

حذف ناپیوسته سرب و کادمیم از محلول‌های آبی با استفاده از نانولوله‌های کربنی چنددیواره

محمدجواد امیری^{۱*}، صابر جمالی^۲ و حسن زنگنه^۳

چکیده

آلودگی منابع آب به فلزات سنگین، یکی از معضلات زیست‌محیطی در سطح جهانی است. به دلیل بالابودن سطح سمیت سرب و کادمیم و تمایل آن‌ها به تجمع در بافت‌های زنده، حذف آن‌ها از آب‌های آلوده ضروری است. امروزه جاذب‌های نانو مواد، نظیر نانولوله کربن چنددیواره به دلیل سطح مخصوص بالا، اندازه کوچک، و پایداری شیمیایی، کاربرد وسیعی در محیط‌زیست دارند. بدین‌منظور، عملکرد این جاذب در حذف فلزات سنگین سرب و کادمیم با استفاده از روش ناپیوسته مورد ارزیابی قرار گرفت. به‌منظور بررسی فرایند جذب، اثر متغیرهای مختلف، مانند زمان تماس، دما، غلظت اولیه، دوز جاذب و pH محلول مورد بررسی قرار گرفت. برای ارزیابی داده‌های سینتیک جذب، داده‌های آزمایشگاهی به مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برازش داده شد و همچنین به‌منظور ارزیابی داده‌های ایزوترم جذب مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ و فروندلیچ-لانگمویر مورد استفاده قرار گرفت. خصوصیات جاذب توسط روش‌های مختلفی نظیر طیف‌سنج مادون قرمز، میکروسکوپ الکترونی روبشی، سطح مخصوص و بار صفر بستر تعیین شد. نتایج بررسی‌ها نشان داد که بیشترین جذب فلزات سرب و کادمیم توسط جاذب مورد مطالعه در pH بین ۶ تا ۸، زمان تماس ۵ دقیقه و دوز جاذب برابر با ۰/۰۵ گرم است. مدل شبه مرتبه دوم ($R^2=1$) داده‌های سینتیک آزمایشگاهی را بهتر توصیف می‌کند. همچنین معادلات ایزوترم جذب نشان می‌دهد که ایزوترم فروندلیچ-لانگمویر فرایند جذب را بهتر توصیف می‌کند و مطابقت بیشتری با داده‌های آزمایشگاهی دارد (برای فلز سرب $SEE=4/42$ و $R^2=0/984$ و برای فلز کادمیم $SEE=5/27$ و $R^2=0/969$). حداکثر میزان جذب سرب و کادمیم در آزمایش‌های ناپیوسته ۱۳۷/۸۶ و ۱۱۰/۸۲ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. نتایج به دست آمده از تکنیک طیف‌سنج مادون قرمز نشان داد که گروه‌های عاملی O-H بر سطح جاذب نانولوله کربن چنددیواره نقش مهمی در جذب فلزات سنگین دارد.

واژه‌های کلیدی: سرب، کادمیم، کارایی جذب سطحی، مدل ایزوترم، مدل سینتیک جذب

ارجاع: امیری م. ج. جمالی ص. و زنگنه ح. ۱۴۰۱. حذف ناپیوسته سرب و کادمیم از محلول‌های آبی با استفاده از نانولوله‌های کربنی چنددیواره. مجله پژوهش آب ایران. ۴۷: <https://dx.doi.org/10.22034/IWRJ.2022.14016.2442>

۱- دانشیار گروه علوم و مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فسا، فسا، ایران.

۲- دانشجوی دکتری، گروه علوم و مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

۳- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، مهندسی و مدیریت منابع آب، دانشکده مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی استهبان.

* نویسنده مسئول: mj_amiri@fasau.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۸/۱۷

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۶/۲۱

مقدمه

(۲۰۱۴). در این ارتباط، پژوهش‌های مختلفی برای بررسی جذب سرب و کادمیم در ایران و جهان با استفاده از جذب‌های مختلف انجام شده که در ادامه، برخی از این پژوهش‌ها ارائه شده است.

پیری و همکاران (۱۳۹۸) از جذب سپیولیت برای حذف سرب و کادمیم استفاده کرده و نشان دادند که افزایش pH در جذب سرب و کادمیم نقش مؤثری داشته و سبب حذف بیشتر آن می‌شود. در پژوهشی از جذب کامپوزیت پلی‌اکریلیک اسید-بنتونیت استفاده شده و نتایج نشان داد که افزایش pH سبب افزایش جذب سرب توسط جذب شده و در pHهای برابر با ۴ و ۶، به ترتیب میزان جذب سرب ۸۳/۲۹ و ۱۰۳/۳ میلی‌گرم بر گرم بود (خمسه مهابادی و همکاران، ۱۳۹۹). سلیمی و همکاران (۱۳۹۹) به منظور زیست پالایی پساب‌های آلوده، از جذب زیستی *Bacillus sp. strain STG-۸۳* برای حذف سرب استفاده کرده و نشان دادند که در pH=4.5 حداکثر ظرفیت جذب سرب توسط جذب ۱۴۹/۶ میلی‌گرم بر گرم بود. نتایج پژوهش محققان نشان داد که حداکثر ظرفیت جذب سرب و کادمیم با استفاده از بیوجار خاکاره صنوبر در pH=5 به ترتیب برابر با ۶۲/۶۸ و ۴۹/۳۲ میلی‌گرم در گرم بوده و بهترین ایزوترم برای برزش داده‌ها ایزوترم لانگمویر بود (چنگ و همکاران، ۲۰۲۱). براساس نتایج مطالعه وصالی ناصح و همکاران (۲۰۲۱)، pH بهینه برای جذب حداکثری سرب از محلول‌های آبی با استفاده از نانولوله‌های کربنی برابر با ۶ تا ۷ بوده است؛ همچنین نتایج این پژوهش نشان داد که بهترین برزش نتایج براساس مدل سینتیکی و ایزوترم جذب بر داده‌های تجربی جذب سرب با نانولوله‌های کربنی به ترتیب مربوط به شبه مرتبه دوم و لانگمویر بود. ژانگ و همکاران (۲۰۲۱) در مطالعه‌ای به بررسی جذب سرب و کادمیم از محلول‌های آبی با استفاده از جذب فسفات آهن اصلاحی ($\text{FePO}_4@ \text{pollen}$) پرداخته و نشان دادند که حداکثر ظرفیت جذب سرب و کادمیم در pH=5.92 برابر با ۶۱/۳۵ و ۴/۶۲۳ میلی‌گرم در گرم بوده و مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و ایزوترم لانگمویر با داده‌های آزمایشگاهی تطابق خوبی دارد. نتایج پژوهش لی و همکاران (۲۰۲۱) نیز حاکی از تطابق خوب داده‌های تجربی جذب سرب و کادمیم (به وسیله جذب NZVI-SH-HMS) با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و ایزوترم لانگمویر است.

توسعه روزافزون جوامع شهری و افزایش فعالیت‌های اقتصادی و صنعتی در سال‌های اخیر سبب تولید و انتشار آلاینده‌های مختلفی در محیط شده که اثرات زیان‌بار آن بر سلامت انسان، موجودات زنده و محیط‌زیست به وضوح قابل‌رویت است (دانائی‌فر، ۱۳۹۸؛ خمسه مهابادی و همکاران، ۱۳۹۹؛ یاشیکا و همکاران، ۲۰۲۱؛ گنگ و همکاران، ۲۰۲۲). همچنین محدودیت منابع آب، کمبود بارندگی، خطر بحران آب در کشور و اهمیت بازیابی مجدد آب از یک‌سو و افزایش آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی از سوی دیگر، یافتن راه‌حل‌های زیست‌محیطی را برای حذف این آلاینده‌ها از منابع آبی ضروری می‌کند (پیری و همکاران، ۱۳۹۸؛ ژانگ و همکاران، ۲۰۲۱؛ بلحسن، ۲۰۲۱؛ عبدالعطی و همکاران، ۲۰۲۲). در چند دهه اخیر، آلودگی منابع آب‌های سطحی و زیرزمینی به انواع فلزات سنگین به دلیل توسعه سریع صنایع شیمیایی و پتروشیمی دارای رشد گسترده‌ای بوده است (طیبی و نوایی دیوا، ۱۳۹۷؛ صالحی و همکاران، ۱۳۹۸). اکثر ضایعات شیمیایی حاوی ترکیبات شیمیایی متنوعی هستند که توسط روش‌های متداول تصفیه، به سختی حذف شده و بعضاً غیرقابل تصفیه هستند؛ بنابراین از چند دهه قبل، تحقیقات زیادی برای توسعه روش‌های نوین تصفیه برای رفع مشکلات زیست‌محیطی ناشی از این‌گونه ترکیبات شیمیایی انجام شده و هدف عمده آن‌ها، شناسایی روش‌های کارآمد و ارزان است. سرب به عنوان یکی از خطرناک‌ترین فلزات سنگین شناخته شده است که در طی فعالیت‌های معدن‌کاوی، ساخت باتری‌های اسیدی، آب‌کاری فلزات، صنعت چاپ، صنایع نساجی و صنایع سرامیک و شیشه وارد پساب می‌شود. سرب بر اندام‌های مختلف بدن از قبیل کبد، کلیه، ترکیب خون، سیستم عصبی و دستگاه تناسلی تأثیر می‌گذارد. کادمیم معمولاً در فاضلاب‌های صنعتی به‌ویژه صنایع آبکاری فلزات، باتری‌سازی، کودهای فسفاته، معدن‌کاری، صنایع تولید رنگ، تثبیت‌کننده‌ها و صنایع آلیاژ یافت می‌شود. کادمیم برای سلامتی انسان بسیار مضر است، زیرا شدیداً به کلیه‌ها آسیب می‌رساند و باعث اختلالات کلیوی و آسیب به استخوان می‌شود و همچنین موجب افزایش فشار خون، ناقص شدن اسکلت‌بندی، و گرفتگی عضلات می‌شود (استفیج و پیرزینسکا، ۲۰۰۸، برومند جازیه و همکاران،

