

Mercury Removal from Contaminated Water Resources Using Modified Multi Walled Carbon Nanotubes

F. Jahantigh¹, S.M. Mortazavi², S.M.B. Qoreishy³

1. Former Graduate Student, Faculty of Physics, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran
(Corresponding Author) f.jahantigh@yahoo.com
2. Former Graduate Student, Faculty of Physics, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran
3. Assist. Prof., Faculty of Physics, University of Kashan, Kashan, Iran

(Received July 30, 2016 Accepted Apr. 6, 2017)

To cite this article :

Jahantigh, F., Mortazavi, S.M., Qoreishy, S.M.B., 2018, "Mercury removal from contaminated water resources using modified multi walled carbon nanotubes." Journal of Water and Wastewater, 29(3), 42-53.
Doi: 10.22093/wwj. 2017. 69156.2295 (In Persian)

Abstract

Mercury is one of the heavy metals that is toxic to humans, animals and the environment. The contribution of mercury in the water resources are from various sources including the discharge from industry and municipal wastewater. Hence, removal of mercury from water resources, especially for human consumption, is extremely important. The removal of mercury is usually accomplished through adsorption and one method is through use of carbon nanotubes as the absorbent. The available commercial nanotubes are often synthesized by chemical vapor deposition which is done easily in an industrial scale. The aim of this research was to find an optimum condition to remove mercury from water by using a multi walled carbon nanotubes modified with Tris (2- aminoethyl) amine. To accomplish the main objective of the study, multi walled carbon nanotubes were machined in laboratory with chemical vapor deposition and later modified with Tris (2-aminoethyl) amine. These multi walled nanotubes then used to absorb mercury ions in water and the amount of absorption measured by induced coupled plasma (ICP). The nanoparticles in this study were analyzed by FT-IR, Raman, TG-DTA, SEM, and EA. To evaluate the optimum adsorption for the removal of mercury, several influencing factors such as pH fluctuations, concentration of the initial mercury in solution, absorbent weight, and contact time were investigated. The results obtained from this study conformed mercury adsorption to Langmuir and Freundlich Isotherms. The removal of mercury ions drastically increased with the increase in pH. The optimum adsorption capacity was 115 mg/g and the highest absorption yield was 95 ± 1 . In summary, based on the limited results obtained from this study, it is fair to conclude that the MW-CNT modified with Tris (2-aminoethyl) amine is a useful method for the removal of mercury from water.

Keywords: Mercury Removal, Multi Walled Carbon Nanotubes, Langmuir Isotherm, Freundlich Isotherm.



حذف یون جیوه در منابع آب آلوده با استفاده از نانو لوله‌های کربنی عامل دار شده

فرهاد جهان تیغ^۱، سید محمود مرتضوی^۲، سید محمدباقر قریشی^۳

۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، دانشکده فیزیک، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران
(نویسنده مسئول) f.jahantigh@yahoo.com

۲- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، دانشکده فیزیک، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

۳- استادیار، دانشکده فیزیک، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

(دریافت ۹۵/۹/۹ پذیرش ۹۶/۱/۱۷)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

جهان تیغ، ف.، مرتضوی، س.م.، قریشی، س.م.ب.، ۱۳۹۷، "حذف یون جیوه در منابع آب آلوده با استفاده از نانو لوله‌های کربنی عامل دار شده"

مجله آب و فاضلاب، ۲۹(۳)، ۴۲-۵۳. Doi: 10.22093/wwj.2017.69156.2295

چکیده

جیوه از خطرناک‌ترین فلزات سنگین شناخته شده است که برای انسان، حیوان و محیط زیست بسیار خطرناک است. عوامل مختلفی از جمله پساب کارخانه‌ها موجب افزایش مقدار جیوه در آب شده است، با توجه به مضرات جیوه، توسعه روش‌هایی نوینی مبنی بر حذف این فلز در منابع آب آلوده بسیار قابل اهمیت است. یکی از روش‌های متداول برای حذف فلزات سنگین از آب، استفاده از نانو لوله‌های کربنی به عنوان جاذب است. در دهه‌های اخیر کاربرد نانو فناوری در تصفیه آلاینده‌ها با توجه به سهولت و اقتصادی بودن، در مقایسه با روش‌های شیمیایی و بیولوژیکی متداول توسعه بیشتری یافته است. نانولوله‌های کربنی به علت خواص ویژه متمایز از سایر مواد کربنی و نانو ذرات، در بسیاری پژوهش‌ها مورد توجه قرار گرفته‌اند. هدف این پژوهش، یافتن شرایط بهینه برای حذف فلز جیوه توسط نانو لوله‌های کربنی چند جداره عامل دار شده با تریس (۲-آمینواتیل) آمین و ارائه نتایج و استفاده از آن‌ها به منظور گسترش روش حذف آلاینده جیوه موجود در آب و پساب می‌باشد. نانولوله‌های کربنی چند دیواره با روش رسوب بخار شیمیایی توسط دستگاه طراحی و ساخته شده در آزمایشگاه، تولید و خالص‌سازی شدند و سپس با تریس (۲-آمینواتیل) آمین عامل دار شدند. پس از این عمل نانولوله‌های کربنی چند دیواره عامل دار شده با تریس (۲-آمینواتیل) آمین تهیه شده توسط طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز، رامان، تجزیه حرارتی وزن‌سنجی، میکروسکوپ الکترونی و آنالیز عنصری مورد بررسی قرار گرفتند. جذب یون‌های جیوه از آب با استفاده از این نانولوله‌های کربنی چند دیواره عامل دار شده صورت گرفت و میزان جذب جیوه در نمونه‌ها با استفاده از روش ICP (induced coupled plasma) اندازه‌گیری شد. تأثیر عواملی مثل تغییرات pH، غلظت محلول اولیه، وزن جاذب و زمان تماس با استفاده از سیستم ناپوسته بر میزان جذب بررسی شد. نتایج به دست آمده نشان داد که حذف یون‌های جیوه به شدت به میزان pH وابسته است. بیشینه ظرفیت جذب مربوط به جاذب تحت شرایط بهینه برای یون‌های جیوه برابر ۱۱۵ میلی‌گرم در گرم به دست آمد. اطلاعات به دست آمده، با همدماهای جذب لانگمیر و فروندلیچ انطباق داده شد. بهترین بازده جذب نیز برابر 95 ± 1 به دست آمد. نتایج این پژوهش به طور خلاصه نشان داد که حذف جیوه از منابع آب آلوده توسط نانولوله‌های کربنی چند دیواره عامل دار شده با تریس (۲-آمینواتیل) امکان پذیر می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: جذب جیوه، نانو لوله‌های کربنی چند دیواره، همدماهای جذب لانگمیر و فروندلیچ

۱- مقدمه

با توجه به مضرات جیوه، گسترش روش‌های حذف این فلز بسیار مهم است. در دهه‌های اخیر کاربرد نانو فناوری در تصفیه آلاینده‌ها

با توجه به مضرات جیوه، گسترش روش‌های حذف این فلز بسیار مهم است. در دهه‌های اخیر کاربرد نانو فناوری در تصفیه آلاینده‌ها



یکی از مشکلات عمده کاربرد نانولوله‌ها در روش‌های ساخت در مقیاس انبوه، خالص‌سازی آن‌ها است. نانولوله‌ها پس از تولید، دارای ناخالصی‌های زیادی هستند که مجموعاً یک توده دوده‌ای شکل را تشکیل می‌دهند. بیشتر این ناخالصی‌ها صفحات گرافیتی، کربن بی‌شکل، بقایای کاتالیزور فلزی و دیگر ساختارهای کربنی مثل نانوذرات کربن، نانو کپسول‌ها و فولرن‌ها می‌باشند. این ناخالصی‌ها، بر خواص مطلوب و پیش‌بینی‌شده نانولوله‌ها تأثیر نامطلوب می‌گذارند.

