

Removal of Arsenic from Aqueous Solution Using Single-Walled Carbon Nanotubes Modified with Poly Allylamine Hydrochloride

M. Kazemabadi¹, M. Miralinaghi², H. Ahmad Panahi³, R. Haji Seyed Mohammad Shirazi⁴

1. MSc. Student, Dept. of Environmental Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
2. Assist. Prof., Dept. of Chemistry, Vramin-Pishva Branch, Islamic Azad University, Varamin, Iran
(Corresponding Author) m_miralinaghi@iauvaramin.ac.ir
3. Prof., Dept. of Chemistry, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
4. Assist. Prof., Dept. of Environmental Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

(Received May 24, 2020 Accepted Aug. 11, 2020)

To cite this article:

Kazemabadi, M., Miralinaghi, M., Ahmad Panahi, H., Haji Seyed Mohammad Shirazi, R. 2021. "Removal of Arsenic from aqueous solution using single-walled Carbon Nanotubes modified with Poly Allylamine Hydrochloride" Journal of Water and Wastewater, 32(1), 136-146. Doi: 10.22093/wwj.2020.232654.3025. (In Persian)

Abstract

Arsenic in water is one of the highly toxic elements which has harmful influences on the human health and ecosystems. To address this problem, single-walled carbon nanotubes modified with poly (allylamine hydrochloride) (PAH/Ox-SWCNT) composite were synthesized and applied as an adsorbent for arsenic removal from aqueous solution in this study. The properties of PAH/Ox-SWCNT nanocomposite were characterized using scanning electron microscopy, Thermogravimetric, Fourier-transform infrared spectroscopy, and X-ray powder diffraction analysis. Batch experiments were executed to determine the ability of PAH/Ox-SWCNT to adsorb As from solution under various operational conditions. The experimental data were fitted by pseudo-first-order kinetic and pseudo-second-order kinetic models by nonlinear regression analysis using Mathematica software. Langmuir and Freundlich models were employed to describe the adsorption equilibrium isotherms. The removal percentage of As increased with initial solution pH from 3 to 7 while it decreased with the initial concentration of As. Moreover, the enhancement of contact time caused better adsorption efficiencies. The percentage removal of As using 10 mg of synthesized nanocomposite was more than 90% at pH=7 and contact time of 30 min. The adsorption experimental data had better agreement with pseudo-second-order kinetic and the Freundlich isotherm models. The maximum adsorption capacity of PAH/Ox-SWCNT was 275.07 mg/g at 298 K. The As removal percentage after eight adsorption-desorption cycles was higher than 65%. All results implied that the synthesized PAH/Ox-SWCNT could potentially be a promising adsorbent in arsenic water remediation.

Keywords: Polymer Composite, Arsenic, Adsorption, Nonlinear Method.

مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۲، شماره ۱، صفحه: ۱۴۶-۱۳۶

حذف آرسنیک از محلول آبی با استفاده از نانولوله‌های کربنی تک دیواره اصلاح شده با پلی آلایل آمین هیدروکلرید

مرتضی کاظم آبادی^۱، مهساسادات میرعلینقی^۲، همایون احمد پناهی^۳، رضا حاجی سیدمحمد شیرازی^۴

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده محیط‌زیست، واحد علوم و تحقیقات،

دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲- استادیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد ورامین- پیشوا،

دانشگاه آزاد اسلامی، ورامین، ایران

m_miralinaghi@iauvaramin.ac.ir (نویسنده مسئول)

۳- استاد، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی،

واحد تهران- مرکز، تهران، ایران

۴- استادیار، گروه منابع آب، دانشکده محیط‌زیست،

دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

(دریافت ۹۹/۳/۴ پذیرش ۹۹/۵/۲۱)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

کاظم آبادی، م.، میرعلینقی، م. س.، احمد پناهی، ه.، حاجی سیدمحمد شیرازی، ر.، ۱۴۰۰، "حذف آرسنیک از محلول آبی با استفاده از نانولوله‌های کربنی

تک دیواره اصلاح شده با پلی آلایل آمین هیدروکلرید" مجله آب و فاضلاب، ۳۲(۱)، ۱۴۶-۱۳۶. Doi: 10.22093/wwj.2020.232654.3025