سلسیوس، ۴۰ دقیقه و ۷ بوده و حداکثر ظرفیت جذب نیز ۶۴۹/۹ میلی‌گرم بر گرم بوده و مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و ایزوترم لانگمویر بهترین برازش را بر داده‌های تجربی داشتند. در مطالعه‌ای که با هدف بررسی جذب سرب و کادمیم از پساب با استفاده از بیوجار پوست موز اصلاح‌شده با کیتوزان انجام شد، نتایج نشان داد که حداکثر ظرفیت جذب سرب و کادمیم به ترتیب برابر با ۴۶/۹ و ۵۷/۱ میلی‌گرم در گرم است (راموتشاتشا ماخوذا و همکاران، ۲۰۲۲)؛ همچنین این محققان اذعان داشتند که مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و ایزوترم لانگمویر برازش خوبی بر نتایج تجربی دارد. نتایج پژوهش لیو و همکاران (۲۰۲۲) برای جذب کادمیم و سرب با استفاده از جاذب بیوجار اصلاح‌شده با هیدروکسید دولایه، ظرفیت جذب کادمیم و سرب را به ترتیب ۱۸۱/۵۳ و ۳۶۸/۷۵ میلی‌گرم بر گرم نشان داد. نانولوله‌های کربنی به دلیل داشتن مساحت سطحی و نفوذپذیری زیاد و همچنین پایداری مکانیکی و گرمایی خوب، ظرفیت بسیار زیادی برای جذب آلودگی دارند. این نانولوله‌ها دارای خواص بی‌نظیر مکانیکی-الکتریکی، نوری و حرارتی هستند و در انواع بخش‌ها نظیر مواد ذخیره‌ساز هیدروژن، ابررساناها، حسگرها، صنایع نساجی، مراکز تصویربرداری، افزایش ظرفیت پیل‌های سوختی و از بین بردن تومورهای سرطانی کاربرد دارند. در مطالعات گذشته، نانولوله‌های کربنی چنددیواره به‌طور موفقیت‌آمیز در جذب آلاینده‌های نوظهور مانند کافئین (بهرامی و همکاران، ۲۰۱۷)، علف‌کش توفوردی (امیری و همکاران، ۲۰۱۸) و آنتی‌بیوتیک آزیترومایسین (امیری و همکاران، ۲۰۲۲) به‌کار برده شده است.

از آنجایی که ضرورت و اهمیت آب سالم در چرخه زیست‌محیطی براساس منابع علمی ذکر شده و همچنین بحران و تنش آبی موجود در کشور، واقعیتی غیرقابل چشم‌پوشی است، این مهم هدف پژوهش‌های بسیاری از محققان قرار گرفته است؛ از این رو، در این پژوهش، هدف اصلی حذف فلزات سنگین سرب و کادمیم موجود در محیط‌های آبی آلوده با بهره‌گیری از جاذب نانولوله‌های کربنی چنددیواره در محیط ناپیوسته بوده است.

محققان در پژوهشی کارایی جذب سرب و کادمیم فاضلاب صنعتی با استفاده از نانولوله کربنی چنددیواره را مورد بررسی قرار داده و نشان دادند که حداکثر ظرفیت جذب سرب و کادمیم به ترتیب برابر با ۴۸۱/۰ و ۴۱۵/۸ میلی‌گرم بر گرم و بهترین مدل سینتیکی و ایزوترم برای برازش داده‌ها، مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و ایزوترم لانگمویر بود (آگوسیا و همکاران، ۲۰۲۲). نتایج پژوهش پلالک و همکاران (۲۰۲۱) نشان داد که راندمان جذب سرب و کادمیم در محلول آبی با استفاده از نانو کامپوزیت خاکستر چوب بلوط مغناطیسی اصلاح‌شده با اکسید گرافن (Ash/GO/Fe3O4) به ترتیب برابر با ۹۹/۷ و ۹۸/۷ درصد بود؛ همچنین نتایج مدل‌سازی سینتیک ایشان نیز نشان داد که مکانیسم فرایند جذب سرب و کادمیم با مدل شبه مرتبه دوم تطابق بالایی (با ضریب تبیین ۹۹/۷ درصد) داشته و داده‌های تعادلی نیز به خوبی توسط ایزوترم لانگمویر غیرخطی برازش یافته است (بالاترین ظرفیت جذب سرب و کادمیم به ترتیب برابر با ۴۷/۱۶ و ۴۳/۶۶ میلی‌گرم بر گرم بود). ژانگ و همکاران (۲۰۲۲) پژوهشی را با هدف بررسی کارایی کامپوزیت جدید CS-PEI-nGT در حذف سرب و کادمیم محلول‌های آبی، انجام دادند که نتایج آن‌ها نشان داد حداکثر ظرفیت جذب سرب و کادمیم به ترتیب برابر با ۱۹۲/۷۸ و ۹۹/۴۶ میلی‌گرم در گرم بود. همچنین مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و ایزوترم لانگمویر بهترین برازش را بر داده‌های تجربی جذب سرب (با ضریب تبیین ۹۹/۱ درصد) و کادمیم (با ضریب تبیین برابر با ۹۶/۴ درصد) نشان دادند. محققان دیگری برای بررسی جذب کادمیم از پساب صنعتی از جاذب نانومینریم‌اکسید-بنتونیت استفاده کرده و نشان دادند که جذب کادمیم روی نانو کامپوزیت‌ها با افزایش دما، افزایش یافته است (الخطیب و همکاران، ۲۰۲۲)؛ همچنین آن‌ها نشان دادند که تعادل جذب کادمیم و داده‌های سینتیکی به ترتیب با ایزوترم لانگمویر و مدل توانی بهترین برازش را داشته است. حمزه و همکاران (۲۰۲۲) در مطالعه‌ای نشان دادند که ظرفیت جذب کادمیم از محلول آبی با نانوذرات کیتوزان مغناطیسی، ۲۰۰ میلی‌گرم بر گرم و راندمان جذب ۹۸ درصد بود. ژو و همکاران (۲۰۲۲) در پژوهشی با استفاده از منیزیم اکسید اصلاح‌شده با بیوجار برای جذب کادمیم پساب، نشان دادند که دما، زمان و pH بهینه برابر با ۸۰۰ درجه

مواد و روش‌ها

در پژوهش حاضر برای جذب فلزات سنگین سرب و کادمیم از محلول‌های آبی از جاذب نانولوله‌های کربنی چنددیواره استفاده شد و اثر متغیرهای کاربردی از جمله زمان، دما، غلظت اولیه آلودگی، دوز جاذب و pH بر فرایند جذب مورد بررسی قرار گرفت. از روش‌های BET، pH_{ZPC} ، FTIR و SEM^۱ برای مشخصه‌یابی جاذب‌ها استفاده شد.

دستگاه و مواد آزمایشی مورد استفاده

مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق (نظیر اسیدکلریدریک HCl، هیدروکسید سدیم NaOH، نیترات کادمیم $Cd(NO_3)_2$ ، نیترات سرب $Pb(NO_3)_2$) و نانولوله‌های کربنی چنددیواره همگی دارای خلوص آزمایشگاهی بوده و از شرکت مرک تهیه شدند (شکل ۱، جدول ۱). در این پژوهش برای تعیین مشخصات بستر جاذب از میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM، طیف‌سنجی مادون قرمز FTIR و تخلخل‌سنج با روش BET (برای محاسبه مساحت سطح و متوسط اندازه و حجم منافذ جاذب‌های مورد استفاده توسط جذب نیتروژن) استفاده شد. برای تعیین میزان مواد مورد استفاده از ترازوی دیجیتالی با دقت ۰.۰۱، تعیین مقدار pH بهینه از pH متر، آون، برای هم‌زدن نمونه‌ها به منظور انحلال کامل مواد شیمیایی از شیکر و برای تعیین یون‌های باقی‌مانده در پساب خروجی از دستگاه جذب اتمی استفاده شد.

جدول ۱- خصوصیات فیزیکی نانولوله‌های کربن چنددیواره

درصد خلوص	>95 wt%
Ash	<1.5 wt%
SSA	200 m ² /g
چگالی واقعی	2.1 g/cm ³



شکل ۱- تصویر نانولوله‌های کربنی چنددیواره

اندازه‌گیری بار صفر بستر (pH_{ZPC})

۵۰ میلی‌لیتر از محلول نیترات پتاسیم با غلظت ۰/۱ مول بر لیتر در ۱۲ ارلن ۱۰۰ میلی‌لیتری ریخته و pH اولیه آن‌ها به وسیله HCL/NaOH یک مولار، بین ۱ تا ۱۲ تنظیم شد. سپس ۰/۱ گرم از جاذب به هر ارلن اضافه و محلول‌های حاصل با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه روی شیکر برای مدت‌زمان ۲۴ ساعت و دمای ۲۵ درجه سلسیوس به هم زده شد. در ادامه pH نهایی محلول‌ها اندازه‌گیری و اختلاف بین pH ابتدایی و نهایی ($pH = \Delta pH_{final} - pH_{initial}$) در مقابل pH ابتدایی رسم شد. نقطه‌ای که محور افقی را قطع می‌کند، به‌عنوان بار صفر بستر شناخته می‌شود (امیری و همکاران، ۲۰۱۶).