با توجه به نوع ناخالصی از روش‌های متفاوتی برای خالص‌سازی استفاده می‌شود. در روش‌های معمول صنعتی از اکسایش و اسید شویی قوی استفاده می‌شود که روی ساختار نانولوله تأثیر می‌گذارد. این روش‌ها را می‌توان به دو شاخه اصلی انتخاب‌گر ساختار نانولوله و انتخاب‌گر اندازه نانولوله دسته‌بندی کرد. در شاخه اول، نانولوله‌ها از ناخالصی‌ها جدا می‌شوند و در شاخه دوم، توزیع قطر یا اندازه همگنی از نانولوله‌ها به دست می‌آید. به‌طور کلی روش‌های خالص‌سازی نانولوله‌ها عبارت‌اند از

- ۱- روش‌های اکسایشی، اسید شویی، پخت یا عملیات حرارتی؛
 - ۲- جداسازی مغناطیسی، میکروفیلتراسیون، عامل‌دار کردن یا فعال‌سازی؛
 - ۳- امواج فراصوتی، کروماتوگرافی، استخراج به کمک دی‌سولفید کربن.
- معمولاً در یک فرایند خالص‌سازی، ترکیبی از روش‌های بالا به‌کاربرده می‌شود (Ebbesen et al., 1994; Duesberg et al., 1988; Hou et al., 2001). کی‌لیت^۳ فرایندی است که طی آن یک ترکیب شیمیایی با یک یون فلزی ترکیب شده و آن را به صورت محکم نگه می‌دارد. در این پروژه لیگاندی که فرایند کی‌لیت شدن بر روی آن اتفاق می‌افتد، تریس (۲- آمینواتیل) آمین است که بر روی سطح نانولوله‌های کربنی چند جداره قرار گرفته است. برای حذف فلزات سنگین، شیمی سطح جاذب نقش مهمی را ایفا می‌کند. عوامل کربوکسیلیک، فسفات، سولفات، آمینو، آمید و هیدروکسیل گروه‌های عمل‌کننده در جاذب‌ها هستند (Öztürk, 2007).

در سال‌های اخیر پژوهش‌های زیادی در مورد استفاده از کی‌لیت‌سازی و عامل‌دار کردن به‌منظور افزایش کارایی جاذب‌ها و

روش‌های حذف فلزات سنگین از آب‌ها استفاده از نانولوله‌های کربنی به‌عنوان جاذب است.

نانولوله‌ها به دودسته کلی نانولوله‌های کربنی تک دیواره^۱ و نانولوله‌های کربنی چند دیواره^۲ تقسیم می‌شوند.

نانولوله‌های کربنی تک دیواره از یک ورق گرافیت که به دور یک لوله استوانه‌ای پیچیده شده، تشکیل شده‌اند. نانولوله‌های کربنی تک دیواره می‌توانند تا ۱۰ برابر قوی‌تر از فولاد و ۱/۲ برابر سخت‌تر از الماس باشند. این مواد رسانایی گرمایی حداقل ۲ برابر الماس دارند (Walters et al., 1999).

نانولوله‌های کربنی چند دیواره حاوی بیش از یک صفحه گرافن لوله شده هم‌مرکز هستند. در واقع این دسته از نانولوله‌ها بیش از یک پوسته دارند (Yu et al., 2000).

فاصله بین لایه‌های گرافن مجاور به علت نیروهای دافعه اتمی، نمی‌تواند کمتر از ۰/۳۴ نانومتر باشد. قطر خارجی نانولوله‌های چند دیواره بین ۲ تا ۳۰ نانومتر و قطر داخلی آن‌ها در حد ۱ تا چند نانومتر است. طول نانولوله‌های تولیدشده از یک تا چند میکرومتر است. برخلاف نانولوله‌های تک دیواره، در دسترس بودن و تجاری بودن نانولوله‌های کربنی چند دیواره باعث شده که پیشرفت‌های بیشتری در این زمینه صورت گیرد (Dumitrescu et al., 2009).

در فرایند سنتز نانولوله‌های کربنی، چگونگی تولید نانولوله‌هایی با شکل و ویژگی‌های دلخواه، در کنترل رشد مهم است. از آنجا که نانولوله‌های کربنی هنگام تولید به صورت تک دیواره یا چند دیواره تشکیل می‌شوند و انتهای آن‌ها می‌تواند باز یا بسته باشد، همچنین دارای طول و قطر یکنواخت نیستند و تعدادی از نانولوله‌ها رسانا و تعدادی غیر رسانا هستند، لذا روش خاصی برای کنترل دقیق ساختار نانولوله‌ها و تولید یک نوع محصول خاص از آن وجود ندارد (Mohamed et al., 2012).

سه روش معمول برای سنتز نانولوله‌های کربنی شامل: تخلیه قوس الکتریکی، سایش لیزری و رسوب شیمیایی بخار وجود دارد. (Meyyappan, 2005; Moravsky et al., 2005). ویژگی مشترک در این روش‌ها افزایش انرژی به منبع کربن برای تولید قطعات (گروه‌ها یا اتم‌های کربن تنها) است که می‌توانند برای تولید نانولوله‌ها ترکیب شوند.

¹ Single-walled carbon nanotubes

² Multi-walled carbon nanotubes

³ Chelate



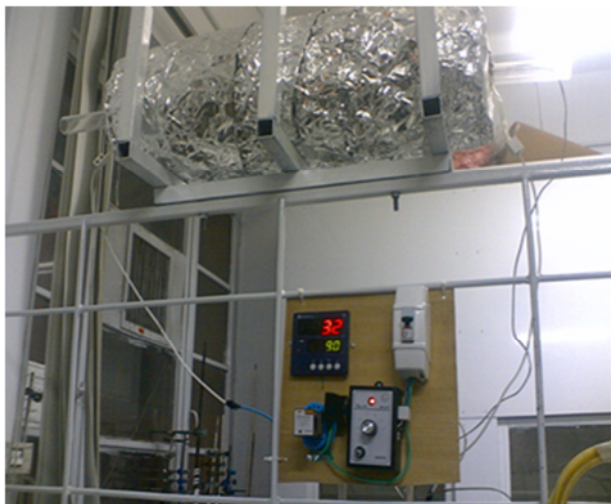


Fig.1. CVD device constructed in the Lab
شکل ۱- دستگاه CVD ساخته شده در آزمایشگاه

به سبب تجزیه آن در دمای بالا، برای رشد نانولوله‌های تک دیواره استفاده نمود. برای تولید، ابتدا دستگاه ساخته شد.