چکیده

آرسنیک موجود در آب یکی از عناصر بسیار سمی است که اثرات زیان‌باری بر سلامت انسان و اکوسیستم می‌گذارد. برای رفع این مشکل، در این پژوهش کامپوزیت نانولوله‌های کربنی تک دیواره اصلاح شده با پلی آلایل آمین هیدروکلرید (PAH/Ox-SWCNT) سنتز شد و به عنوان جاذب برای حذف آرسنیک از محلول آبی به کار رفت. ویژگی‌های نانوکامپوزیت با آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی، آنالیز گرویمتری، طیف‌بینی تبدیل فوریه مادون قرمز و الگوی پراش پرتو x شناسایی شد. آزمایش‌های جذب سطحی برای تعیین کارایی PAH/Ox-SWCNT در جذب سطحی آرسنیک از محلول در شرایط عملیاتی مختلف انجام شد. داده‌های تجربی با مدل‌های سینتیکی شبه‌مرتب اول و دوم به روش رگرسیون غیرخطی با استفاده از نرم‌افزار Mathematica برازش شد. مدل‌های لانگمیر و فروندلیچ برای توصیف هم‌دمای تعادلی جذب به کار برده شدند. درصد حذف As با افزایش pH اولیه محلول از ۲ تا ۷ افزایش یافت، در صورتی که با افزایش غلظت اولیه As کاهش پیدا کرد. به علاوه، افزایش زمان تماس موجب بازده بیشتر جذب سطحی شد. درصد حذف As با استفاده از ۱۰ میلی‌گرم از نانوکامپوزیت سنتزی، در pH برابر ۷ و زمان تماس ۳۰ دقیقه بیش از ۹۰ درصد بود. حداکثر ظرفیت جذب سطحی در دمای ۲۹۸ درجه سلسیوس، ۲۷۵/۰۷ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. فرایند جذب از مدل سینتیکی شبه‌مرتب دوم و مدل هم‌دمای فروندلیچ پیروی کرد. همچنین، درصد حذف As پس از هشت چرخه جذب-واجذب بیش از ۶۵ درصد بود. نتایج نشان داد که PAH/Ox-SWCNT سنتزی احتمالاً می‌تواند جاذب نویدبخشی برای پاک‌سازی آب آلوده به آرسنیک باشد.

واژه‌های کلیدی: کامپوزیت پلیمری، آرسنیک، جذب سطحی، روش غیرخطی

۱- مقدمه

دارو و مواد غذایی محسوب می‌شود (Tabatabaiee Bafrooe et al., 2020).

جهان با چالش‌های زیادی در افزایش تقاضا برای آب سالم

آب سالم، آبی که عاری از مواد شیمیایی سمی و عوامل بیماری‌زا است، برای سلامتی انسان ضروری است. همچنین آب سالم یک ماده خام حیاتی در بسیاری از صنایع کلیدی از جمله الکترونیک،

پژوهشگران را در کاربردهای محیط‌زیستی به خود معطوف کرده‌اند (Ahamad et al., 2019).

CNTها معمولاً از مواد خام هیدروکربنی آلی مانند متان و استیلن سنتز می‌شوند. CNTها از صفحات گرافیتی یا گرافنی تشکیل شده‌اند که به صورت استوانه‌ای لوله شده‌اند و دیواره‌های جانبی آنها دارای انحنای خاصی است. CNTهای با یک لایه گرافیتی، نانولوله‌های کربنی تک دیواره^۵ نامیده می‌شوند. CNTها سطح ویژه بزرگ، تخلخل زیاد، ساختارهای لایه‌ای و توخالی دارند. این ویژگی‌های بی‌نظیر همراه با آرایش شش‌تایی اتم‌های کربن در ورقه‌های گرافیت و امکان برهم‌کنش‌های قوی الکترونی از نوع $(\pi-\pi)$ و برهم‌کنش‌های آب‌گریز با سایر اتم‌ها یا مولکول‌ها، CNTها را به جاذب‌های نویدبخشی تبدیل می‌سازد (Gupta et al., 2013).

با این حال، هزینه زیاد، استفاده از آنها را در کاربردهای صنعتی محدود ساخته است. به‌علاوه، جداسازی آنها از محلول آبی به دلیل اندازه کوچک و تمایل به تجمع، بسیار دشوار است. مشکل هزینه و جداسازی CNTها از محلول آبی را می‌توان با ساخت کامپوزیت آنها با پلیمرها و اکسیدهای فلزی رفع کرد (Xu et al., 2018).

در این پژوهش، نانولوله‌های کربنی تک دیواره، پس از شستشو با اسید، خالص‌سازی و دارای گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار مانند کربوکسیل، هیدروکسیل، و اپوکسی شدند و نانولوله‌های کربنی سپس با پلیمر کاتیونی پلی آلایل آمین هیدروکلرید^۶ اصلاح شدند. این پلیمر، یک پلی آمین بسیار محلول در آب است و به دلیل داشتن چندین گروه آمین نوع اول با فلزات تشکیل کی‌لیت^۷ می‌دهد (Xing et al., 2015). از این‌رو نانولوله‌های کربنی تک دیواره اصلاح شده با پلیمر PAH (PAH/Ox-SWCNT) در حذف فلزات بسیار مؤثر عمل می‌کند. تأثیر پارامترهای مختلف مانند pH محلول، زمان تماس، غلظت اولیه فلز بر درصد حذف آرسنیک توسط جاذب PAH/Ox-SWCNT تجزیه و تحلیل شد. فرایند حذف آرسنیک به روش جذب سطحی به وسیله PAH/Ox-SWCNT در محلول آبی از دو دیدگاه تعادلی و سینتیکی بررسی شد.