آزمایش‌های جذب ناپیوسته

برای انجام آزمایش‌های ناپیوسته، ابتدا محلول حاوی فلزات در غلظت‌های ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه شد. برای تهیه این محلول‌ها در غلظت‌های ذکر شده ۱ گرم از فلزات با ۱۰۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر در بالن حل شد تا محلول مادر تهیه شود؛ بنابراین محلول اصلی برای آزمایش‌های موردنظر بعدی آماده شد. محلول‌های موردنظر از رقیق‌سازی محلول مادر تهیه شد. برای آزمایش‌های جذبی، ۰/۱ گرم جاذب به ۵۰ میلی‌لیتر محلول ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر محلول یون موردنظر اضافه و توسط دستگاه همزن با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه به مدت ۲۴ ساعت مخلوط شد. پس از عبور نمونه‌ها از کاغذ صافی واتمن ۴۲، محلول حاوی یون‌های فلزی با استفاده از سانتریفیوژ با دور ۶۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۵ دقیقه از جاذب جدا و میزان یون باقیمانده در محلول‌ها توسط دستگاه جذب اتمی (Perkin Elmer-1100B) قرائت شد. همه آزمایش‌ها با دو بار تکرار و همراه با محلول شاهد (محلول یون موردنظر بدون جاذب) انجام و تغییر غلظت نسبت به شاهد سنجیده شد. آزمایش‌ها در دمای ثابت و در محدوده ۲۵ ± ۲ درجه سلسیوس انجام شد. در نهایت راندمان جذب و مقدار یون جذب‌شده با استفاده از معادلات (۱) و (۲) محاسبه شد.

$$E_a = \frac{C_0 - C_s}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q = \frac{C_0 - C_s}{m} \times V \quad (2)$$

تنظیم شد. به منظور تعیین هم‌دماهای جذب ۰/۱ گرم از جاذب در سه تکرار در ظروف موردنظر توزین و به هر کدام ۱۰ میلی‌لیتر اضافه شد. محلول‌ها با سرعت ۱۲۰ دور بر دقیقه و زمان ۶۰ دقیقه تکان داده شدند. پس از برداشتن نمونه‌ها از روی شیکر و عبور دادن آن‌ها از کاغذ صافی، غلظت نمونه‌ها توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد.

بررسی سینتیک جذب سرب و کادمیم

از سینتیک جذب برای تعیین مکانیسم کنترل فرایندهای جذب سطحی استفاده می‌شود. مکانیسم فرایند جذب به خواص فیزیکی و شیمیایی جاذب بستگی دارد. مدل‌های سینتیک جذب به دو گروه مدل‌های بر پایه واکنش و مدل‌های بر پایه نفوذ تقسیم می‌شوند. مدل‌های بر پایه واکنش، شامل مدل‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و الویچ است و مدل‌های بر پایه نفوذ شامل مدل‌های نفوذ درون‌ذره‌ای، نفوذ غشای خارجی و نفوذ درون‌حفره‌ای است. در این مطالعه به منظور بررسی رفتار سینتیکی و مکانیسم جذب سرب و کادمیم به وسیله جاذب نانولوله‌های کربنی چنددیواره از مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم استفاده شد (معادله (۳) و (۴)؛ کمالی و همکاران، ۱۴۰۱).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

که در معادله (۳)، q_e مقدار سرب و/یا کادمیم جذب شده در حالت تعادل به‌ازای هر گرم جاذب (mg/g)، q_t مقدار یون فلز جذب‌شده در زمان t (mg/g)، k ثابت نرخ جذب (1/min) و t زمان (min) است. نمودار مقادیر $\ln(q_e - q_t)$ در مقابل t رابطه‌ای خطی را ارائه می‌دهد که k_1 و q_e به ترتیب از شیب خط و عرض از مبدأ این معادله محاسبه می‌شود. در رابطه ۴، k_2 و t به ترتیب بیانگر ثابت تعادل سینتیک شبه درجه دوم (g/mg.min) و زمان (min) است. در رابطه ۴، از شیب و عرض از مبدأ نمودار t/q_t در مقابل t ، به ترتیب متغیرهای q_e و k_2 محاسبه می‌شوند (ارشدی و همکاران، ۲۰۱۴؛ ظلی‌پوری آبادی و همکاران، ۱۳۹۹). در این پژوهش از ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و لانگمویر-فروندلیچ استفاده شده است (معادلات (۵) تا (۷)).

که در آن E_a راندمان جذب، q مقدار یون جذب‌شده، C_0 غلظت اولیه یون موردنظر در محلول برحسب میلی‌گرم بر لیتر، C_s غلظت ثانویه یون فلز در محلول برحسب میلی‌گرم بر لیتر، m دوز جاذب برحسب گرم و V حجم محلول برحسب لیتر است.

تعیین pH، زمان تعادل بهینه جذب و تعیین مقدار و دمای بهینه جاذب

به منظور تعیین pH بهینه برای حذف فلزات سرب و کادمیم با غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، از pHهای ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲ استفاده شد. سپس مقدار ۰/۰۵ گرم جاذب به محلول‌ها افزوده و ارلن‌های مربوط روی شیکر با دور اختلاط ۱۲۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۲۰ دقیقه قرار داده شد. پس از اتمام اختلاط، نمونه‌ها از کاغذ صافی عبور داده شده و محلول حاوی یون‌های فلزی با استفاده از سانتیفریوژ با دور ۶۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۵ دقیقه از جاذب جدا و در نهایت غلظت نمونه‌های حاصل از آزمایش با استفاده از دستگاه جذب اتمی (Perkin Elmer-1100B) اندازه‌گیری شد. برای تعیین زمان تعادل بهینه، نمونه روی شیکر در زمان‌های ۵، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۱۲۰ دقیقه قرار داده شد و پس از اتمام اختلاط، نمونه‌ها آنالیز شدند. پس از تعیین زمان تعادل و مقدار pH بهینه جذب، برای تعیین دوز بهینه جاذب به منظور حذف فلزات سرب و کادمیم از محلول‌های با غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر از مقادیر مختلف جاذب (۰/۰۱، ۰/۰۲۵، ۰/۰۵، ۰/۰۷۵، ۰/۱ و ۰/۱ گرم) استفاده شد. پس از گذشت ۱۲۰ دقیقه که محلول‌ها روی شیکر با دور اختلاط ۱۲۰ دور بر دقیقه قرار گرفت، نمونه‌ها از کاغذ صافی عبور داده شد و محلول حاوی یون‌های فلزی با استفاده از سانتیفریوژ با دور ۶۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۵ دقیقه از جاذب جدا و در نهایت غلظت نمونه‌های حاصل از آزمایش با استفاده از دستگاه جذب اتمی (Perkin Elmer-1100B) اندازه‌گیری شد. همه آزمایشات سه بار تکرار و میانگین نتایج گزارش شد. منحنی کالیبراسیون دستگاه با استفاده از رابطه بین عدد جذب دستگاه و غلظت‌های مختلف فلزات که در آزمایشگاه تعیین شده بود، به دست آمد. نتایج نشان داد که رابطه فوق خطی و با ضریب تبیین ۰/۹۹۸ است.

آزمایش‌های هم‌دما در دو دمای مختلف (۴۰ و ۶۰ درجه سلسیوس) انجام شد. دما توسط دستگاه شیکر انکوباتور

نانولوله‌ها با وضوح کامل قبل از جذب مشاهده می‌شوند، اما بعد از جذب همان‌گونه که در شکل ۲-ب دیده می‌شود، سطح کدر شده است که نشان‌دهنده جذب یک لایه نازک از فلزات روی سطح نانولوله‌ها است؛ با این حال تغییری در مورفولوژی نانولوله‌های کربن ایجاد نشده است.

سطح مخصوص جاذب نانولوله‌های کربنی چنددیواره ۲۰۰ مترمربع بر گرم به‌دست آمد که عدد قابل توجهی است. متوسط قطر منافذ جاذب ۷/۲ نانومتر است که برای جذب فلزات سنگین مناسب است. حجم منافذ جاذب ۰/۳۴۸ سانتی‌متر مکعب بر گرم به‌دست آمد که توانایی استفاده از آن را در تصفیه آب نشان می‌دهد. به‌منظور تعیین گروه‌های عاملی موجود در هر جاذب، از دستگاه FTIR استفاده شد. از آنجاکه هر پیوند در یک فرکانس خاص به ارتعاش درمی‌آید، با توجه به فرکانس ارتعاشی می‌توان به نوع پیوند و گروه‌های عاملی موجود در یک ترکیب پی برد (امیری و همکاران، ۲۰۱۳). شکل ۳، طیف IR نانولوله‌های کربن چنددیواره را قبل و بعد از جذب فلزات نشان می‌دهد. همان‌طور که از طیف IR قبل از جذب مشخص است، هیچ‌گونه پیک واضحی مشاهده نمی‌شود و این نشان‌دهنده خالص بودن نانولوله‌های کربن است. طیف IR بعد از جذب دارای چند پیک است. پیک بسیار تیز به‌وجودآمده در عدد موج ۱۸۰۰-۱۳۰۰ مربوط به پیوند کششی C=O گروه کربونیل است. این پیک به‌وضوح جذب فلزات را روی سطح CNTs مطابق با طیف IR نشان می‌دهد. پیک وسیع در عدد موج ۳۴۰۰-۳۵۰۰ مربوط به پیوند کششی O-H و پیوند کششی N-H در گروه آمین است. پیک ضعیف در عدد موج ۳۰۰۰-۲۸۰۰ مربوط به پیوند کششی C-O در کربوکسیلیک اسید و پیوند کششی C-H در آلکیل است. این دو پیک نشان‌دهنده واکنش‌های شیمیایی جزئی است که بین فلزات و سطح CNTs به‌وجود آمده است و پیک ایجادشده در عدد موج ۱۳۸۶ مربوط به پیوند آروماتیک C-H است. بعد از جذب فلزات، پیک گروه هیدروکسیل بسیار پهن‌تر و وسیع‌تر شده که نشان‌دهنده ایجاد گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار روی سطح جاذب است. این امر موجب افزایش خصوصیات آبدوست سطح جاذب بوده و به‌عنوان عامل جذب‌کننده فلزات عمل می‌کند (امیری و همکاران، ۲۰۲۲).

$$q_e = \frac{q_m k_1 c_e}{1 + k_1 c_e} \quad (5)$$

$$q_e = k_f c_e^n \quad (6)$$

$$q_e = \frac{b q_m c_e^{\frac{1}{n}}}{(1 + b c_e^{\frac{1}{n}})} \quad (7)$$

در مدل لانگمویر q_m حداکثر ظرفیت جذب تعادلی برای تکمیل یک لایه (mg/g) و k_1 ثابت وابسته به انرژی جذب، و نشان‌دهنده آنتالپی فرایند جذب است. k_f نمایه‌ای برای توصیف انرژی پیوندی جذب سطحی است. در مدل فروندلیچ k_f و n ضرایبی هستند که به‌ترتیب به ظرفیت جذب و شدت جذب جاذب نسبت داده می‌شوند. در مدل لانگمویر-فروندلیچ، b ثابت تعادلی جذب و $1/n$ توان و شاخصی از ناهمگنی است (ظلی‌بوری آبادی و همکاران، ۱۳۹۹).