۲-۱- سنتز و خالص‌سازی نانولوله‌های کربنی

کاتالیزور مورد استفاده در تهیه نانولوله‌های کربنی از دو جزء فلز و پایه تشکیل شد. برای تهیه ۵۰ گرم کاتالیست، ۵ گرم نیترات نیکل ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) و نیترات کبالت ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) و ۴۵ گرم کلسیم کربنات همگی از شرکت مرک^۱، جداگانه در مقدار مشخصی آب مقطر حل و هم‌زده شد. سپس دو محلول باهم مخلوط و به مدت ۳ ساعت هم‌زده شد تا یک محلول یکنواخت به دست آید. فرایند خشک کردن و آماده‌سازی مخلوط کاتالیست و پایه به دو روش معمولی و تصعید انجام شد. در روش اول محلول در دمای ۱۳۰ درجه سلسیوس قرار داده شد و به‌طور متناوب به نسبت هر ۱ ساعت خشک شدن، ۱۰ دقیقه تحت تأثیر امواج مافوق صوت خشک شد و به این روش از توده‌ای شدن آن جلوگیری شد. سپس نمونه پودر و آسیاب شد. در روش دوم این روند تا جایی ادامه یافت که محلول بخش عمده‌ای از آب خود را از دست بدهد. سپس محلول غلیظ توسط یک قطره‌چکان به داخل ازت مایع ریخته شد. سپس نمونه‌ها جمع‌آوری شده و درون یک تله که به پمپ خلأ متصل و درون آن بود، قرار داده شد. به این ترتیب با افزایش اندک دما و در اثر فشار بسیار پایین آب نمونه تصعید شد و از توده‌ای

نانو جاذب‌ها صورت گرفته است. پژوهشگران آزمایشگاه ملی ساسیفیک نورث وست آمریکا، از سرامیک‌های نانو حفره‌ای که با تک‌لایه‌های تیول (SH)، عامل‌دار شده بودند، برای جیوه‌زدایی از آب استفاده کردند. تک‌لایه‌های خودسامان تیول بر روی سیلیکای میان‌حفره‌ای می‌تواند کاربردهایی در تصفیه فاضلاب نیروگاه‌های زغال‌سنگی داشته باشند. این نیروگاه‌ها از منابع اصلی آلودگی جیوه به شمار می‌روند. پژوهشگران زیر لایه‌ای از جنس سیلیکای میان‌حفره‌ای را با میانگین اندازه حفرات ۵/۶ نانومتر و سطح ویژه ۹۰۰ مترمربع بر گرم به کار بردند. آنها با افزودن تک‌لایه‌ای از تیول‌های قلیایی به حفرات سرامیک، آن را فعال ساختند. این روش منجر به دسترسی به یک فناوری برای حذف جیوه شد که علاوه بر انتخاب‌گری، ظرفیت جذب بالا و سینتیک جذب مناسب، سماندی پایدار تولید می‌کند که یکی از مسائل مهم در تصفیه جیوه است (Vijayaraghavan and Yun, 2008).

مزایای حذف فلزات از طریق تشکیل کی‌لیت عبارت‌اند از: هزینه پایین، کارایی بالا، امکان احیای جاذب، نیاز به عملیات کمتر، کاربرد در محدوده وسیعی از شرایط محیطی (pH، قدرت یونی و دما)، امکان بازیافت فلز، در مواردی انتخاب‌پذیری، تولید لجن کمتر، در دسترس بودن (Stobinski et al., 2010). هدف از انجام این پژوهش، یافتن شرایط بهینه برای حذف فلز جیوه توسط نانولوله‌های کربنی چند جداره عامل‌دار شده با تریس (۲-آمینواتیل) آمین و ارائه نتایج و استفاده از آن‌ها برای گسترش روش حذف آلاینده جیوه موجود در پساب کارخانه‌های صنعتی و پالایشگاه‌ها بود.

۲- روش کار

در ابتدا دستگاه تولید نانولوله‌های کربنی به روش CVD ساخته شد (شکل ۱). در این روش از قرار دادن منبع کربن در حالت گازی و استفاده از یک منبع انرژی نظیر پلاسما یا فیلامان حرارتی برای انتقال انرژی به مولکول‌های کربنی استفاده می‌شود. منابع کربن گازی رایج برای این کار شامل متان، اتان، پروپان، منوکسیدکربن و استیلن یا مخلوطی از آن‌ها می‌باشند. از گازاتیلن و یا استیلن، به سبب تجزیه آن در دمای پایین، می‌توان به‌عنوان منبع تغذیه هیدروکربن برای رشد نانولوله‌های کربنی چند دیواره و از گاز متان،

¹ Merck

شستشو داده شدند تا نا خاصی‌ها حذف شود و pH به حدود ۷ برسد. در مرحله آخر عمل اکسایش نانولوله‌ها در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس و در حضور هوا به مدت نیم ساعت انجام شد. برای ساخت نانولوله‌های چند دیواره عامل‌دار شده با تریس (۲- آمینواتیل) آمین، ابتدا مقدار مناسبی از نانولوله‌های چند دیواره عامل‌دار شده با گروه کربوکسیلیک اسید در ۲۰ میلی‌لیتر تیونیل کلرید توسط حمام التراسونیک پراکنده شد و این مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۷۰ درجه سلسیوس توسط همزن مغناطیسی، هم زده شد. بعد از اتمام این مرحله مخلوط توسط دی کلرو متان رقیق و صاف شد. نمونه جامد در حین صاف کردن با دی کلرو متان شسته شد، تا جایی که محلول زیر صافی بی‌رنگ شد.

نمونه جامد به دست آمده در آون خلأ در دمای ۴۰ درجه سلسیوس خشک شد. نمونه به دست آمده در مرحله بعد در ۵۰ میلی‌لیتر دی متیل فرامید^۱ توسط حمام التراسونیک پراکنده شد و در نهایت به آن ۱۵ میلی‌لیتر تریس (۲- آمینواتیل) آمین و ۳ میلی‌لیتر تری اتیل آمین اضافه شد. این مخلوط به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۵۰ درجه سلسیوس توسط همزن مغناطیسی، هم زده شد. سپس نمونه جامد در حین صاف کردن با دی متیل فرامید شسته شد، تا جایی که محلول زیر صافی بی‌رنگ شد و در آخر، ماده جامد به دست آمده در آون خلأ در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت خشک شد.

۲-۲- اندازه‌گیری جیوه

ابتدا محلول ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر یون جیوه تهیه شد و غلظت‌های مورد نیاز از محلول یون‌های جیوه با روش رقیق‌سازی متوالی از محلول مادر ساخته شدند. محیط این محلول‌ها توسط نیتریک اسید ۱ درصد حجمی / حجمی اسیدی شد. pH این محلول‌ها توسط سود ۰/۱ مولار و نیتریک اسید تنظیم شد. در ابتدا میزان جذب نانولوله‌های چند دیواره عامل‌دار شده با تریس (۲- آمینواتیل) آمین برای جیوه بررسی شد و تأثیر عواملی مثل تغییرات pH، غلظت محلول اولیه، زمان تماس، وزن جاذب بر میزان جذب بررسی شد. برای خواندن غلظت نهایی جیوه از دستگاه ICP استفاده شد.

شدن نمونه جلوگیری به عمل آمد.

سپس مقدار مشخصی از کاتالیست تهیه شده درون بوته‌های سرامیکی پخش و در داخل کوره افقی بستر ثابت قرار داده شد. جریان گاز نیتروژن آزاد شده و نشی‌های دستگاه با کف و صابون چک شد. سپس جریان گاز هیدروژن، آزاد و دمای کوره در حضور کاتالیزور و نسبت گازهای (نیتروژن ۱۰ / هیدروژن ۱) به ۷۵۰ درجه سلسیوس رسانده شد. سپس در این دما علاوه بر جریانات قبلی، جریان گاز استیلن با نسبت (استیلن ۲ / نیتروژن ۱۰) به مدت ۴۰ دقیقه برقرار شد. پس از اتمام فرایند، جریان گازهای استیلن و هیدروژن قطع شد و راکتور در حضور نیتروژن به دمای محیط رسید. شکل ۲ تصاویر SEM و TEM نانولوله‌های کربنی سنتز شده را نشان می‌دهد.