به‌عنوان منابع موجود آب شیرین روبه‌رو است که با توجه به گسترش خشک‌سالی، افزایش رشد جمعیت، تشدید و بهبود مقررات بهداشتی و سرانجام افزایش رشد مصرف آب در حال کاهش است (Siddiqui et al., 2019).

منشأ وجود آرسنیک در آب، منابع طبیعی و فعالیت‌های انسانی است. این عنصر، هنگام تشکیل سنگ‌های ته‌نشستی و آب زمین گرمایی و همچنین از سنگ‌های آتشفشانی قرار گرفته در مقابل هوا و باد وارد آب‌های سطحی می‌شود. فعالیت‌های انسانی مانند معدن‌کاری، ساخت و تولید، متالورژی، نگهداری چوب و استفاده از آفت‌کش‌ها و قارچ‌کش‌ها آرسنیک را وارد آب می‌کنند (Chowdhury et al., 2018).

پژوهش‌های سازمان ملی مطالعه حوادث آرسنیک^۱ نشان داده است که در ۲۱ درصد آب‌های زیرزمینی و ۱۰ درصد آب‌های سطحی بیش از ۵ میلی‌گرم بر لیتر آرسنیک یافت می‌شود. این مقدار بسیار بیشتر از حداکثر سطح مجاز آرسنیک (۰/۰۱ میلی‌گرم بر لیتر) بر طبق استاندارد سازمان بهداشت جهانی^۲ و آژانس حفاظت محیط‌زیست آمریکا^۳ است. ابتلا به سرطان‌های پوست، تومورهای مثانه، شش، کلیه، بیماری‌های خونی و عروقی، اختلالات عصبی و دیابت در مصرف‌کنندگان آب‌های آلوده به آرسنیک گزارش شده است. همچنین مواردی از مرگ‌ومیر کودکان و کاهش وزن در نوزادان مشاهده شده است (Koozhad et al., 2019).

در سالیان اخیر، روش‌های متنوعی برای حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی ارائه شده است (Khorshidi et al., 2020). در میان این روش‌ها، جذب سطحی، روشی اقتصادی برای جداسازی فلزات سنگین از آب‌های آلوده با کارایی زیاد و سرعت مطلوب است. جستجو برای یافتن جاذب‌های نوین که دارای ظرفیت جذب زیاد فلزات باشند، اهمیت بسیاری در فرایند جذب سطحی دارد (Rokni et al., 2020).

نانومواد کربنی مانند نانولوله‌های کربنی^۴ به دلیل ویژگی‌های الکترونی، مکانیکی، گرمایی و بافتی فوق‌العاده توجه بسیاری از

¹The National Arsenic Occurrence Survey

²World Health Organization (WHO)

³United States Environmental Protection Agency (EPA)

⁴Carbon Nanotube (CNT)

⁵Single Walled Carbon Nanotube (SWCNT)

⁶Poly Allylamine Hydrochloride (PAH)

⁷Chelate

۲- مواد و روش‌ها

۱-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌های استفاده شده

تمام مواد استفاده شده در این پژوهش شامل SWCNT، پلیمر PAH (PAH, Mw = 15,000)، نمک ۱-تیل-۳-۳- (دی‌متیل آمینو پروپیل) کربوایمید هیدروکلراید (EDCH.HCl) و -N هیدروکسی سوکسین ایمین (NHS) از شرکت سیگما^۱ خریداری شدند. همچنین در سنتز جاذب و آزمایش‌های جاذب از آب دوبار تقطیر استفاده شد. برای تهیه محلول‌های آرسنیک با غلظت‌های متفاوت از محلول ذخیره اولیه نمک آن با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر استفاده شد.

اندازه‌گیری جاذب محلول‌های آرسنیک با استفاده از دستگاه طیف‌سنج نشری پلاسما جفت القایی ICP-OES تو (مدل Ajilent، ۵۱۰۰، استرالیا) انجام شد. ویژگی‌های شکل و سطح Ox-SWCNT و کامپوزیت PAH/Ox-SWCNT با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری نشر میدان^۲ (مدل MIRA 3، شرکت تسکان^۳ چک) روی نمونه‌های پوشیده از طلا بررسی شد. برای بررسی پایداری گرمایی کامپوزیت پلیمری و میزان کاهش جرم آن با افزایش دما، از دستگاه آنالیز وزن سنجی گرمایی (Rheometric scientific System, TGA/STA 1500) تحت گاز N₂ فشرده استفاده شد. اندازه‌گیری و تنظیم pH محلول‌ها با استفاده از pH متر (مدل HANNA-HI083141، ایتالیا) انجام شد.