تجزیه و تحلیل داده‌ها

پس از انجام آزمایش‌های ناپیوسته و پیوسته، داده‌های به‌دست‌آمده از آزمایش با استفاده از نرم‌افزار Excel بررسی شدند. مدل‌های سینتیک جذب (مدل‌های شبه مرتبه اول و دوم) و ایزوترم‌های جذب (ایزوترم‌های فروندلیچ، لانگمویر، فروندلیچ-لانگمویر) با استفاده از نرم‌افزار Minitab بر داده‌ها برازش داده شد و از بین آن‌ها یک مدل انتخاب و معرفی شد. به‌منظور ارزیابی مدل‌های ایزوترم، از معیار میزان خطای استاندارد تخمین (standard error of estimate) که توسط معادله (۸) تعیین گردید، استفاده شد.

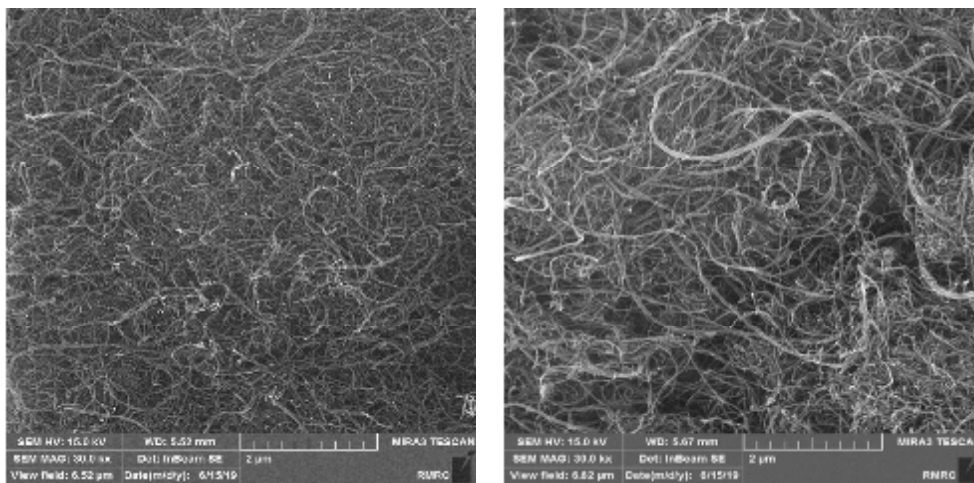
$$SEE = 1 - \left(\frac{\sum_i^n (q_e - q_p)^2}{n - 2} \right) \quad (8)$$

در این معادله q_e و q_p به‌ترتیب میزان فلز اندازه‌گیری‌شده و تخمین‌زده‌شده جذب‌شده روی سطح جاذب و n تعداد مشاهدات است.

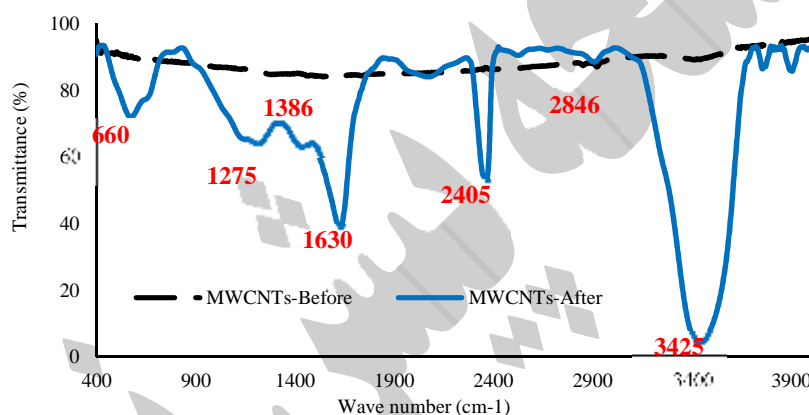
نتایج و بحث

مشخصات بستر جاذب

مورفولوژی سطح و بافت نانولوله‌های کربن در تصویر SEM با بزرگنمایی ۲ میکرون در شکل ۲، ارائه شده است. قطر نانولوله‌ها در محدوده ۲۰-۱۰ نانومتر و طول آن‌ها تقریباً ۳۰ میکرومتر است. در این شکل ساختار بسیار متخلخل نانولوله‌ها، قابل مشاهده است. در شکل ۲-الف،



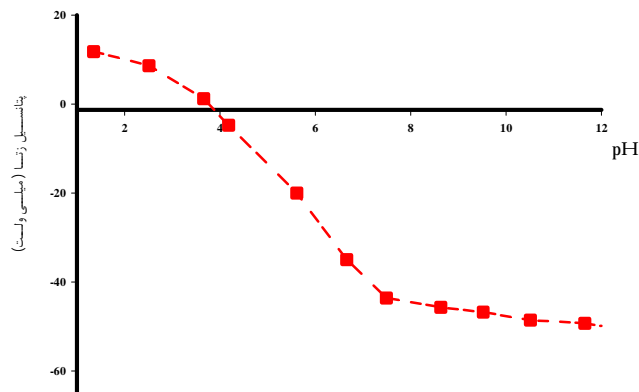
شکل ۲- تصویر SEM از جاذب قبل (الف) و بعد (ب) از جذب با بزرگنمایی دو میکرون



شکل ۳- طیف مادون قرمز نانولوله‌های کربن چنددیواره قبل و پس از جذب

۳/۸۲ محلول، منفی است. تعیین pH محلول نه تنها گونه غالب در محلول، بلکه بار خالص روی مواد کربنی را نیز تعیین می‌کند. این ویژگی توسط آیرانسی و همکاران (۲۰۰۵) درباره اسید فتالیک و جذب استرهای آن روی کربن فعال مورد مطالعه قرار گرفت. پژوهشی به منظور روشن شدن مکانیسم جذب بسیاری از مولکول‌ها روی جاذب‌های مختلف انجام شده است که نشان می‌دهد جذب مولکول‌های آلی از محلول‌های آبی رقیق روی مواد کربنی، به روابط پیچیده میان فعل و انفعالات الکترواستاتیک و غیرالکترواستاتیک مربوط به ویژگی‌های جاذب و جذب‌شونده و همچنین خواص محلول شیمیایی بستگی دارد (مورونو-کاستیا، ۲۰۰۴). با توجه به اینکه بار بستر در بیشتر pH‌های مورد مطالعه منفی و بار فلزات مثبت است، می‌توان بیان کرد که نیروی جذب الکترواستاتیک مکانیسم مؤثری در جذب فلزات است.

به‌طور کلی سطح یک جاذب دارای ترکیبی از مکان‌های مثبت و خنثی روی طرف اسیدی $pZPC$ و ترکیبی از مکان‌های منفی و خنثی روی طرف بازی است. وابستگی جذب به pH می‌تواند به دلیل هر دو عامل غیرالکترواستاتیک و الکترواستاتیک باشد. درباره جذب آلاینده‌های آلی بر نانولوله‌های کربنی چنددیواره عمدتاً یک تعامل غیرالکترواستاتیک شامل پیوند هیدروژنی نقش دارد. برای فهم بهتر از بار خالص، از سطح جاذب در pH‌های مختلف محلول، نقطه صفر بار (pH_{ZPC}) جاذب اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل از تعیین pH_{ZPC} در شکل ۴، نشان داده شده است. بار بستر صفر در pH تعریف شده است که در آن کل بار بستر صفر می‌شود. برآورد pH_{ZPC} جاذب در حدود ۳/۸۲ نشان می‌دهد که بار سطحی جاذب در pH بیش از



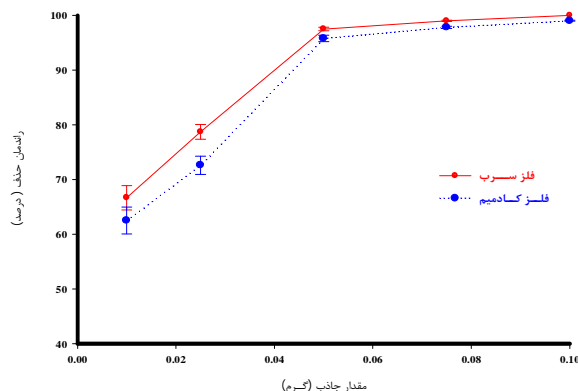
شکل ۴- بار سطحی جاذب در pHهای مختلف

یونی گروه‌های عاملی و همچنین خاصیت شیمیایی فلز در محلول بستگی دارد. همان‌طور که در قسمت‌های قبل اشاره شد، راندمان جذب فلزات در محدوده اسیدیته ۲ تا ۱۲ مورد بررسی قرار گرفت که در شکل ۶، نشان داده شده است. مطابق این شکل، میزان حذف فلزات با افزایش pH از ۲ تا ۶ افزایش یافت و از اسیدیته ۶ به بعد روند افزایشی شیب بسیار ملایمی داشت. با توجه به اینکه در محیط‌های شدیداً اسیدی غلظت پروتون‌ها بسیار بالاست، رقابت بین این یون‌ها و یون‌های فلزی برای اشغال سایت‌های فعال موجود روی جاذب، می‌تواند منجر به کاهش راندمان جذب شود. در pHهای بالاتر به دلیل کاهش رقابت بین پروتون و یون‌های فلزی از طریق کم‌شدن غلظت پروتون و در نتیجه کاهش دافعه بین سطح جاذب و این یون‌ها، راندمان جذب افزایش می‌یابد. از طرفی دیگر بار مثبت سطح جاذب در این pH، موجب دفع یون فلزی و در نتیجه کاهش ظرفیت جذب فلزات می‌شود. با توجه به شکل ۶، بیشترین میزان حذف فلزات در محدوده اسیدیته ۶ تا ۸ رخ داده است که این مورد به دلیل عدم رقابت بین فلزات سرب و کادمیم و H^+ موجود در محلول به‌منظور تصاحب سایت‌های جاذب است. این محدوده، pH بهینه آزمایش است. بعد از اسیدیته ۶ فلزات سرب و کادمیم به‌صورت $Pb(OH)_2$ و $Cd(OH)_2$ رسوب می‌کنند که مقداری از حذف آن‌ها به دلیل رسوب فلزات است؛ بنابراین در ادامه آزمایش‌ها $pH = 6$ به‌عنوان نقطه بهینه انتخاب شد.