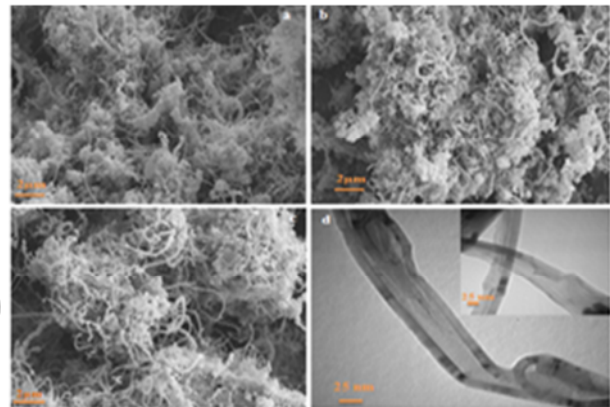


Fig. 2. SEM images of (a) Ni/Co ratio = 1, (b) Ni/Co ratio = 1/2, (c) Ni/Co ratio = 2 and (d) TEM image of carbon nanotubes with Ni/Co ratio = 2

شکل ۲- تصویر SEM (a) نسبت ۱ به ۱ نیکل به کوبالت (b) نسبت ۱ به ۲ نیکل به کوبالت (c) نسبت ۲ به ۱ نیکل به کوبالت (d) TEM نانولوله‌های کربنی با نسبت ۲ به ۱ نیکل به کوبالت

از تصاویر SEM مشخص است که با افزایش نسبت نیکل به کوبالت به علت فعالیت بیشتر نیکل نسبت به کوبالت بازده نانولوله‌های تولیدی افزایش می‌یابد.

عملیات خالص‌سازی نانولوله‌ها شامل ۳ مرحله بود. در ابتدا نانولوله‌ها برای اسیدشویی به مدت ۱ ساعت و در دمای اتاق درون محلول $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (v/v = 1:3) قرار گرفتند. سپس نمونه‌ها با صافی کاغذی بدون خاکستر با قطر سوراخ ۲/۷ میکرومتر و سپس از غشا PTFE با قطر منفذ ۰/۵ میکرومتر همراه آب مقطر فراوان

¹ DMF

سایت‌ها بازده جذب افزایش می‌یابد. اما در ادامه و با افزایش غلظت جاذب، بازده جذب ثابت می‌ماند که در نتیجه همپوشانی و اجتماع جزئی است که در غلظت‌های بالای جاذب اتفاق می‌افتد و باعث کاهش سایت‌های فعال می‌شود. همچنین همان‌طور که در شکل ۵ دیده می‌شود، با افزایش غلظت جاذب ظرفیت جذب کم می‌شود زیرا سایت‌های جذب غیراشباع باقی می‌مانند. با توجه به نتایج به دست آمده، مقدار جاذب ۰/۲۵ گرم بر لیتر به عنوان مقدار بهینه جاذب برای یون جیوه برای مراحل بعدی آزمایش در نظر گرفته شد.

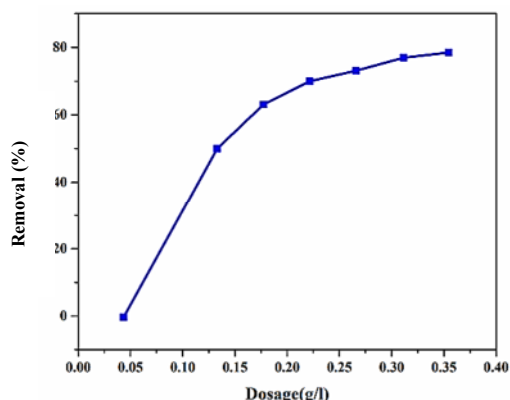


Fig.4. Absorption of mercury (as % removal) based on adsorbent dosage concentration

شکل ۴- نمودار درصد بازده جذب جیوه بر اساس غلظت جاذب

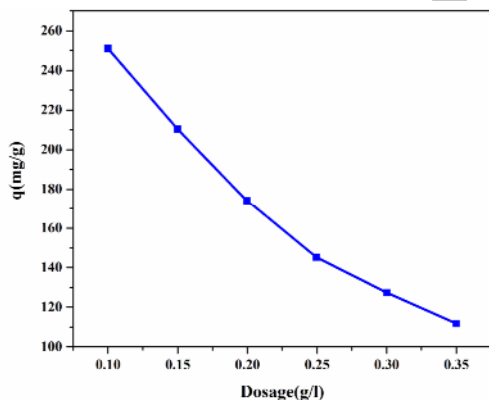


Fig.5. Absorption capacity of mercury under different adsorbent dosage concentration

شکل ۵- نمودار اثر غلظت جاذب بر ظرفیت جذب جیوه

۳-۳-۲- اثر pH بر بازده جذب

برای جذب فلزات سنگین pH یکی از عوامل مهم است. مقدار pH نه تنها روی تفکیک سایت‌های سطح جاذب تأثیر می‌گذارد بلکه

۳-۲- بررسی عوامل تأثیرگذار بر جذب یون جیوه

۱-۳-۲- اثر زمان بر بازده جذب یون جیوه

۱۰ میلی لیتر از محلول ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر جیوه در pH برابر با ۵/۵ در تماس با نانولوله‌های چند دیواره عامل دار شده با تریس (۲- آمینواتیل) آمین با غلظت ۱۰ تا ۳۰ گرم در لیتر قرار داده شد و به ازای هر زمان مشخص نمونه برداری و پس از صاف کردن، جذب محلول زیر صافی اندازه‌گیری شد. با توجه به شکل ۳، مشاهده می‌شود که سرعت جذب یون‌های جیوه به تدریج افزایش می‌یابد که در نهایت به مقدار ثابتی میل می‌کند، به گونه‌ای که گذشت زمان تأثیر زیادی در افزایش بازده جذب ندارد. در این مورد بیشترین مقدار جذب در همان ۹۰ دقیقه اولیه صورت می‌گیرد. در نتیجه مقدار زمان ۹۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه برای مراحل بعدی در نظر گرفته شد.

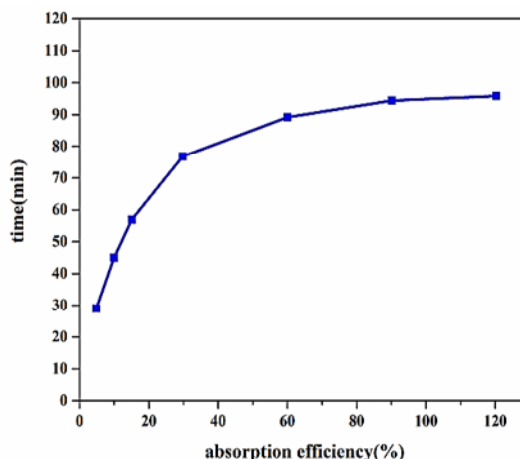


Fig. 3. Absorption of mercury (as % Removal) againsts contact time

شکل ۳- تغییرات درصد بازده جذب جیوه بر حسب زمان تماس

۲-۳-۲- اثر غلظت جاذب بر بازده جذب و ظرفیت جذب یون جیوه

۵۰ میلی لیتر محلول ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر جیوه با pH برابر با ۵/۵ به مدت ۳۰ دقیقه در تماس با مقادیر مختلفی از نانولوله‌های چند دیواره عامل دار شده با تریس (۲- آمینواتیل) آمین قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، با افزایش غلظت جاذب ابتدا بازده جذب یون جیوه افزایش می‌یابد سپس ثابت می‌شود. با افزایش غلظت جاذب، به علت بیشتر در دسترس بودن

می‌یابد. افزایش غلظت اولیه یون فلزی موجب افزایش ظرفیت جذب (q) شده که در نتیجه نیروی جلوبرنده گرادیان غلظت هست. در شرایط یکسان اگر غلظت یون فلزی در محلول بیشتر باشد، سایت‌های فعال جاذب با یون‌های بیشتری از فلز احاطه می‌شوند و فرایند جذب با کارایی بیشتر انجام می‌شود. بنابراین مقدار q با افزایش غلظت اولیه یون فلزی افزایش می‌یابد. البته با افزایش غلظت اولیه یون فلزی بعد از یک مقدار مشخص، به دلیل اشباع شدن سایت‌های فعال جاذب، مقدار ظرفیت جذب افزایش نمی‌یابد و ثابت می‌شود. با توجه به شکل ۷ مشاهده می‌شود که در غلظت‌های بالاتر از ۸۰ میلی‌گرم در لیتر برای یون جیوه مقدار ظرفیت جذب ثابت می‌شود.