۲-۲- سنتز نانولوله کربنی تک دیواره اصلاح شده با پلیمر PAH (PAH/Ox-SWCNT)

در مرحله نخست، برای اکسید شدن SWCNT، ۰/۵ گرم SWCNT در ۲۰ میلی‌لیتر محلول شامل سولفوریک اسید و نیتریک اسید با نسبت حجمی ۳ به ۱ معادل ۱۵ میلی‌لیتر سولفوریک اسید و ۵ میلی‌لیتر نیتریک اسید پراکنده و به مدت ۳۰ دقیقه در دستگاه فراصوت قرار داده شد. مخلوط حاصل ۲۴ ساعت روی استیرر هم زده شد و سپس با دور بالا سانتریفیوژ شد. نانولوله‌های اکسید شده (Ox-SWCNT) با ۲۵۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه چندین بار شسته شدند تا اسید اضافی جدا شود و pH

محلول روی رسوب به بیش از ۵ برسد. در نهایت، عمل شستشو سه بار با اتانول تکرار و Ox-SWCNT یک شبانه‌روز در آن با دمای ۵۰ درجه سلسیوس خشک شد.

در مرحله دوم، ۰/۲ گرم Ox-SWCNT در ۲۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه پراکنده و به مدت ۶۰ دقیقه در دستگاه فراصوت تا تشکیل یک سوسپانسیون کلوییدی، هم زده شد. به این محلول ۰/۵ گرم EDCH.HCl اضافه و مخلوط ۲۰ دقیقه در دمای محیط هم زده شد. آنگاه، ۰/۲ گرم PAH و ۰/۳۶ گرم NHS به تدریج به آن اضافه و هم زدن روی استیرر یک شبانه‌روز ادامه یافت. در نهایت، نانوکامپوزیت پلیمری به دست آمده (PAH/Ox-SWCNT) با سانتریفیوژ جداسازی و چندین بار با آب دیونیزه شستشو داده شد تا مایع رویی شفاف شود. سپس در آن تحت خلأ با دمای ۵۰ درجه سلسیوس کاملاً خشک شد، در هاون چینی خرد و پودر حاصل درون دسیکاتور نگهداری شد.

۲-۳- آزمایش‌های جاذب سطحی

آزمایش‌های جاذب سطحی به صورت ناپیوسته و با تغییر پارامترهای pH ۳، ۴، ۵، ۶، ۷ و ۸، زمان تماس ۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه و غلظت اولیه As ۰/۲، ۰/۵، ۱/۰، ۲/۰، ۴/۰، ۶/۰، ۸/۰ و ۱۲۰ میلی‌گرم در لیتر انجام شد. پس از تنظیم pH، به ۲۵ میلی‌لیتر محلول As با غلظت مشخص در دمای ثابت ۲۹۸ درجه سلسیوس، مقدار ۱۰ میلی‌گرم جاذب PAH/Ox-SWCNT افزوده و سوسپانسیون حاصل به وسیله تکانه‌دهنده با دور ثابت هم زده شد. در فواصل زمانی مناسب محلول سانتریفیوژ، جاذب جداسازی و محلول از فیلتر سرسنگی ۰/۴۵ میکرومتر عبور داده شد. غلظت باقیمانده As با استفاده از دستگاه ICP تعیین شد. هر آزمایش سه بار تکرار و مقدار میانگین (با انحراف معیار $\pm 5\%$) گزارش شد. مقدار As جذب شده به ازای هر گرم از جاذب در زمان t (q_t) و بازده حذف As از محلول ($\text{Removal}(\%)$) به ترتیب، با معادلات ۱ و ۲ محاسبه شد

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) V}{M} \quad (1)$$

$$\text{Removal}(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100$$

که در آن

¹ Sigma

² Field Emission Scanning Electron Microscopes (FE-SEM)

³ Tescan

۲-۳- آنالیز وزن سنجی گرمایی^۱

پایداری گرمایی Ox-SWCNT و PAH/Ox-SWCNT با آنالیز TGA اندازه‌گیری و به ترتیب در شکل ۲-ا و ۲-ب نشان داده شد. بر طبق شکل ۲-ا، Ox-SWCNT بخش اعظم جرم خود را در دمای بین ۵۲۰ تا ۷۲۵ درجه سلسیوس از دست می‌دهند. حداکثر کاهش جرم برای PAH/Ox-SWCNT در شکل ۲-ب بسیار کمتر از Ox-SWCNT است، به گونه‌ای که PAH/Ox-SWCNT حدود ۳ درصد جرم خود را تا دمای ۸۰ درجه سلسیوس به دلیل تبخیر مولکول‌های آب جذب شده از دست می‌دهد. از ۱۰۰ تا ۵۰۰ درجه سلسیوس کاهش یکنواختی در جرم کامپوزیت PAH/Ox-SWCNT رخ می‌دهد. کاهش بیش از ۳۸ درصد جرم در ۵۰۰ درجه سلسیوس ناشی از تجزیه PAH است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که پلیمر PAH با موفقیت روی Ox-SWCNT‌های فعال قرار گرفته است.