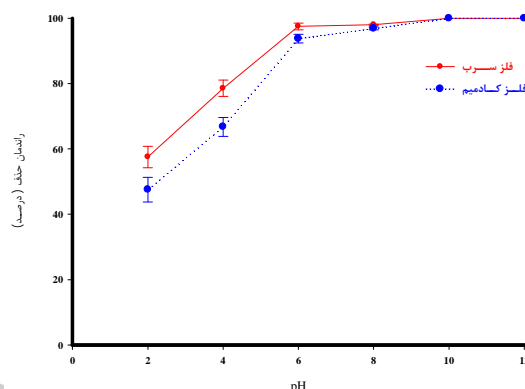
اثر متغیرهای کاربردی بر میزان جذب فلزات سنگین سرب و کادمیم

با توجه به اینکه عوامل مختلفی مانند زمان تماس جاذب با محلول فلزی، pH محلول، غلظت اولیه آلاینده، دوز جاذب و دما در جذب فلزات توسط جاذب نانولوله کربنی چنددیواره تأثیرگذار هستند، اثر تغییرات هر یک از این عوامل بر میزان حذف سرب و کادمیم از محلول مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۵، تغییرات راندمان جذب را با افزایش دوز جاذب نانولوله کربن چنددیواره نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، با افزایش دوز جاذب نانولوله کربن چنددیواره از ۰/۰۱ تا ۰/۰۵ گرم، راندمان جذب برای سرب از ۶۶/۶۸ تا ۹۷/۵ درصد و برای کادمیم از ۶۲/۵ تا ۹۵/۷۸ درصد افزایش یافته است. دلیل افزایش شدید راندمان جذب با افزایش دوز جاذب، افزایش سطح ویژه و مکان‌های جذب بیشتر بوده است (امیری و همکاران، ۲۰۱۳؛ امیری و همکاران، ۲۰۱۶). با افزایش دوز جاذب از ۰/۰۵ تا ۰/۱ گرم، راندمان جذب سرب و کادمیم با یک شیب بسیار ملایم افزایش یافت؛ به‌گونه‌ای که از ۹۷/۵ تا ۱۰۰ درصد و از ۹۵/۷۸ تا ۹۹ درصد تغییر کرد. افزایش ناچیز راندمان جذب پس از دوز ۰/۰۵ گرم جاذب احتمالاً به دلیل رسیدن به ظرفیت تعادلی جذب در مقادیر بیشتر است (امیری و همکاران، ۲۰۱۳؛ امیری و همکاران، ۲۰۱۶)؛ بنابراین ۰/۰۵ گرم دوز جاذب به‌عنوان جرم بهینه انتخاب شد.

یکی از مهم‌ترین متغیرها در فرایند جذب متغیر pH است. وابستگی جذب فلزات به pH تا حد زیادی به نوع و حالت



شکل ۵- راندمان جذب سرب و کادمیم در مقادیر مختلف جاذب نانولوله کربنی چنددیواره (دما: 25 ± 2 درجه سلسیوس، غلظت آلاینده: 10 mg L^{-1} ، pH: بدون کنترل، زمان تماس: ۱۲۰ دقیقه)



شکل ۶- راندمان جذب فلزات سرب و کادمیم به صورت تابعی از pH (دما: 25 ± 2 درجه سلسیوس، غلظت آلاینده: 10 mg L^{-1} ، دوز جاذب: 0.5 gr ، زمان تماس: ۱۲۰ دقیقه)

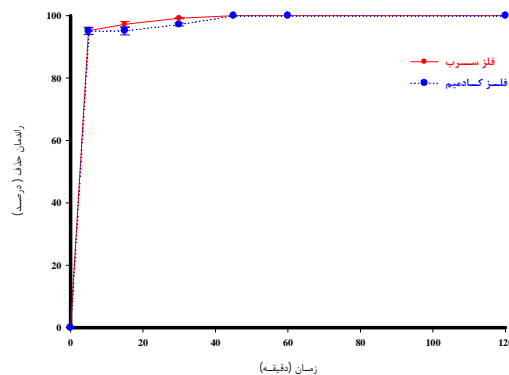
نمی‌کند؛ بنابراین زمان ۵ دقیقه به‌عنوان زمان بهینه در نظر گرفته می‌شود.

غلظت اولیه محلول فلزی عاملی تأثیرگذار در راندمان حذف از محلول توسط جاذب است. شکل ۸، تغییرات راندمان حذف فلزات سرب و کادمیم را به‌صورت تابعی از سنگین سرب و کادمیم در غلظت‌های کم و زیاد تا حدودی باهم متفاوت است. در غلظت‌های کم سایت‌های خاصی مسئولیت جذب فلزات را برعهده دارند که در غلظت‌های زیاد این سایت‌ها اشباع می‌شوند (ارشدی و همکاران، ۲۰۱۴). همان‌طور که شکل ۸ نشان می‌دهد، راندمان حذف فلزات با افزایش غلظت اولیه محلول کاهش می‌یابد، به‌گونه‌ای که بالاترین کارایی حذف فلزات فوق در غلظت 10 mg L^{-1} (با راندمان حذف ۱۰۰ درصد) مشاهده

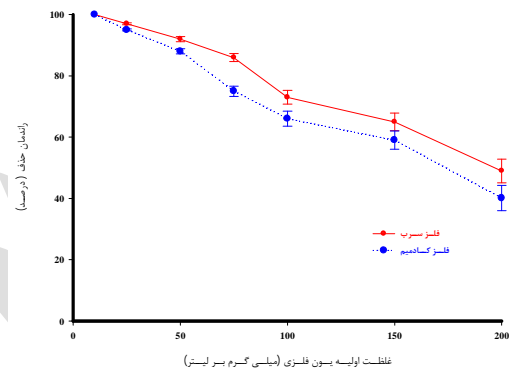
شکل ۷، تغییرات راندمان و میزان جذب فلزات سرب و کادمیم را برای جاذب نانولوله کربن چنددیواره در مدت‌زمان ۱۲۰ دقیقه نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود، فرایند جذب به دو بازه زمانی تقسیم می‌شود. در ابتدای تماس جاذب با محلول فلزی سرعت جذب بالاست که این امر را می‌توان به فراوانی سایت‌های فعال در ابتدای فرایند نسبت داد. با گذشت زمان و پرشدن سایت‌های جذبی موجود روی جاذب، این فرایند کندتر می‌شود و در نهایت تقریباً به مقدار ثابتی میل می‌کند؛ به‌طوری‌که گذشت بیشتر زمان تأثیر چندانی روی بالارفتن جذب ندارد (امیری و همکاران، ۲۰۱۳؛ امیری و همکاران، ۲۰۱۶). سرعت جذب در مراحل ابتدایی بسیار سریع بوده و مقدار جذب بعد از ۵ دقیقه به حداکثر مقدار خود می‌رسد و پس‌از آن تغییر چندانی

است، به دلیل اشباع‌بودن مکان‌های جذبی توسط ماده جذب‌شونده، راندمان جذب کاهش یافته است (ارشدی و همکاران، ۲۰۱۴)؛ بنابراین به دلیل ثابت‌بودن مقدار جاذب (۰/۰۵ گرم) درصد جذب با افزایش غلظت فلزی، کاهش یافته است.

شد. در غلظت‌های کم، سطح ویژه و مکان‌های جذب جاذب بالا بوده و فلزات سنگین سرب و کادمیم قادر به برهم‌کنش با موقعیت‌های جذب موجود بر سطح جاذب هستند؛ بنابراین راندمان جذب بیشتر است. با افزایش غلظت اولیه، هرچند مقدار وزنی جذب بالا رفته (منظور مقدار جذب یا q)، اما چون نسبت جذب به محلول ثابت



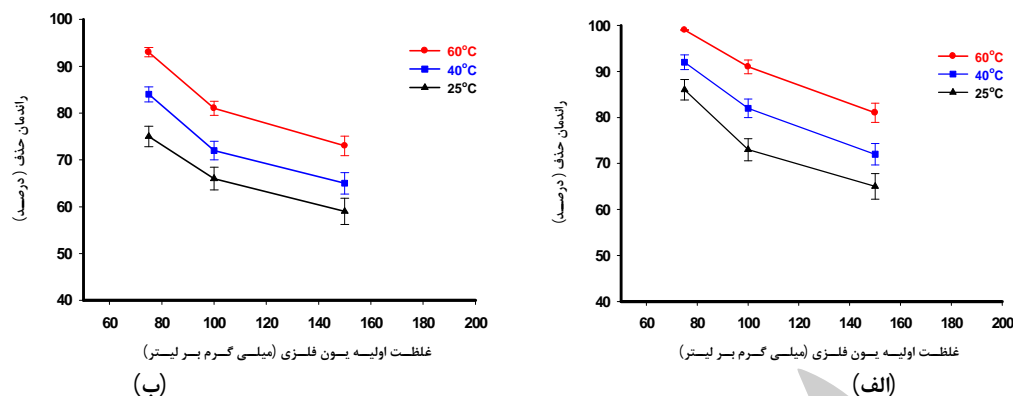
شکل ۷- راندمان جذب فلزات سرب و کادمیم به صورت تابعی از زمان (دما: 25 ± 2 درجه سلسیوس، غلظت آلاینده: 10 mg L^{-1} ، دوز جاذب: 0.05 gr ، $\text{pH}=6$)



شکل ۸- راندمان جذب فلزات سرب و کادمیم به صورت تابعی از غلظت اولیه محلول حاوی فلزات (دما: 25 ± 2 درجه سلسیوس، زمان تماس: ۵ دقیقه، دوز جاذب: 0.05 gr ، $\text{pH}=6$)

افزایش نفوذ به داخل جاذب نسبت داده می‌شود. افزایش دما نه تنها باعث پخشیدگی یون‌های فلزی موجود در توده محلول به سمت جاذب‌ها می‌شود، بلکه افزایش سرعت تشکیل کمپلکس فلزات با گروه‌های عامل سطح جاذب‌ها را نیز به دنبال دارد.