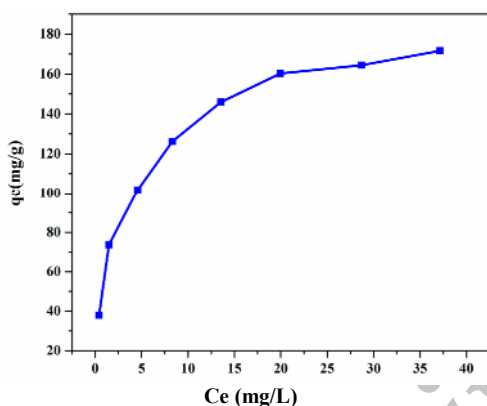


Fig.7. Absorption capacity of mercury under different mercury equilibrium concentration

شکل ۷- نمودار تغییرات ظرفیت جذب جیوه توسط جاذب بر حسب غلظت تعادلی جیوه

۲-۴- مطالعه همدمای جذب

از مدل‌های همدمای شناخته شده برای فرایند جذب استفاده شد. مقدار ضریب تعیین (R^2) نشان‌دهنده میزان تطابق داده‌های تجربی با همدمای مورد نظر است.

در تمام آزمایش‌ها pH محلول برابر ۴، غلظت جاذب برابر ۳/۵ گرم در لیتر، مدت زمان تماس ۳۰ دقیقه و سرعت لرزاننده ۱۰۰ دور بر دقیقه بود.

۲-۴-۱- همدمای لانگمیر

در مدل لانگمیر که طبق معادله ۱ تعریف می‌شود، ثابت b به انرژی

روی رفتار شیمیایی فلز سنگین نیز مؤثر است. در pH پایین یون‌های H_3O^+ در نزدیکی لیگاندهای سطحی تجمع پیدا می‌کنند و بار سطح جاذب مثبت می‌شود. بنابراین نزدیک شدن فلز به علت نیروی دافعه بین جاذب و یون فلزی محدود و بازده جذب کم می‌شود. با توجه به pH محلول، یون‌های کاتیون و پروتون برای سایت‌های فعال جاذب با یکدیگر رقابت می‌کنند. با افزایش pH بازده جذب افزایش می‌یابد. بر طبق تئوری کمپلکس شدن سطحی این افزایش می‌تواند به علت کاهش رقابت بین پروتون و گونه‌های فلزی برای سایت‌های فعال و یا کاهش بار مثبت سطح باشد. برای تنظیم pH محلول‌ها از محلول سود و اسید نیتریک ۰/۱ مولار برای جاذب استفاده شد و pH محلول‌ها در گستره ۱ تا ۹ بررسی شد. با توجه به شکل ۶ در pH های کمتر از ۳ مقدار درصد حذف یون‌های جیوه به دلیل پروتونه شدن گروه‌های آمین مربوط به جاذب کم است و با افزایش pH، فرایند پروتونه شدن گروه‌های آمین مربوط به جاذب کاهش می‌یابد. بررسی نمونه‌های شاهد در عدم حضور جاذب نشان داد که جیوه در عدم حضور جاذب نیز از pH حدود ۵ به بعد رسوب می‌کند بنابراین pH برابر ۵ به عنوان pH بهینه برای فرایند جذب انتخاب شد.

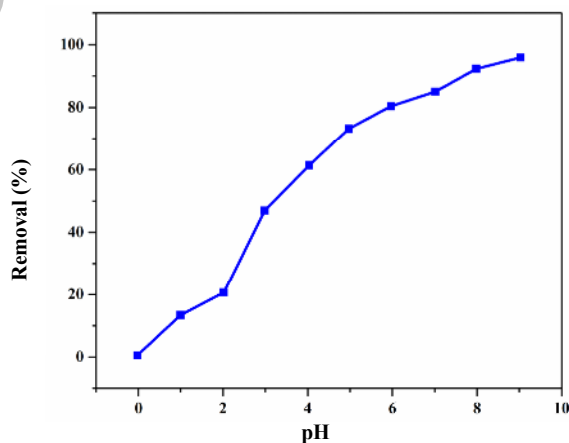


Fig.6. Absorption of mercury by the adsorbent (as % removal) against different pH

شکل ۶- نمودار اثر pH محلول بر بازده جیوه توسط جاذب

۲-۳-۴- اثر غلظت اولیه جیوه بر ظرفیت جذب

مکانیسم جذب یون فلزی به طور ویژه بستگی به غلظت اولیه یون فلزی دارد. با افزایش غلظت اولیه یون فلزی بازده جذب کاهش

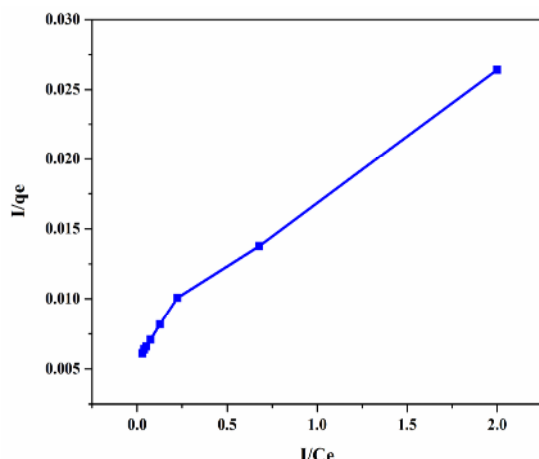


Fig.8. Langmuir isotherm plot for absorption of mercury
شکل ۸- نمودار همدمای لانگمیر در جذب جیوه توسط جاذب

K_F و n ثابت‌های فروندلیچ و به ترتیب ظرفیت جذب و شدت جذب می‌باشند (Zang et al., 2008). در همدمای فروندلیچ انرژی جذب یک یون فلزی بر روی یک سایت جاذب به اشغال بودن یا نبودن سایت همسایه بستگی دارد. شکل خطی معادله به صورت زیر است

$$\ln q_{eq} = \frac{1}{n} \ln C_{eq} - \ln K_F \quad (3)$$

در همدمای فروندلیچ فرض همسانی انرژی سایت‌ها و محدود بودن سطوح جذب وجود ندارد. مدل فروندلیچ می‌تواند برای سطوح ناهمگن و جذب‌های چند لایه‌ای به کار رود.

در مدل فروندلیچ مکانسیم و سرعت جذب تابع ثابت $1/n$ و $K(1/g)$ است. برای $1/n$ جاذب در حضور یون‌های جیوه برابر $0/55$ است. برای یک جاذب خوب شرط $0/8 < 1/n < 0/2$ لازم است. مقادیر کوچک $1/n$ نشان‌دهنده جذب بهتر و تشکیل پیوند نسبتاً قوی بین جاذب و مولکول جذب شده است. در مدل فروندلیچ فرض می‌شود سطوحی که قدرت پیوند بیشتری دارند اول اشغال می‌شوند و قدرت پیوند با افزایش درجه اشغال شدن سایت‌ها کاهش می‌یابد. جدول ۲ پارامترهای همدمای فروندلیچ و شکل ۹، نمودار همدمای فروندلیچ را برای جاذب نشان می‌دهد.

