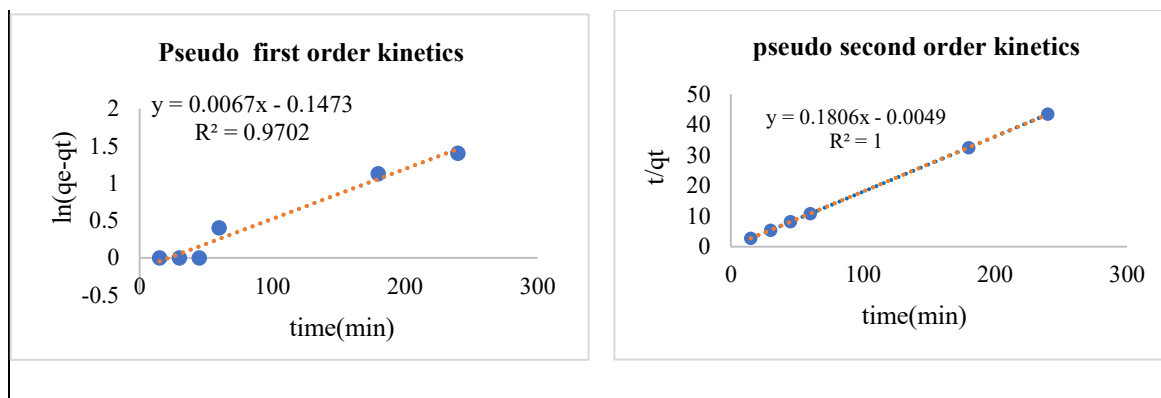
شکل ۸- مقایسه داده‌های آزمایشگاهی با مدل ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ جذب آرسنیک توسط جاذب Fe_3O_4 -f/MWCNTs.

Figure 8- Comparison of experimental data with Langmuir isotherm model for arsenic adsorption by Fe_3O_4 -f/MWCNTs adsorbent.

مدل سینتیک شبه درجه اول و دوم نشان داده شده است و اطلاعات مربوط به نمودارها در جدول ۲ ارائه شده است که احتمالاً نشان از تبعیت مقدار آرسنیک جذب شده بر روی نانولوله کربنی، مغناطیسی شده در شرایط تعادل را دارد.

سینتیک جذب آلاینده

با مقایسه مقادیر ضریب تعیین (R^2) دو مدل، نتیجه می‌شود که فرآیند فوق از مدل سینتیک شبه درجه دوم پیروی می‌کند. در شکل ۹ منحنی‌های خطی مربوط به دو



شکل ۹- سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم جذب با استفاده از جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-f/MWCNTs}$.

Figure 9- Pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetics of adsorption using $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-f/MWCNTs}$ adsorbent.

جدول ۲- پارامترهای سینتیکی جذب آرسنیک توسط نانولوله‌های کربنی مغناطیسی شده.

Table 2- Kinetic parameters for arsenic adsorption using magnetized carbon nanotubes.

Pseudo-first-order model			Pseudo-second-order model		
qm (mg/g)	K1	R^2	qm (mg/g)	K2	R^2
1.158	0.0067	0.9702	5.98	97.69	1

لیتر، زمان تعادل جذب در جاذبهی نانولوله‌های کربنی به حداکثر مقدار خود رسیده و برابر ۳۰ دقیقه است. اثر دوز جاذب یکی از پارامترهایی است که تأثیر زیادی بر ظرفیت جذب دارد، اثر مقدار جاذب مصرف شده بر آرسنیک در شکل ۶ نشان داده شده است. با افزایش دوز جاذب از ۰/۲ به ۰/۱ میزان حذف آرسنیک روند افزایشی داشته است که این افزایش به دلیل افزایش تعداد محل‌های فعال جذب قابل دسترس در مقابل مقدار ثابتی از آرسنیک می‌باشد، افزایش دوز جاذب با افزایش احتمال ایجاد بر هم کنش بین ذرات جاذب به کاهش مساحت سطح آن و افزایش طول مسیر نفوذی و در نتیجه به کاهش چگالی جذب منجر می‌شود. همچنین مشاهده می‌شود زمانیکه دوز جاذب مورد استفاده از مقدار مشخص فراتر می‌رود، افزایش چشمگیری در میزان حذف آرسنیک صورت نمی‌گیرد. اینگونه به نظر می‌رسد که در یک دوز مشخص از جاذب، بالاترین میزان جذب ممکن، انجام گرفته و پس از آن میزان آلاینده باقیمانده حتی با افزایش دوز جاذب، ثابت باقی خواهد ماند.