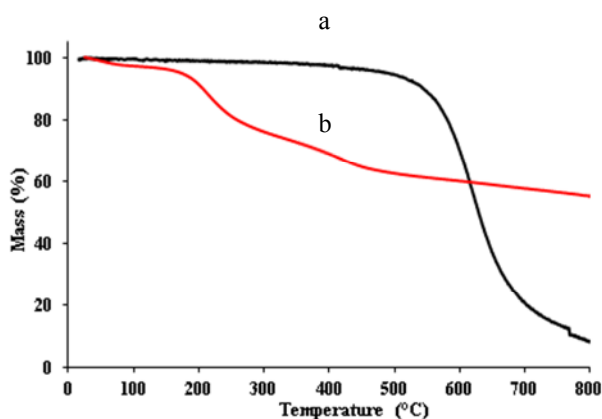


Fig. 2. TGA diagram of a) Ox-SWCNT and b) PAH/Ox-SWCNT
 شکل ۲- دیگرام TGA و Ox-SWCNT (a) و PAH/Ox-SWCNT (b)

۳-۳- طیف‌بینی تبدیل فوریه مادون قرمز^۲

طیف FTIR مربوط به Ox-SWCNT و کامپوزیت PAH/Ox-SWCNT به ترتیب، در شکل ۳-ا و ۳-ب نشان داده شده است. در شکل ۳-ا برای طیف Ox-SWCNT، پیک تیز در محدوده ۳۲۳۰ تا ۳۴۰۰ cm^{-1} و پیک ۱۴۶۰ cm^{-1} به ارتعاشات کششی

C_0 غلظت اولیه As میلی‌گرم در لیتر، C_t غلظت آن در لحظه t بر حسب میلی‌گرم در لیتر، V حجم محلول As بر حسب لیتر و M جرم جاذب بر حسب گرم است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تصاویر FE-SEM

مورفولوژی سطح Ox-SWCNT و PAH/Ox-SWCNT با FE-SEM بررسی شد. در شکل ۱-ا رشته‌های لوله‌ای و درهم پیچیده Ox-SWCNT مشاهده می‌شود. در شکل ۱-ب، به صورت تقریباً یکنواخت با پلیمر PAH پوشانده شده‌اند و شکاف‌ها و منافذی نیز در تصویر کامپوزیت PAH/Ox-SWCNT دیده می‌شود می‌تواند باعث افزایش جذب آلاینده شوند.

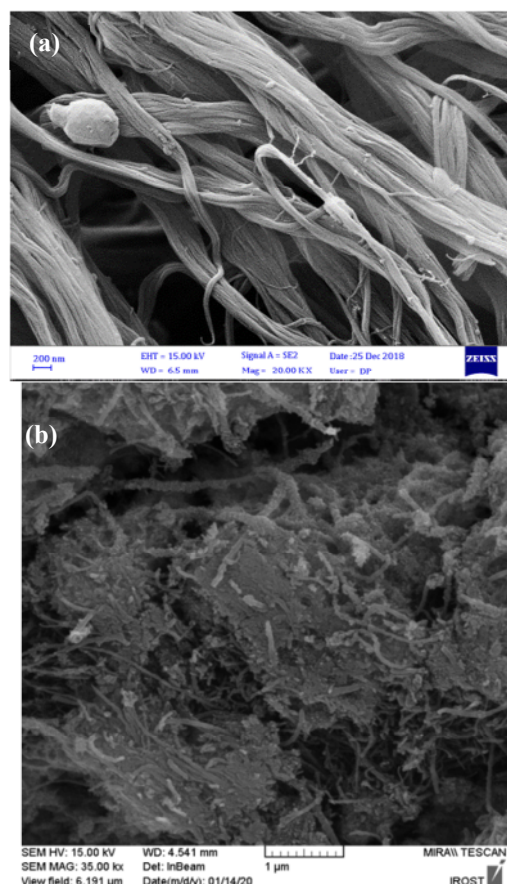


Fig. 1. FE-SEM of a) Ox-SWCNT and b) PAH/Ox-SWCNT
 شکل ۱- تصاویر FE-SEM و Ox-SWCNT (a) و PAH/Ox-SWCNT (b)

¹ Thermal Gravimetry Analysis (TGA)

² Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

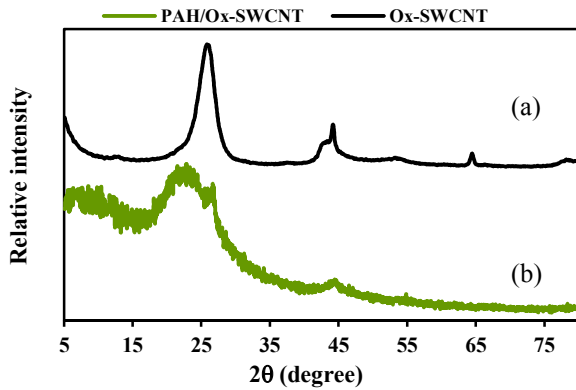


Fig. 4. XRD pattern of a) Ox-SWCNT and b) PAH/Ox-SWCNT

شکل ۴- الگوی XRD Ox-SWCNT (a) و PAH/Ox-SWCNT (b)

است. پیک تیز واقع در $2\theta \approx 26/01$ و پیک پهن ظاهر شده در $2\theta \approx 43/19$ را می‌توان به صفحات بلوری (۰۰۲) و (۱۰۰) کربن گرافیتی در ساختار SWCNTها نسبت داد (Karimidost et al., 2019).

با ورود پلیمر PAH در ساختار Ox-SWCNT در شکل ۴-ب ارتفاع و شدت پیک‌های شاخص کاهش یافت. در صورتی که عرض آنها به مقدار قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است. دلیل آن ساختار آمورف و بی‌نظم پلیمر PAH است.

۳-۵- اثر pH محلول

pH نقش مهمی در جذب یون‌های فلزات توسط جاذب دارد، زیرا می‌تواند روی یونش ماده جذب‌شونده، بار الکتریکی سطحی جاذب و تفکیک گروه‌های عاملی موجود در مکان‌های جذب تأثیر گذارد. در این پژوهش، برای بررسی اثر pH بر حذف As از محلول آبی حاوی ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر آرسنیک توسط جاذب PAH/Ox-SWCNT، مقدار متفاوتی از pH در محدوده ۳ تا ۸ در نظر گرفته شد. همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است، جذب As در pHهای اسیدی بیشتر از بازی بود. به‌طور کلی، نانوکامپوزیت پلیمری شامل گروه‌های کربوکسیل، هیدروکسیل و آمین است. این گروه‌ها در pH پایین پروتونه شده و سطح جاذب مثبت می‌شود که برای جذب آنیون‌ها مناسب است. فرم غالب آرسنیک در pH بین ۳ تا ۴ به صورت $H_2AsO_4^-$ و در pH بین ۴ تا ۹ به صورت $HAso_4^{2-}$ (با دو بار منفی) است. بیشترین مقدار جذب As در

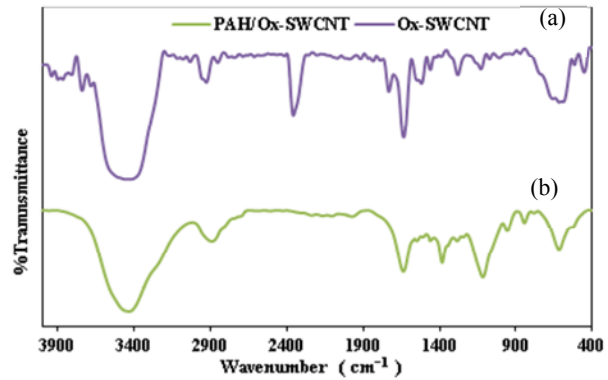


Fig. 3. FTIR spectra of a) Ox-SWCNT and b) PAH/Ox-SWCNT

شکل ۳- طیف FTIR Ox-SWCNT (a) و PAH/Ox-SWCNT (b)

OH- در گروه‌های COH- و COOH- نسبت داده می‌شود. نوار موجود در 1731 cm^{-1} متعلق به ارتعاشات کششی C=O در گروه عاملی کربوکسیلیک است. مزدوج شدن پیوند دوگانه در C=O با پیوندهای C=C یا وقوع برهم‌کنش میان پیوندهای C=C مستقر و اسیدهای کربوکسیلیک موجب ظاهر شدن نوارهایی در محدوده 1500 cm^{-1} تا 1600 cm^{-1} شده است. نوار واقع در 1120 cm^{-1} مربوط به C-O کششی در ترکیبات الکلی است (Karimidost et al., 2019).