جدول ۲- پارامترهای مدل فروندلیچ در جذب جیوه برای جاذب

Table.2. Freundlich parameters in absorption of mercury

N	K_F	R^2
1.79	1.38	0.975

فرایند جذب ارتباط دارد و q_{max} مقدار بیشینه فلز جذب شده به ازای واحد جرم جاذب است. یک جاذب خوب مقدار q_{max} بزرگی دارد. در مورد همدمای لانگمیر فرایند جذب برگشت‌پذیر فرض شده است. فرضیات مدل لانگمیر با توجهات مربوط به اثر غلظت اولیه یون فلزی تطابق بهتری دارد.

$$q_{eq} = \frac{q_{max} b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad (1)$$

که در آن

q_{eq} و q_{max} به ترتیب بیانگر ظرفیت تعادلی و بیشترین ظرفیت بر حسب میلی‌گرم بر گرم هستند. C_{eq} غلظت تعادلی یون فلزی بر حسب میلی‌گرم در لیتر و b ثابت لانگمیر بر حسب لیتر بر میلی‌گرم است.

همان‌طور که در جدول ۱ نشان داده شده است q_{max} های محاسبه شده از مدل لانگمیر با q_{max} های محاسبه شده به صورت تجربی برای جاذب تطابق خوبی را نشان می‌دهد.

جدول ۱- پارامترهای مدل لانگمیر در جذب جیوه برای جاذب

Table.1. Langmuir parameters in mercury absorption

Experimental q_{max}	Calculated q_{max}	B	R^2
160.3	166.6	0.0036	0.944

معادله لانگمیر به شکل خطی به صورت زیر است

$$\frac{1}{q_{eq}} = \frac{1}{C_{eq} b q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} \quad (2)$$

b شیب نمودار $\frac{1}{q_{eq}}$ در مقابل $\frac{1}{C_{eq}}$ است. q_{max} نیز از روی عرض از مبدأ محاسبه می‌شود. شکل ۸ نمودار مدل لانگمیر را نشان می‌دهد.

۲-۴-۲- همدمای فروندلیچ

همدمای فروندلیچ یک رابطه تجربی است که معادله آن در زیر نشان داده شده است

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n}$$

که در آن

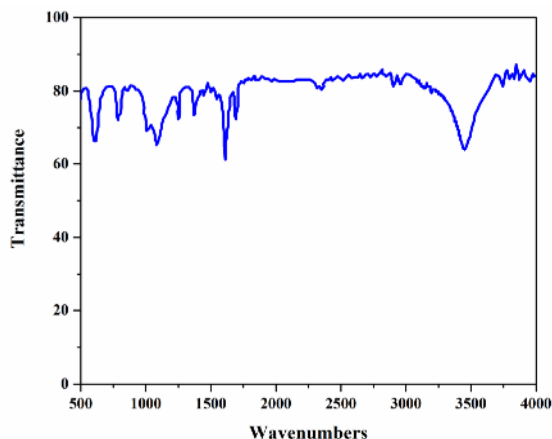


Fig.10. FT-IR spectrum from MW-CNT modified with carboxylic acid group

شکل ۱۰- طیف تبدیل فوریه مادون قرمز نانو لوله های چند دیواره عامل دار شده با گروه کربوکسیلیک اسید

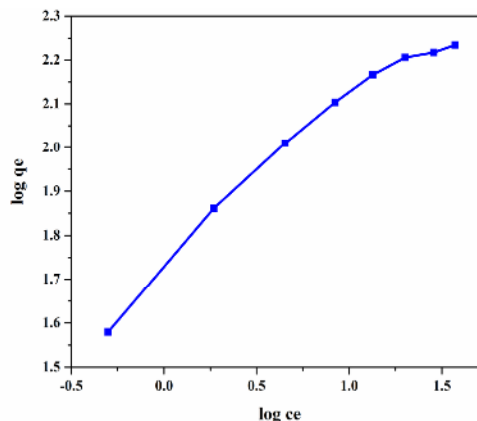


Fig.9. Freundlich isotherm plot for absorption of mercury

شکل ۹- نمودار همدمای فروندلیچ در جذب جیوه توسط جاذب

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی گروه های عاملی جاذب مورد استفاده

به منظور تأیید ساختار نانولوله های عامل دار شده تولیدی طیف تبدیل فوریه مادون قرمز، طیف رامان، آنالیز گرمایی و آنالیز عنصری نانولوله های چند دیواره عامل دار شده با گروه کربوکسیلیک اسید و نانولوله های چند دیواره عامل دار شده با تریس (۲- آمینواتیل) آمین مورد بررسی قرار گرفت.

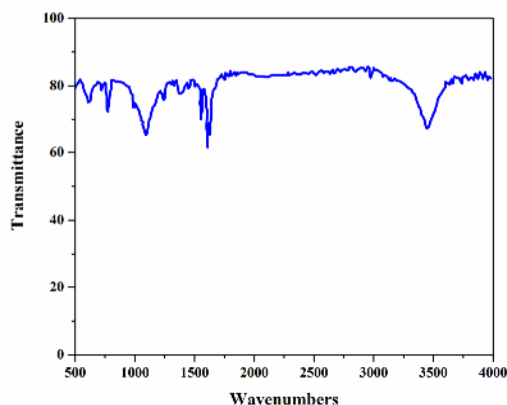


Fig.11. FT-IR spectrum from MW-CNT modified with Tris (2-aminoethyl) amine group

شکل ۱۱- طیف تبدیل فوریه مادون قرمز نانو لوله های چند دیواره عامل دار شده با تریس (۲- آمینواتیل) آمین

۳-۱-۲- بررسی طیف سنجی طیف های رامان

طیف های نشان داده شده در شکل های ۱۲ و ۱۳ به ترتیب مربوط به نانولوله های چند دیواره عامل دار شده با گروه کربوکسیلیک اسید و نانولوله های چند دیواره عامل دار شده با تریس (۲- آمینواتیل) آمین است. در هر کدام از این شکل ها دو پیک در ناحیه هیبریداسیون کربن در حالت sp^2 و sp^3 است. نسبت کربن با هیبریداسیون sp^3 در نانولوله های چند دیواره عامل دار شده با تریس (۲- آمینواتیل) آمین بیشتر از نانولوله های چند دیواره عامل دار

۳-۱-۳- بررسی طیف سنجی طیف تبدیل فوریه مادون قرمز نانو لوله های چند دیواره عامل دار شده

طیف تبدیل فوریه مادون قرمز نشان داده شده در شکل ۱۰، تشکیل گروه کربوکسیلیک اسید بر روی نانولوله های چند دیواره را نشان می دهد. پیک مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه کربونیل در 1711 cm^{-1} ظاهر شده است (Stobinski et al., 2010). ظاهر شدن این پیک تشکیل گروه کربوکسیلیک اسید را بر روی نانولوله های چند دیواره در اثر واکنش اکسیداسیون تأیید می نماید. شکل ۱۱، مربوط به نانولوله های چند دیواره عامل دار شده با تریس (۲- آمینواتیل) آمین است. پیک مربوط به ارتعاشات کششی گروه C-N و پیک مربوط به ارتعاشات خمشی گروه C-H در 1580 cm^{-1} ظاهر شده است. ظاهر شدن این پیک تشکیل نانولوله های چند دیواره عامل دار شده با تریس (۲- آمینواتیل) آمین را تأیید می نماید.