شکل ۹، تغییرات میزان جذب سرب و کادمیم را با افزایش درجه حرارت از ۲۰ به ۶۰ درجه سلسیوس برای جاذب نانولوله کربن چنددیواره نشان می‌دهد. با توجه به شکل‌ها، با افزایش میزان دما از ۲۰ به ۶۰ درجه سلسیوس، میزان جذب سرب و کادمیم توسط جاذب نانومتری افزایش یافته است. افزایش جذب فلزات ناشی از ازدیاد دما را می‌توان به در دسترس‌بودن بیشتر مکان‌های فعال جاذب، توسعه اندازه خلل و فرج یا فعال‌سازی سطح جاذب در دماهای بالا مربوط دانست. این اثر همچنین به دلیل افزایش تحرک یون‌های فلز از توده محلول به سمت سطح جاذب و



شکل ۹- میزان راندمان جذب فلزات سرب (الف) و کادمیم (ب) به صورت تابعی از دما و غلظت اولیه آلاینده

توصیف و پیش‌بینی میزان جذب به کار می‌رود (امیری و همکاران، ۲۰۱۳؛ ارشدی و همکاران، ۲۰۱۴؛ امیری و همکاران، ۲۰۱۶). در این تحقیق داده‌های به دست آمده از جذب سرب و کادمیم توسط جاذب نانولوله کربن چنددیواره به معادلات فروندلیچ، لانگمویر و لانگمویر-فروندلیچ برازش داده شد. ثابت‌های تخمین زده شده برای هر مدل و فاکتورهای آماری R^2 و SEE در جدول ۳، نشان داد که هر سه مدل به طور کلی قادر به توصیف داده‌های آزمایشگاهی جذب سرب و کادمیم توسط جاذب نانولوله کربن چنددیواره هستند. شکل ۱۱ مقایسه بین داده‌های تعادل مشاهده شده و تخمین زده شده را برای فلزات سرب و کادمیم نشان می‌دهد.

مقایسه مقادیر SEE و R^2 در بین مدل‌های مختلف نشان می‌دهد که مدل فروندلیچ-لانگمویر در برآورد مقادیر سرب و کادمیم توسط جاذب نانولوله کربن چنددیواره از عملکرد بهتری نسبت به ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ برخوردار است. مقدار R^2 در مدل فروندلیچ-لانگمویر برای جذب یون‌های سرب و کادمیم به ترتیب ۰/۹۸۴ و ۰/۹۶۹ به دست آمد که نشان‌دهنده دقت مدل فوق است. به طور مشابه خطای SEE برای مدل فروندلیچ-لانگمویر برای جذب یون‌های سرب و کادمیم به ترتیب ۴/۴۲ و ۵/۲۷ به دست آمد که نسبت به مدل‌های دیگر بسیار کمتر است. متغیری که در هر دو مدل لانگمویر و لانگمویر-فروندلیچ به کار گرفته شده q_m است که نشان‌دهنده حداکثر ظرفیت جذب است (ارشدی و همکاران، ۲۰۱۴). میزان q_m تخمین زده شده به وسیله مدل فروندلیچ-لانگمویر در جذب سرب و کادمیم توسط جاذب نانولوله کربن چنددیواره به ترتیب

برازش مدل‌های سینتیک جذب

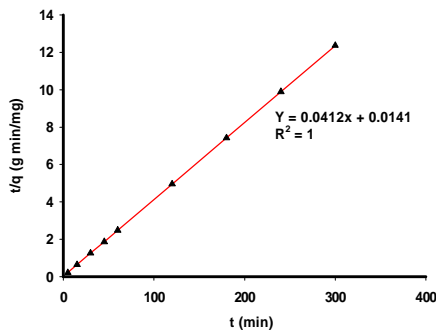
برای انجام آزمایش‌های سینتیک جذب، ۰/۰۵ گرم جاذب به ۵۰ میلی‌لیتر محلول ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر فلز سرب و کادمیم اضافه و در زمان‌های ۵، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۱۲۰، ۱۸۰، ۲۴۰ و ۳۰۰ دقیقه فیلتر شد. سپس غلظت فلز باقیمانده در محلول توسط جذب اتمی قرائت شد. جدول ۲، نتایج حاصل از آزمایش‌های جذب سینتیک سرب و کادمیم را توسط جاذب‌های نانولوله کربن چنددیواره نشان می‌دهد. با توجه به جدول ۲، مدل شبه مرتبه دوم با R^2 بزرگ‌تر ($R^2=1$)، برای هر دو فلز سنگین مورد آزمایش برازش بهتری بر داده‌های آزمایشگاهی داشته است. مدل شبه مرتبه دوم مقدار سرب و کادمیم جذب شده توسط جاذب نانولوله کربن چنددیواره را به ترتیب $24/27 \text{ mg g}^{-1}$ و $23/8 \text{ mg g}^{-1}$ محاسبه کرد که تطابق بسیار خوبی با داده‌های اندازه‌گیری شده دارد. نتایج مشابه توسط دیگر محققان گزارش شده است (ارشدی و همکاران، ۲۰۱۴؛ ارشدی و همکاران، ۲۰۱۶). نتایج حاصل از سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای فلزات سرب (شکل الف و ج) و کادمیم (شکل ب و د) در شکل ۱۰، ارائه شده است. برازش کامل مدل شبه مرتبه دوم توسط جاذب نانولوله کربن چنددیواره نشان می‌دهد که جذب فلزات توسط این جاذب به صورت شیمیایی صورت می‌گیرد.

برازش مدل‌های ایزوترم جذب

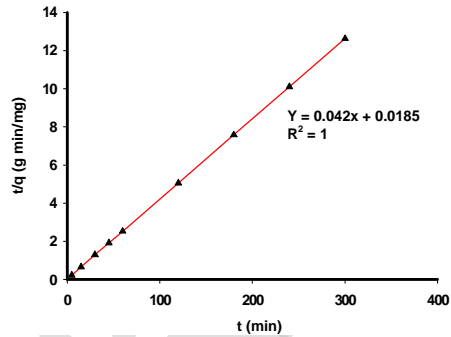
ایزوترم‌های جذب، معادلات ریاضی هستند که رابطه بین یک یون در فاز جامد و غلظت آن در محلول تعادلی را در دمای ثابت نشان می‌دهند و به عنوان ابزارهایی برای

کادمیم 0.23 نانومتر و شعاع هیدراته فلز سرب 0.265 نانومتر است) (ارشدی و همکاران، ۲۰۱۱).
مقدار $1/n$ در مدل فروندلیچ-لانگمویر برای هر دو فلز است کمتر از یک و نشان‌دهنده جذب مطلوب هر دو فلز توسط نانولوله کربن چنددیواره است.

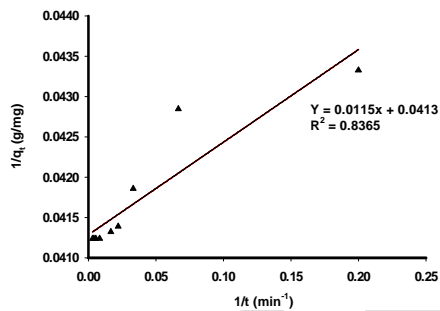
برابر با $137/86 \text{ mg g}^{-1}$ و $110/82 \text{ mg g}^{-1}$ است که با نتایج حاصل از آزمایشگاه تطابق نزدیکی دارد. از طرفی میزان جذب فلز سنگین سرب بیشتر از میزان جذب فلز کادمیم است که این به دلیل شعاع هیدراته کمتر فلز کادمیم در مقایسه با فلز سرب است (شعاع هیدراته فلز



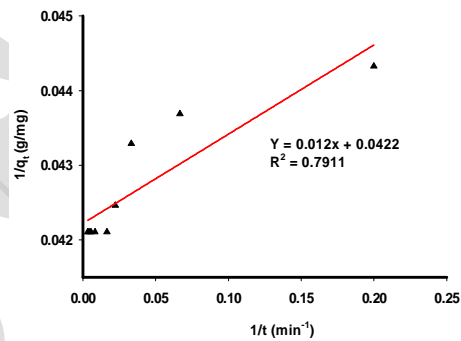
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

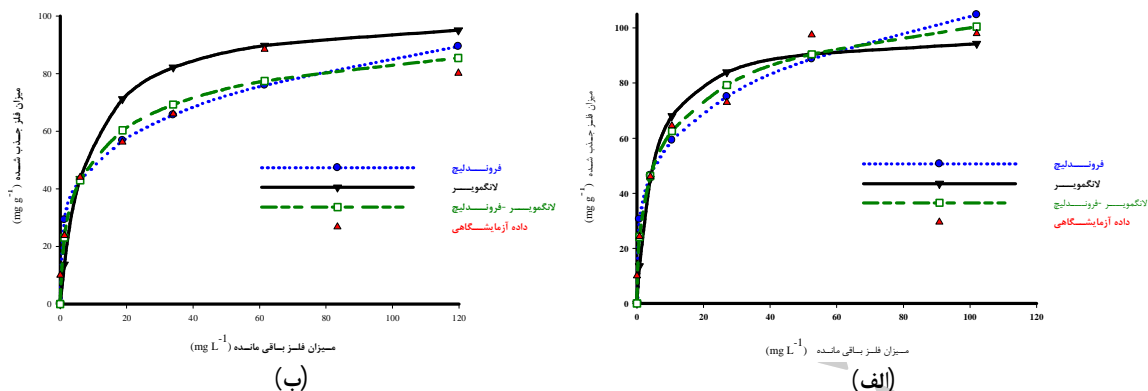
شکل ۱۰- برازش مدل سینتیکی شبه مرتبه اول روی داده‌های اندازه‌گیری شده فلزات سرب (الف) و کادمیم (ب) و مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم روی فلزات سرب (ج) و کادمیم (د)