در شکل ۳-ب طیف کامپوزیت PAH/Ox-SWCNT یک نوار ارتعاشی در حدود 1641 cm^{-1} مشاهده می‌شود که به ارتعاشات کششی C=O در گروه آمید متعلق است. به‌علاوه، ناپدید شدن نوارهای کربوکسیلیک در 1731 cm^{-1} در Ox-SWCNT و ظهور نوارهای واقع در حدود 1546 cm^{-1} و 1112 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاشات کششی N-H (در گروه C-NH) و C-N (-C-NH-C-) پلیمر PAH مربوط است. پیک قوی و پهن در 3440 cm^{-1} به ارتعاشات کششی O-H و ارتعاش امتداد یافته N-H نسبت داده می‌شود. با بررسی طیف FTIR می‌توان نتیجه گرفت که گروه‌های کربوکسیل Ox-SWCNT با گروه‌های NH_2 پلیمر PAH برهم‌کنش می‌کنند تا اتصالات آمیدی را تشکیل دهند (Xing et al., 2015).

۳-۴- الگوی پراش پرتو X

الگوی پراش پرتو X مربوط به Ox-SWCNT و کامپوزیت PAH/Ox-SWCNT به ترتیب در شکل ۴-ا و ۴-ب نشان داده شده

¹ X-Ray Diffraction (XRD)

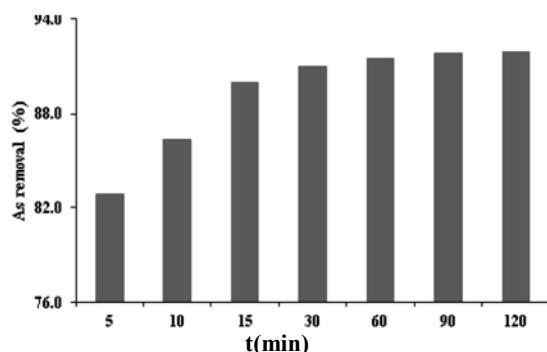


Fig. 6. Effect of contact time on As removal efficiency
 شکل ۶- تأثیر زمان تماس بر بازده حذف As

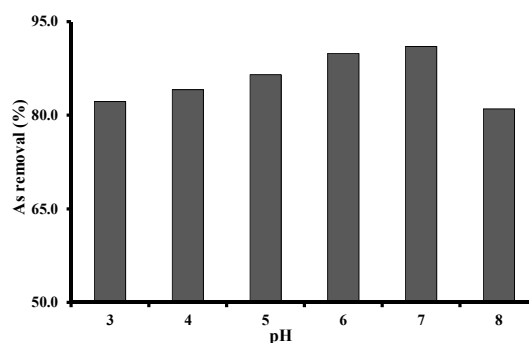


Fig. 5. Effect of pH on As removal efficiency
 شکل ۵- تأثیر pH بر بازده حذف As

۳-۷- اثر غلظت اولیه محلول یون As

بازده حذف یون As به وسیله PAH/Ox-SWCNT برحسب غلظت‌های مختلف As در شکل ۷ نمایش داده شده است. مطابق شکل، با افزایش غلظت اولیه As از ۲ به ۱۲۰ میلی‌گرم در لیتر، بازده حذف آن از ۹۸ درصد به ۶۵ درصد کاهش یافت. دلیل کاهش بازده حذف این است که با افزایش غلظت As، تعداد یون‌های آرسنیک در محلول زیاد می‌شود، در صورتی که ظرفیت جاذب برای جذب آلاینده ثابت است، بنابراین به تدریج جایگاه‌های فعال جاذب از آلاینده اشباع می‌شود و توانایی آن برای حذف As کاهش می‌یابد (Miralinaghi et al., 2019).

۳-۸- سینتیک جذب سطحی

معادله سرعت شبه‌مرتبه اول ارائه شده توسط لاگرگن^۱ در سال ۱۸۹۷ برای توصیف سینتیک فرایند اگزالیک و مالونیک اسید روی

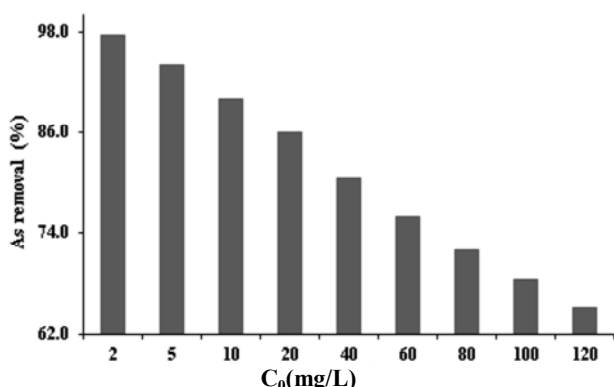


Fig. 7. Effect of initial As concentration on As removal efficiency

شکل ۷- تأثیر غلظت اولیه As بر بازده حذف آن

pH برابر ۷ به دست آمد. در pH بازی، سطح جاذب دپروتونه می‌شود. از سوی دیگر، یون‌های هیدروکسیل اضافی می‌توانند با HAsO_4^{2-} برای جذب در سطح جاذب رقابت کنند و مانع جذب کامل آرسنیک روی سطح جاذب شوند. نتیجه آن، کاهش نسبتاً قابل‌ملاحظه کارایی جذب در شرایط قلیایی است. کنگ و همکاران در حذف آرسنیک با استفاده از اکسیدهای دوتایی Fe-Mn با ابعاد نانو بارگذاری شده روی زئولیت (Kong et al., 2014) و ژانگ و جیا در کاربرد کامپوزیت $\text{MgO/TiO}_2/\text{Ag}$ برای حذف آرسنیک (Zhang and Jia, 2018) pH برابر ۷ را به‌عنوان بهترین pH در فرایند جذب گزارش کردند.