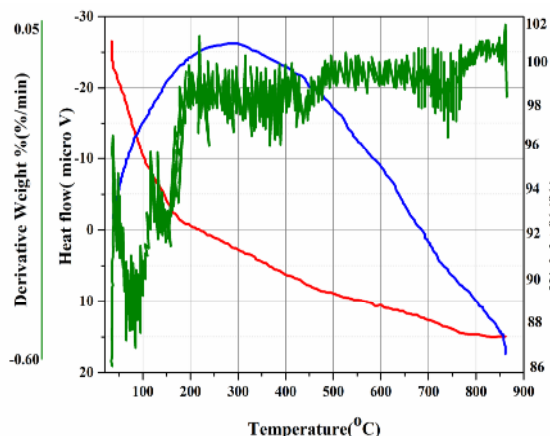


Fig.14. TG-DTA spectrum from MW-CNT modified with carboxylic acid group

شکل ۱۴- طیف تجزیه حرارتی وزن سنجی نانولوله‌های چند دیواره عامل دار شده با گروه کربوکسیلیک اسید

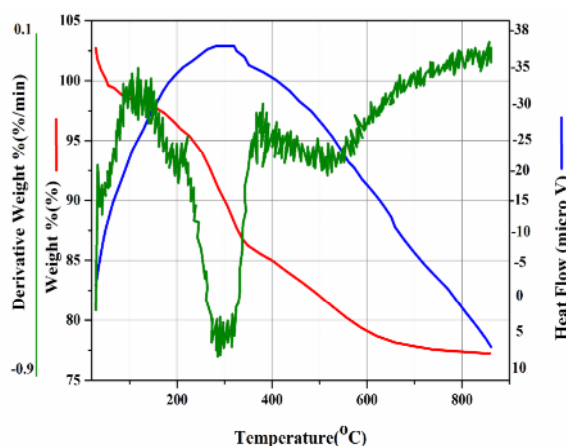


Fig.15. TG-DTA spectrum from MW-CNT modified with Tris (2-aminoethyl) amine group

شکل ۱۵- طیف تجزیه حرارتی وزن سنجی نانولوله‌های چند دیواره عامل دار شده با تریس (۲- آمینواتیل) آمین

عامل دار شده با گروه کربوکسیلیک اسید با شیب بسیار کمی تجزیه می‌شوند و وزن آن‌ها کاهش می‌یابد اما در شکل ۱۵ در ناحیه ۲۰۰ تا ۴۰۰ درجه سلسیوس کاهش وزن شدیدی مشاهده می‌شود که مربوط به تجزیه حرارتی گروه عاملی تریس (۲- آمینواتیل) آمین است. این اختلاف در شکل‌های ۱۴ و ۱۵ تشکیل نانولوله‌های چند دیواره عامل دار شده با تریس (۲- آمینواتیل) آمین را تأیید می‌نماید.

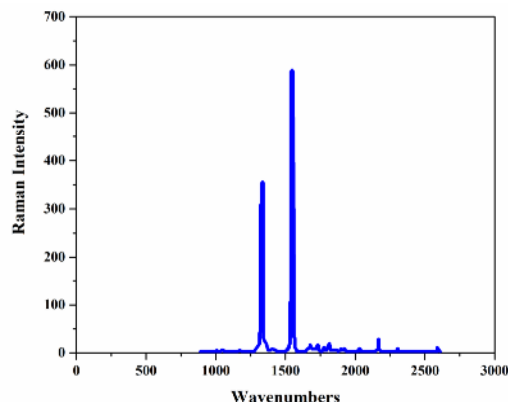


Fig.12. Raman spectrum from MW-CNT modified with carboxylic acid group

شکل ۱۲- طیف رامان نانولوله‌های چند دیواره عامل دار شده با گروه کربوکسیلیک اسید

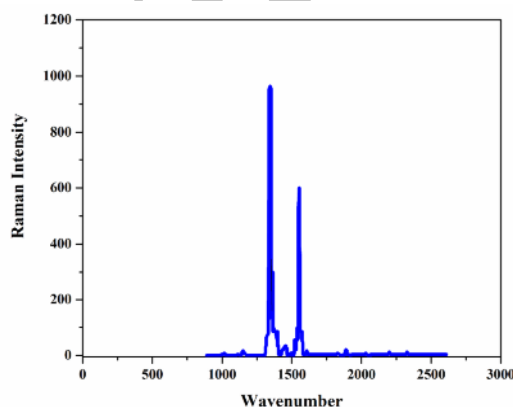


Fig.13. Raman spectrum from MW-CNT modified with Tris (2-aminoethyl) amine group

شکل ۱۳- طیف رامان نانولوله‌های چند دیواره عامل دار شده با تریس (۲- آمینواتیل) آمین

شده با گروه کربوکسیلیک اسید است. در نتیجه ارتفاع پیک در ناحیه 1340 cm^{-1} در شکل ۱۳ نسبت به شکل ۱۲ بیشتر است. این اختلاف در ارتفاع پیک‌ها تشکیل نانولوله‌های چند دیواره عامل دار شده با تریس (۲- آمینواتیل) آمین را تأیید می‌نماید.

۳-۱-۳- تجزیه حرارتی وزن سنجی

تجزیه گرمایی نانولوله‌های چند دیواره عامل دار شده با گروه کربوکسیلیک اسید و نانولوله‌های چند دیواره عامل دار شده با تریس (۲- آمینواتیل) آمین با استفاده از تکنیک TGA بررسی شد (شکل‌های ۱۴ و ۱۵). با توجه به شکل ۱۴، نانولوله‌های چند دیواره

کربنی به عنوان جاذب است. مطالعات نشان می‌دهد که غشاهای نانولوله‌ای به دلیل ساختار ویژه‌ای که دارند می‌توانند تقریباً همه انواع آلودگی‌های آب را حذف کنند.

جدول ۴- مقایسه میزان جذب جیوه با جاذب‌های استفاده شده در پژوهش‌های مختلف

Table 4. Comparison of the amount of mercury absorption obtained from different studies

Absorbent	Qm (mg/g)	Time (min)	pH	Ref.
Porous phosphate-thiol	581	24h	7	(Zofaghari et al, 2011)
Zinc oxide-CMK-3	526	120	6	(Moravasky et al. 2005)
Malt spent rootlets	50.4	24h	5 - 6	(Anagnostopoulos et al. 2012)
Aluminosilicate sieve	20.65	5h	6	(Liu et al. 2013)
MWCNTs	13.16	120	5	(Tawabini et al. 2010)
Eucalyptus bark	33.11	10	5	(Ghodbane & Hamdoui 2008)
CNT- NH	115	90	5	This study

۴- نتیجه‌گیری

نانولوله‌های کربنی چند دیواره به وسیله روش رسوب بخار شیمیایی سنتز شدند و بررسی نشان داد که روش CVD برای سنتز CNT روش قابل قبولی است. با توجه به کارایی و کیفیت نانولوله‌های چند دیواره سنتز شده می‌توان از این روش در مقیاس پایلوت و حتی نیمه‌صنعتی برای تولید CNT در داخل کشور با اهداف و کاربردهای مختلف استفاده کرد. پس از خالص‌سازی به وسیله تریس (۲-آمینواتیل) آمین نانولوله‌های تخلیص شده عامل دار شدند. نانولوله‌های عامل دار شده سپس به عنوان جاذب برای حذف جیوه از آب بکار گرفته شدند. دمای آزمایش جذب ۲۹۸ تا ۳۰۰ کلون (دمای محیط) بوده است. بررسی‌ها نشان دادند که بهترین pH برای واکنش حذف جیوه برابر ۵/۵ در زمان ۹۰ دقیقه و در مقدار جاذب بهینه ۰/۳ گرم در لیتر است. بررسی ایزوترم‌های جذب نشان دادند که مدل لانگمیر همخوانی بیشتری با نتایج آزمایشگاهی دارد. بیشینه ظرفیت جذب مربوط به جاذب تحت شرایط بهینه برای یون‌های جیوه برابر با ۱۱۵ میلی‌گرم در گرم به دست آمد. این ظرفیت جذب به خوبی نشان می‌دهد که می‌توان نانولوله‌های کربنی چند دیواره عامل دار شده با تریس (۲-آمینواتیل) آمین را برای حذف یون‌های جیوه در محلول‌های آبی به کار برد.