جدول ۲- ثابت‌ها، ضرایب تبیین و خطاهای استاندارد مدل‌های سینتیک جذب

مدل سینتیک جذب						آلاینده
شبه مرتبه دوم			شبه مرتبه اول			
R^2	$q_e (\text{mg g}^{-1})$	$K_2 (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	R^2	$q_e (\text{mg g}^{-1})$	$K_1 (\text{min}^{-1})$	
۱	۲۴/۲۷۰	۰/۰۱۲	۰/۸۳۶	۲۴/۲۱۰	۰/۲۷۸	سرب
۱	۲۳/۸۰۰	۰/۰۹۵	۰/۷۹۱	۲۳/۶۹۰	۰/۲۸۴	کادمیم

جدول ۳- نتایج حاصل از برازش مدل‌های ایزوترم بر جذب سرب و کادمیم

مدل ایزوترم													آلاینده
لانگمویر-فروندلیچ						لانگمویر			فروندلیچ				
SEE	R^2	$1/n$	b	q_m	SEE	R^2	b (L mg^{-1})	$q_m (\text{mg g}^{-1})$	SEE	R^2	$1/n$	K_f	
۴/۴۲۰	۰/۹۸۴	۰/۵۱۶	۰/۲۴۶	۱۳۷/۸۶۰	۵/۶۲۰	۰/۹۷۴	۰/۲۱۱	۹۸/۶۶۰	۴/۷۶۰	۰/۹۸۱	۰/۲۵۱	۳۲/۸۲۰	سرب
۵/۲۷۰	۰/۹۶۹	۰/۵۵۸	۰/۲۳۲	۱۱۰/۸۲۰	۵/۶۳۰	۰/۹۶۴	۰/۱۷۶	۸۴/۳۴۰	۵/۳۶۰	۰/۹۶۷	۰/۲۴۵	۲۷/۷۰۰	کادمیم



شکل ۱۱- مقایسه بین داده‌های ایزوترم مشاهده شده و تخمین زده شده برای فلزات سرب (الف) و کادمیم (ب)

به‌منزله مشخصه اقتصادی آن برای توسعه تکنولوژی نانولوله کربن چنددیواره برای تصفیه آب است. مقادیر SEE و R^2 در بین مدل‌های مختلف نشان داد که مدل فروندلیج-لانگمویر در برآورد مقادیر سرب و کادمیم توسط جاذب نانولوله کربن چنددیواره از عملکرد بهتری نسبت به ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیج برخوردار است. مطالعات سینتیک نشان داد که مدل شبه مرتبه دوم نسبت به مدل شبه مرتبه اول از عملکرد بهتری برخوردار است. حداکثر میزان جذب سرب و کادمیم توسط جاذب به ترتیب $137/86$ و $110/82$ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد.

منابع

۱. پیری م. سپهر ا. صمدی ع. فرهادی خ. و علیزاده خالدآباد م. ۱۳۹۸. مدل‌سازی جذب کادمیم و سرب توسط سپیولیت با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM). آب و خاک. ۳۳(۶): ۸۳۳-۸۴۴.
۲. خمسه مهابادی م. شیروانی م. و صدقی م. ۱۳۹۹. توانایی کمپوزیت پلی‌اکریلیک اسید- بنتونیت در حذف سرب از محلول‌های آبی در شرایط بسته و ستون. علوم آب و خاک. ۲۴(۱): ۱۲-۱.
۳. دانائی فر ا. ۱۳۹۸. بررسی رابطه آلودگی هوا با رشد اقتصادی بر مبنای فرضیه منحنی زیست‌محیطی کوزنتس (مطالعه موردی: کشورهای آسیایی). انسان و محیط‌زیست. ۱۷(۴): ۱۲-۱.

نتیجه‌گیری

یکی از منابع آلوده‌کننده آب فلزات سرب و کادمیم و مشتقات آن است. در این میان جاذب‌های نانومتری نظیر نانولوله کربن چنددیواره به‌عنوان راهکاری نوین و نویدبخش در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است. در این پژوهش از جاذب نانولوله کربن چنددیواره برای حذف فلزات سرب و کادمیم در محیط ناپیوسته استفاده شد. با توجه به آنالیز SEM مشخص شد که قطر نانولوله‌ها در محدوده ۲۰-۱۰ نانومتر و طول آن‌ها تقریباً ۳۰ میکرومتر است. آنالیز FTIR جاذب بعد از جذب نشان‌دهنده تغییر وسیع در گروه‌های عاملی بود که نشان‌دهنده حضور فلزات در ساختار آن است. آنالیز BET نشان داد که سطح ویژه و حجم منافذ جاذب نانولوله کربن چنددیواره قابل توجه و به ترتیب برابر با $200 \text{ m}^2/\text{g}$ و $0.348 \text{ cm}^3/\text{g}$ است. این موضوع توانایی جذب بالای نانولوله کربن چند دیواره را به‌خوبی توجیه می‌کند. دوز جاذب 0.05 گرم به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. بررسی‌ها نشان داد که اسیدیته بین ۶ تا ۸ بهینه‌ترین محدوده برای جذب فلزات است. در pH پایین به‌دلیل رقابت بین H^+ و یون فلزی بر سر تصاحب سایت‌های جذب نسبت به ناحیه خنثی، جذب کمتر است و در pH بالاتر از ۸، یون فلزی رسوب کرده و عملاً جزو محدوده فرایند جذب محسوب نمی‌شود. با توجه به اینکه pH آب‌های طبیعی در این محدوده قرار دارد؛ بنابراین نیازی به تغییرات pH در حین کار با جاذب نیست. این امر باعث کاهش هزینه‌ها در استفاده از جاذب در صنعت خواهد شد. میزان زمان تعادل جذب ۵ دقیقه به دست آمد که نشان‌دهنده واکنش‌پذیری سریع جاذب با آلاینده و

- of azithromycin antibiotic removal by multi-wall carbon nanotubes in a fixed-bed column system. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*. 71(4): 533-545.
14. Arshadi M. Amiri M. J. and Mousavi S. 2014. Kinetic, equilibrium and thermodynamic investigations of Ni(II), Cd(II), Cu(II) and Co(II) adsorption on barley straw ash, *Water Resour. Ind.* 6: 1-17.
 15. Arshadi M. Ghiaci M. and Gil A. 2011 Schiff base ligands immobilized on a nanosized SiO₂-Al₂O₃ mixed oxide as adsorbents for heavy metals. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50(24): 13628-13635.
 16. Arshadi M. Mousavinia F. Amiri M. J. and Faraji A. R. 2016. Adsorption of methyl orange and salicylic acid on a nano-transition metal composite: kinetics, thermodynamic and electrochemical studies. *J. Colloid Interface Sci.* 483: 118-131.
 17. Ayranci E. Hoda N. and Bayram E. 2005. Adsorption of benzoic acid onto high specific area activated carbon-cloth. *J. Colloid Interf. Sci.* 284: 83-88.
 18. Bahrami M. Amiri M. J. and Koochaki S. 2017. Removal of caffeine from aqueous solution using multi-wall carbon nanotubes: kinetic, isotherm, and thermodynamics studies. *Pollution*. 3: 539-552
 19. Belhassan K. 2021. Water scarcity management. In *Water Safety, Security and Sustainability* (pp. 443-462). Springer, Cham.
 20. Boroumand Jazia M. Arshadi M. Amiri M. J. and Gil A. 2014. Kinetic and thermodynamic investigations of Pb(II) and Cd(II) adsorption on nanoscale organo-functionalized SiO₂-Al₂O₃. *Journal of Colloid and Interface Science*. 422: 16-24.
 21. Cheng S. Liu Y. Xing B. Qin X. Zhang C. and Xia H. 2021. Lead and cadmium clean removal from wastewater by sustainable biochar derived from poplar saw dust. *Journal of Cleaner Production*. 314: 128074.
 22. Egboosiuba T. C. Egwunyenga M. C. Tijani J. O. Mustapha S. Abdulkareem A. S. Kovo A. S. and Lisak G. 2022. Activated multi-walled carbon nanotubes decorated with zero valent nickel nanoparticles for arsenic, cadmium and lead adsorption from wastewater in a batch and continuous flow modes. *Journal of Hazardous Materials*. 423: 126993.
 23. Elkhatib E. A. Moharem M. L. Saad A. F. and Attia F. A. 2022. Using nano-magnesium oxide/bentonite composite for cadmium removal from industrial wastewater. *Environmental Engineering Research*. 28(2): 210545.
 4. سلیمی س. تاجرمحمد قزوینی پ. دباغ ر. و عیوضی ا. ۱۳۹۹. بهینه‌سازی حذف کارآمد سرب توسط *Bacillus sp. Strain STG-83* با استفاده از روش رویه پاسخ جهت زیست‌پالایی پساب‌های آلوده. *علوم و فنون هسته‌ای*. ۴۱(۴): ۱۰۲-۱۱۱.
 ۵. صالحی ا. گودرزی م. سنایی‌پور ح. و خادمیان ع. ۱۳۹۸. مروری بر حذف یون سرب از محلول‌های آبی توسط عملیات جذب سطحی. *پژوهش‌های کاربردی مهندسی شیمی-پلیمر*. ۳(۱): ۳-۲۸.
 ۶. طیبی ح. و نوایی دیوا ط. ۱۳۹۷. مطالعه جذب سطحی یون مس (II) از محلول‌های آبی با استفاده از نانولوله‌های کربنی اصلاح سطح شده. *نانو مواد*. ۱۰(۳): ۱۸۹-۱۹۹.
 ۷. ظلی‌بوری آبادی م. حسینی س.ع. هدایتی س.ع. عادل‌ا. و رضائی ح. ۱۳۹۹. مطالعه ایزوترم و سینتیک جذب فلز سنگین روی از محلول‌های آبی با استفاده از میکروجلبک سندسموس. *علوم و تکنولوژی محیط‌زیست*. ۲۲(۹): ۵۹-۷۱.
 ۸. کمالی ب ستوده‌نیا ع. و مهدوی مزده ع. ۱۴۰۱. سینتیک و ترمودینامیک جذب فسفر در یک خاک رسی تحت تأثیر پارامترهای محیطی مختلف. *آب و خاک*. ۳۶(۲): ۲۵۱-۲۶۶.
 9. Abd-Elaty I. Kuriqi A. and Shahawy A. E. 2022. Environmental rethinking of wastewater drains to manage environmental pollution and alleviate water scarcity. *Natural Hazards*. 110(3): 2353-2380.
 10. Amiri M. J. Abedi-Koupai J. Eslamian S. S. and Arshadi M. 2016. Adsorption of Pb(II) and Hg(II) ions from aqueous single metal solutions by using surfactant-modified ostrich bone waste. *Desalin. Water Treat.* 57: 16522-16539.
 11. Amiri M. J. Abedi-Koupai J. Eslamian S. S. Mousavi S. F. and Hasheminejad H. 2013. Modeling Pb(II) adsorption from aqueous solution by ostrich bone ash using adaptive neural-based fuzzy inference system, *J. Environ. Sci. Health Part A*. 48: 543-558.
 12. Amiri M. J. Bahrami M. Beigzadeh B. and Gil A. 2018. A response surface methodology for optimization of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid removal from synthetic and drainage water: a comparative study. *Environmental Science and Pollution Research*. 25(34): 34277-34293.
 13. Amiri M. J. Bahrami M. and Rajabi S. 2022. Assessment of M5 model tree for prediction