آزمایش اثر زمان تماس بر میزان حذف آرسنیک برای دستیابی به زمان تعادل فرایند جذب در فواصل زمانی ۱۵-۲۴۰ دقیقه انجام شد. زمان تعادل به زمانی اطلاق می‌شود که بعد از آن، میزان حذف آلاینده تقریباً ثابت می‌شود و با افزایش زمان، تغییر بسیار کمی (حدود ۵ تا ۱۰ درصد) در مقدار جذب یا حذف ایجاد می‌شود. بنابراین در مطالعه حاضر دلیل افزایش زمان تماس تا ۳۰ دقیقه دستیابی به زمان تعادل برای محاسبه

بحث

از آنجایی که آرسنیک به صورت AS (III) در نمونه‌ها است دلیل افزایش راندمان حذف آرسنیک در pH پایین را می‌توان به افزایش H^+ بر روی جاذب و کاهش یون OH^- نسبت داد که این امر باعث افزایش نیروی جذب الکترواستاتیک بین مولکول‌های آرسنیک و سطح ماده جاذب می‌شود. یکی دیگر از مهم‌ترین پارامترهای تأثیرگذار بر فرایند جذب، مقدار ماده جاذب است که در این مطالعه با افزایش مقدار جاذب از ۰/۲ تا ۰/۱ mg/l تا ۰/۱ mg/l محلول استاندارد، راندمان حذف آرسنیک افزایش یافت. افزایش درصد راندمان حذف آرسنیک در نتیجه افزایش مقدار ماده جاذب این گونه توجیه می‌شود که با افزایش مقدار ماده جاذب، مساحت ماده جاذب، سطح بیشتری دارد که این افزایش سطح جاذب منجر به افزایش راندمان حذف آرسنیک می‌گردد. نانولوله‌های کربنی با دارا بودن تخلخل مناسب و سطح فعال، جذب مناسب را فراهم آورده و می‌تواند در مطالعات آبی بر روی سایر آلاینده‌های سمی و خطرناک مورد استفاده پژوهشگران قرار گیرد. تأثیر غلظت اولیه و زمان تعادل یکی از پارامترهای مهم فرایند سینتیک جذب است زیرا از این طریق می‌توان سرعت جذب مواد جذب شونده را بر روی سطح جاذب به دست آورد. شکل ۷ و ۵ تغییرات غلظت اولیه و زمان تعادل را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت اولیه محلول از ۲ میلی‌گرم در لیتر به ۱۲ میلی‌گرم در لیتر، در زمان بهینه، جذب کاهش می‌یابد. به طوری که در غلظت ۶ میلی‌گرم در

میرحسینی، ن.، داورنژاد، و.، میرانی، م.، ۱۳۹۵. مروری بر جاذب های طبیعی کم هزینه برای حذف فلزات سنگین از پساب های صنعتی، سومین کنفرانس بین المللی پژوهش های نو در علوم کشاورزی و محیط زیست.

نخعی، م.، مختاری، ح.ر.، وطنپور، و.، رضایی، خ.، ۱۴۰۲. کارایی ژئولیت طبیعی در حذف فلزات سنگین سرب، کادمیوم و کبالت با استفاده از ستون جذب بستر ثابت در آبخوان ورامین (ایران، استان تهران). هیدروژئولوژی، ۸(۱)، ۹۳-۱۱۳.

Reference

Abedin, M.J., Cottep-Howells, J., Meharg, A.A., 2002. Arsenic uptake and accumulation in rice (*Oryza sativa* L) irrigated with contaminated water, *Plant Soil*, 240, 311-319.

Eisler, R., 2000. Handbook of chemical risk assessment. Boca Raton, FL: Lewis Publishers, 4141 Pagesp.

Esfahani, K.Z., Samadi, T.M., Alavi, M., Manuchehrpoor, N., Bakhani, M., 2011. Efficiency of Carbon Nanotubes in Municipal Solid Waste Landfill Leachate (Case Study: Treatment of Hamadan Landfill Leachate). *Water Wastewater*;23 (2): 67-72. [In Persian]

Guidelines for Drinking-Water Quality., 2011. World Health Organization.

Hu J.S., Zhong, L.S., Song, W.G., Wan, L.J., 2008. Synthesis of hierarchically structured metal oxides and their application in heavy metal ion removal. *J Adv Mater*, 20 (15): 2977-82.

Iran. IoSalRo Drinking water-Physical and chemical specifications, 2010., Available from: <http://www.isiri.org/std/1053>.

Juan, C., Piraján, M., Giraldo, L., 2013. Activated carbon from bamboo waste modified with iron and its application in the study of the adsorption of arsenite and arsenate., 11 (2): 160-170.

Kakavandi, B., Esrafil, A., Mohseni-Bandpi, A., Jonidi, J.A., Rezaei, K.R., 2013. Magnetic Fe₃O₄C nanoparticles as adsorbents for removal of amoxicillin from aqueous solution. *Water Science & Technology*, 69 (1):147-55.

Khorasani, M., 1392. Risk assessment of mining in natural environments around the Sungun copper mine of Arasbaran and its impact on the citizens of the region in East Azerbaijan province. Master's thesis, Department of Environment, Faculty of Natural Resources, Islamic Azad University, Lahijan Branch. [In Persian]

Köck-Schulmeyer, M., Villagrasa, M., Lopez de Alda, M., Cespedes-Sanchez, R., Ventura, F., Barcelo, D., 2013. Occurrence and behavior of pesticides in wastewater treatment plants and their environmental impact. *J Sci Total Environ*, 458, 466-476.