۳-۱-۴- آنالیز عنصری

برای تعیین عناصر موجود در نانولوله‌های چند دیواره عامل دار شده با گروه کربوکسیلیک اسید و نانولوله‌های چند دیواره عامل دار شده با تریس (۲-آمینواتیل) آمین از روش آنالیز عنصری استفاده شد. جدول ۳ مقدار کربن، هیدروژن و نیتروژن را در نمونه‌های وزن شده به صورت درصد نشان می‌دهد. در این جدول مشاهده می‌شود که درصد نیتروژن در نمونه مربوط به نانولوله‌های چند دیواره عامل دار شده با تریس (۲-آمینواتیل) آمین بیشتر از نمونه مربوط به نانولوله‌های چند دیواره عامل دار شده با گروه کربوکسیلیک اسید است، که این امر دلیلی بر تشکیل نانولوله‌های چند دیواره عامل دار شده با تریس (۲-آمینواتیل) آمین هست.

جدول ۳- نتایج آنالیز عنصری نانولوله‌های چند دیواره عامل دار شده

Table 3. Results of analysis for modified MW-CNT

Sample	Carbon (%)	Hydrogen (%)	Nitrogen (%)
Modified with carboxylic acid group	87.42	4.81	0.32
Modified with Tris (2-aminoethyl) amine group	86.09	6.39	3.71

۳-۲- مقایسه میزان جذب جیوه با جاذب‌های مختلف

در جدول ۴ میزان جذب جیوه توسط چندین جاذب که در پژوهش‌های مختلف بررسی شده است، آورده شده است (Jimenez et al., 2011, Zolfaghari et al. 2011; Anagnostopoulos et al., 2012, Liu et al., 2013, Tawabini et al. 2010; Ghodbane et al., 2008) همان‌طور که از داده‌ها مشخص می‌شود استفاده از نانولوله‌های کربنی چند دیواره عامل دار شده با تریس (۲-آمینواتیل) آمین در مقایسه با سایرین نتایج مطلوب و قابل قبولی دارد. در دهه‌های گذشته ورود آلاینده‌ها با منشأ انسانی مانند فلزات سنگین به داخل محیط‌های آبی، به مقدار زیادی افزایش یافته است که به عنوان یک خطر جدی برای حیات محیط‌های آبی به‌شمار می‌آیند. آلاینده‌های آب ناشی از پساب‌های خانگی، تخلیه محصولات شیمیایی، سموم، حشره‌کش‌ها و علف‌کش‌ها، تخلیه صنعتی، پساب‌های رادیواکتیو، هیدروکربن‌های نفتی و رنگی می‌باشند. در دهه‌های اخیر کاربرد نانو فناوری در تصفیه آلاینده‌ها با توجه به سهولت و اقتصادی بودن، در مقایسه با روش‌های شیمیایی و بیولوژیکی متداول توسعه بیشتری یافته است. یکی از روش‌های حذف فلزات سنگین از آب، استفاده از نانولوله‌های



References

- Anagnostopoulos, V.A., Manariotis, I.D., Karapanagioti, H.K. & Chrysikopoulos, C.V. 2012. Removal of mercury from aqueous solutions by malt spent rootlets. *Chemical Engineering Journal*, 213, 135-141.
- Dumitrescu, I., Unwin, P.R. & Macpherson, J.V. 2009. Electrochemistry at carbon nanotubes: Perspective and issues. *Chemical Communications*, 45, 6886-6892.
- Duesberg, G. S., Burghard, M., Muster, J., Philipp, G. & Roth, S. 1998. Separation of carbon nanotubes by size exclusion chromatography. *Chemical Communications*, 3, 435-447.
- Ebbesen, T. W., Ajayan, P.M., Hiura, H. & Tanigaki, K. 1994. Purification of carbon nanotubes. *Nature*, 367, 519-537.
- Ghodbane, I. & Hamdaoui, O. 2008. Removal of mercury(II) from aqueous media using eucalyptus bark: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 160 (2), 301-309.
- Hou, P. X., Liu, C., Tong, Y., Xu, S. T., Liu, M. and Cheng, H. M. 2001. Purification of single-walled carbon nanotubes synthesized by the hydrogen arc discharge method. *Journal of Materials Research*, 16(9), 2526-2534.
- Jimenez-Jimenez, J., Algarra, M., Rodriguez-Castellon, E. Jimenez-Lopez, A. & Esteves da Silva, J.C.G. 2011. Hybrid porous phosphate heterostructures as adsorbents of Hg(II) and Ni(II) from industrial sewage. *Journal of Hazardous Materials*, 190 (1), 694-699.
- Liu, M., Hou, L., Xi, B., Zhao, Y. & Xia, X. 2013. Synthesis, characterization, and mercury adsorption properties of hybrid mesoporous aluminosilicate sieve prepared with fly ash. *Applied Surface Science*, 273 (100), 706-716.
- Meyyappan, M. 2005. In growth: CVD and PECVD, carbon nanotubes. In: *Science and applications*, (Meyyappan, M. Ed.), London: CRC Press.
- Mohamed, A. S., Ghalia A. & Samia, A. K. 2012. Simultaneous removal of copper(II), lead(II), zinc(II) and cadmium(II) from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes. *Comptes Rendus Chimie*, 15 (5), 398-408.
- Moravsky, A. P., Wexler, E. M. & Loutfy, R. O. 2005. "In growth of carbon nanotubes by arc discharge and laser ablation, carbon nanotubes", In: *Science and applications*, (M. Meyyappan, M. Ed.), London: CRC Press.
- Öztürk, A. 2007. Removal of nickel from aqueous by the bacterium bacillus thuringiensis. *Journal of Hazardous Materials*, 147(1), 518-523.
- Stobinski, L., Lesiak, B., Kover, L., Toth, J., Biniak, S., Trykowski, G. & Judek, J. 2010. Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods. *Journal of Alloys and Compounds*, 501(1), 77-84.
- Tawabini, B., Al-Khaldi, S., Atieh, M. & Khaled, M. 2010. Removal of mercury from water by multi-walled carbon nanotubes. *Water Science and Technology*, 61(3), 591-598.
- Vijayaraghavan, K. & Yun, Y-S. 2008. Bacterial biosorptions and biosorption. *Biotechnol Advances*, 26(3), 266-291.
- Walters, D. A., Ericson, L. M., Casavant, M. J., Liu, J., Colbert, D. T., Smith, K. A. & Smalley, R. E. 1999. Elastic strain of freely suspended single wall carbon nanotube ropes. *Appl. Phys. Lett.*, 74(25), 3803-3804.
- Yu, M. F., Files, B. S., Arepalli, S. & Ruoff, R. S. 2000. Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties. *Physical Review Letters*, 84, 5552-5559.
- Zolfaghari, G., Esmaili-Sari, A., Anbia, M., Younesi, H., Amirmahmoodi, S. & Ghafari-Nazari, A. 2011. Taguchi optimization approach for Pb(II) and Hg(II) removal from aqueous solutions using modified mesoporous carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 192 (3), 1046-1055.
- Zang, Z. P., Hu, Z., Li, Z. H., He, Q., Chang, X. & Synthesis, J. 2009. Characterization and application of ethylenediamine-modified multiwalled carbon nanotubes for selective solid-phase extraction and preconcentration of metal ions. *Journal of Hazardous Materials*, 172(2), 958-963.