- A systematic review. *Journal of Cleaner Production*. 291: 125917.
33. Xu Y. Xia H. Zhang Q. Jiang G. Cai W. and Hu W. 2022. Adsorption of cadmium (II) in wastewater by magnesium oxide modified biochar. *Arabian Journal of Chemistry*. 15(9): 104059.
34. Yaashikaa P. R. Kumar P. S. Saravanan A. and Vo D. V. N. 2021. Advances in biosorbents for removal of environmental pollutants: A review on pretreatment, removal mechanism and future outlook. *Journal of Hazardous Materials*. 420: 126596.
35. Zhang S. Wang J. Zhang Y. Ma J. Huang L. Yu S. and Wang X. 2021a. Applications of water-stable metal-organic frameworks in the removal of water pollutants: A review. *Environmental Pollution*. 291: 118076.
36. Zhang X. Liu H. Yang J. Zhang L. Cao B. Liu. L. and Gong W. 2021b. Removal of cadmium and lead from aqueous solutions using iron phosphate-modified pollen microspheres as adsorbents. *Reviews on advanced materials science*. 60(1): 365-376.
37. Zhang Y. Haris M. Zhang L. Zhang C. Wei T. Li X. and Li X. 2022. Amino-modified chitosan/gold tailings composite for selective and highly efficient removal of lead and cadmium from wastewater. *Chemosphere*. 136086.
24. Gong Y. Wang Y. Lin N. Wang R. Wang M. and Zhang X. 2022. Iron-based materials for simultaneous removal of heavy metal (loid)s and emerging organic contaminants from the aquatic environment: Recent advances and perspectives. *Environmental Pollution*. 118871.
25. Hamza M. F. Abdel-Rahman A. A. H. Negm A. S. Hamad D. M. Khalafalla M. S. Fouda A. and Goda A. E. S. 2022. Grafting of Thiazole Derivative on Chitosan Magnetite Nanoparticles for Cadmium Removal—Application for Groundwater Treatment. *Polymers*. 14(6): 1240.
26. Li S. Li S. Wen N. Wei D. and Zhang Y. 2021. Highly effective removal of lead and cadmium ions from wastewater by bifunctional magnetic mesoporous silica. *Separation and Purification Technology*. 265: 118341.
27. Liao W. Zhang X. Shao J. Yang H. Zhang S. and Chen H. 2022. Simultaneous removal of cadmium and lead by biochar modified with layered double hydroxide. *Fuel Processing Technology*. 235: 107389.
28. Moreno-Castilla C. 2004. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*. 42: 83-94.
29. Pelalak R. Heidari Z. Khatami S. M. Kurniawan T. A. Marjani A. and Shirazian S. 2021. Oak wood ash/GO/Fe₃O₄ adsorption efficiencies for cadmium and lead removal from aqueous solution: Kinetics, equilibrium and thermodynamic evaluation. *Arabian Journal of Chemistry*. 14(3): 102991.
30. Ramutshatsha-Makhwedzha D. Mbaya R. and Mavhungu M. L. 2022. Application of Activated Carbon Banana Peel Coated with Al₂O₃-Chitosan for the Adsorptive Removal of Lead and Cadmium from Wastewater. *Materials*. 15(3): 860.
31. Stafiej A. and Pyrzynska K. 2008. Extraction of metal ions using carbon nanotubes. *Microchemical Journal*. 89: 29-33.
32. Vesali-Naseh M. Naseh M. R. V. and Ameri P. 2021. Adsorption of Pb (II) ions from aqueous solutions using carbon nanotubes:

Research paper

Batch removal of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solutions using multi-wall carbon nanotubes

M. J. Amiri^{1*}, S. Jamali² and H. Zanganeh³

Extended Abstract

Water resource pollution with heavy metals is one of the most environmental problems at the global level. Among the heavy metals, removal of Pb (II) and Cd (II) ions from contaminated water is essential due to their high toxicity and tendency to accumulate in living organisms. In light of this, it is vital to develop simple, rapid, and efficient methods for monitoring metal ions in the environment. Various physical and chemical methods, including coagulation, chemical precipitation, flotation, ion exchange, membrane filtration, and adsorption are used to remove Pb (II) and Cd (II) ions from contaminated waters. Adsorption process has been reported to be low-cost alternative for the treatment of Pb (II) and Cd (II) ions in wastewater. Today, nanomaterials such as multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs) have wide environmental applications due to their high surface area, small size, and chemical stability. Laboratory batch experiments were carried out to study the adsorption of Pb (II) and Cd (II) ions on MWCNTs. The experiments were performed at different temperatures (25, 40 and 60 °C) using several bottles under various experimental variables including pH (2-12), the reaction time (5–120 min), the adsorbent mass (0.01–0.1 g), and the initial caffeine concentration (10–200 mg L⁻¹). The adsorption efficiency (R, %) and the adsorption capacity (q, mgg⁻¹) of metal ions using MWCNTs were calculated. In this study, among all kinetic models, two most usual models including pseudo-first-order and pseudo-second-order models were applied to fit the experimental data of metal ions removal using MWCNTs. Adsorption of metal ions was also modelled using three widely used isotherm models including Freundlich, Langmuir, and Langmuir-Freundlich models. The MWCNTs were characterized by several techniques including BET, FT-IR spectroscopy, scanning electron microscopy, and zeta potential. The pH of solution was adjusted using 0.1 M HCl/NaOH using a pH meter (Metrohm, 827 pH Lab). The pH at the point of zero charge (pH_{ZPC}) of different adsorbents was obtained by the solid addition method. The concentrations of Pb(II) and Cd(II) solutions were measured by atomic absorption spectrophotometry using a Perkin-Elmer 1100B instrument. The specific surface area of the adsorbent was measured using the Bunnauer–Emmett–Teller (BET) method.

The surface and textural morphology of MWCNTs by SEM image indicated that these particles had a well-developed porous structure with the range of 10-20 nm in diameter and about 30µm in length. The results obtained from the FTIR technique confirmed that the O–H

1- Associate Professor, Department of Water Science and Engineering, Faculty of Agriculture, Fasa University, Fasa, Iran.

2- Ph.D. Candidate, Department of Water Science and Engineering, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad (FUM), Mashhad, Iran.

3- M.Sc. Graduate of Water Resources Engineering and Management, Faculty of Engineering, Estahban Islamic Azad University, Estahban, Iran.

* Corresponding Author: mj_amiri@fasau.ac.ir

Received: 2022/09/12

Accepted: 2022/11/08

<https://dx.doi.org/10.22034/IWRJ.2022.14016.2442>

groups on the MWCNTs surface have an important role in Pb(II) and Cd(II) adsorption. The removal of heavy metal ions was found to increase with increasing solution pH, with maximum values being reached at about 6-8. The observed lower uptake in an acidic medium may be due to partial protonation of the functional groups and the competition between H⁺ and metal ions for binding to adsorption sites on the MWCNTs. The results showed that the maximum metal adsorption occurred at contact time of 5 minutes, and adsorbent dosage of 0.05 gram. As the adsorbent dose increased, metal removal increased, while the adsorption capacity decreased. Indeed, the fast adsorption during the initial stages was probably due to the high concentration gradient between the adsorbate in solution and that on the adsorbent as there are a high number of vacant sites available during this period. The increase in the temperature of solutions of Pb(II) and Cd(II) from 25 to 60°C led to an increase in the adsorption capacity of the adsorbent. This may indicate that adsorption of metal cations on active sites of the MWCNTs surface are endothermic and may be elucidated by availability of more active sites of adsorbent, the enlargement and activation of the adsorbent surface at higher temperatures. The pseudo-second-order type model satisfactorily ($R^2=1$) described the experimental metal data. Also, the comparison of the adsorption isotherm equations showed that the Freundlich-Langmuir model [$R^2=0.984$, $SEE=4.42$ for Pb (II) ions and ($R^2=0.969$, $SEE=5.27$) for Cd (II)] was more proper in describing adsorption process. The maximum adsorption capacities of Pb (II) and Cd (II) ions were obtained at 137.86 and 110.82 mg g⁻¹, respectively. The removal of heavy metals in this study followed the order Cd(II) < Pb(II), thus mirroring the trend of the hydrated radius (0.230 and 0.265 nm) for Cd(II) and Pb(II), respectively.

Keywords: Cd (II), Isotherm model, Pb (II), Surface adsorption efficiency, Kinetic model.

Citation: Amiri M. J. Jamali S. and Zanganeh H. 2023. Batch removal of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solutions using multi-wall carbon nanotubes. Iranian Water Research Journal. 47: <https://dx.doi.org/10.22034/IWRJ.2022.14016.2442>