ثابت های تعادل می باشد. همانطور که در شکل ۵ قابل مشاهده است با افزایش زمان تماس نمونه ها با جاذب، میزان حذف آرسنیک افزایش می یابد، همچنین نمودارهای تعیین برازش، مدل های فروندلیچ و شبه درجه دوم به ترتیب به عنوان مدل های بهینه ایزوترمی و سنیتیکی تعیین شد، که ضریب تعیین برای مدل فروندلیچ برابر $R^2=0.9881$ ، و برای معادله مرتبه دوم $R^2=1$ بدست آمد.

نتیجه گیری

شرایط بهینه جهت حذف آرسنیک با سنتز نانولوله های کربنی مغناطیسی شده به کمک نانوذرات اکسید آهن با تأثیر تغییرات pH، زمان تماس، مقدار جاذب و غلظت اولیه آرسنیک بررسی شد. با بررسی عملکرد و تأثیر پارامترها بر روی یکدیگر در شرایط متفاوت، می توان به مقادیر بالای راندمان حذف آرسنیک دست یافت. نانولوله های کربنی مغناطیسی شده با Fe₃O₄ جاذب موثری برای حذف آرسنیک از محلول های آبی می باشد زیرا جاذب دارای مورفولوژی مناسب است و زمان جذب را کاهش می دهد، همچنین به دلیل سطح ویژه خوب و توزیع حفرات یکنواخت درصد حذف بالاست. نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که شرایط بهینه برای حذف آرسنیک با جاذب مغناطیسی در pH=۲، مقدار ۰/۰۲ گرم جاذب در غلظت ۶ میلی گرم در لیتر و در دمای محیط می باشد. میزان آرسینک در برخی منابع آبی از جمله آب های زیرزمینی ایران دارای بیشترین مقدار نسبت به حد استاندارد می باشد که می توان از این جاذب برای حذف آرسنیک و سایر فلزات سنگین در منابع آب های سطحی و زیرزمینی استفاده نمود.

سپاسگزاری

این مقاله حاصل نتایج پایان نامه در دانشگاه تهران شمال و پژوهشگاه مواد و انرژی می باشد. نویسندگان این مقاله بر خود لازم می دانند که از حمایت های معنوی دانشگاه در انجام این پایان نامه تشکر نمایند.

منابع

خراسانی، م.، ۱۳۹۲. ارزیابی ریسک معدن کاوی در محیط های طبیعی اطراف معدن مس سونگون آرسباران و تأثیر آن بر شهروندان منطقه در استان آذربایجان شرقی. پایان نامه کارشناسی ارشد، گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد لاهیجان.

- Shahryari, Z., Soltani, G.A., Mohebbi A., 2010. Use of Neural Network and Genetic Algorithm in Modeling of Dye Separation from Aqueous Solutions by Adsorption onto Carbon Nanotubes. *J Sep Sci Eng*, 2(1): 78-83.
- Thakur, J.K., Thakur RK, Ramanathan, A.L., Kumar, M., Sing, S.K., 2010. Arsenic contamination of groundwater in Nepal—an overview. *Water*, 3, 1–20.
- Wang Q., Lemley A.T., 2002. Oxidation of diazinon by anodic Fenton treatment. *Water Res.* 36 (13), 3237-44.
- Zazouli M.Y.Z., Taghavi M., Akbari-adergani B., Yazdani Cherati J., 2013. Removing Cadmium from Aqueous Environments using L-cysteine Functionalized Single- Walled Carbon Nanotubes. *J Mazandaran Univ Med Sci*, 23 (98): 37-47.
- Zhong, L.S., Hu, J.S., Liang, H.P., Cao A.M., Song W.G., Wan, L.J., 2006. Self-Assembled 3D Flowerlike Iron Oxide Nanostructures and Their Application in Water Treatment. *J AdvMater*; 18 (18): 2426-31.
- Liliana S, I., Guégan, R., Popa, C., L., Heino, M., M., Ciobanu, C.S., Predoi, D., 2016. Magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles as adsorbents for As and Cu removal, *Applied Clay Science*, 134, 128-135.
- Liu, Z., Zhang, F.S., Sasai, R., 2010, Arsenate removal from water using Fe₃O₄-loaded activated carbon prepared from waste biomass. *Chemical Engineering journal*, 160 (1): 57-62.
- Mirhosseini, N., Davarnejad, V., Mirani, M., 1395. A review on low-cost natural adsorbents for removal of heavy metals from industrial wastewaters, *Third International Conference on New Research in Agricultural and Environmental Sciences*. [In Persian]
- Nakhaei, M., Mokhtari, H.R., Vatanpour, V., Rezaei, Kh., 1402. Efficiency of natural zeolite in removal of heavy metals lead, cadmium and cobalt using fixed bed adsorption column in Varamin aquifer (Iran, Tehran province). *Hydrogeology*, 8(1), 93-113. [In Persian]
- Real, F.J., Benitez, F.J., Acero, J.L., Gonzalez, M., 2007. Removal of diazinon by various advanced oxidation processes. *J Che Technol Biotechnol*, 82 (6): 566-74.