۳-۶- اثر زمان تماس

زمان عامل مهمی در سرعت جذب آلاینده‌ها به وسیله جاذب است. تأثیر زمان تماس As با جاذب PAH/Ox-SWCNT بر بازده حذف در pH برابر ۷ و مقدار جاذب ۱۰ میلی‌گرم در زمان‌های مختلف با محلول ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر آرسنیک و دمای ۲۹۸ درجه سلسیوس در شکل ۶ نمایش داده شده است. مطابق شکل، در ابتدا به دلیل وجود مکان‌های فعال خالی بسیار در سطح جاذب سرعت فرایند جذب سطحی As بسیار سریع است. با گذشت زمان از تعداد مکان‌های فعال کاسته و سرعت جذب سطحی کم می‌شود و سرانجام، فرایند جذب سطحی پس از ۳۰ دقیقه به تعادل می‌رسد. پس از تعادل، بازده حذف As تقریباً ثابت می‌ماند (Farzan and Miralinaghi, 2018).

در این پژوهش با توجه به شکل ۶، بهترین زمان تماس برای جذب آرسنیک ۳۰ دقیقه در نظر گرفته شد.

¹ Lagergen

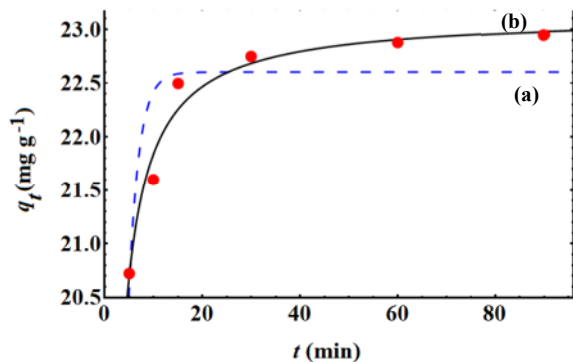


Fig. 8. Nonlinear plots of kinetics models pseudo-first-order (dashed line) and pseudo-second-order (solid line)

شکل ۸- نمودارهای غیرخطی مدل‌های سینتیکی (a) شبه مرتبه اول و (b) شبه مرتبه دوم

۳-۹- هم‌دمای جذب سطحی

مدل‌های هم‌دمای لانگمیر و فروندلیچ برای برآزش خطی داده‌های تعادلی آزمایش و تعیین حداکثر ظرفیت جذب PAH/Ox- SWCNT به کار برده شدند. مدل هم‌دمای لانگمیر، بر مبنای جذب تک لایه‌ای و یکنواخت (همگن) ماده جذب‌شونده با انرژی یکسان بر تمام سطوح روی جاذب است و به عبارتی دیگر بیان می‌کند که جذب فقط در مکان‌های خاص و همگن و بدون هیچ واکنشی بین مولکول‌های ماده جذب‌شونده و جاذب اتفاق می‌افتد. عبارت ریاضی شکل غیرخطی مدل لانگمیر به صورت معادله ۵ است

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

که در آن

K_L برحسب لیتر بر میلی‌گرم، ثابت تعادلی لانگمیر و q_m برحسب میلی‌گرم بر گرم، حداکثر ظرفیت جذب جاذب برای ایجاد تک لایه است.

هم‌دمای فروندلیچ، قدیمی‌ترین مدل شناخته شده برای توصیف جذب سطحی غیرایده‌آل و برگشت‌پذیر است که محدودیتی برای تشکیل لایه قائل نشده است. معادله تجربی هم‌دمای فروندلیچ برخلاف مدل لانگمیر، بر مبنای جذب چند لایه‌ای و ناهمگن ماده جذب‌شونده روی جاذب است. عبارت ریاضی شکل غیرخطی مدل فروندلیچ به صورت معادله ۶ است

سطح زغال حیوانی، قدیمی‌ترین مدل سینتیکی است که بر مبنای ظرفیت جاذب فرمول‌بندی شده است (Lagergren, 1898).

معادله ۳ شکل غیرخطی مدل سینتیکی شبه مرتبه اول را نشان

می‌دهد

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

که در آن

q_t و q_e برحسب میلی‌گرم بر گرم به ترتیب، ظرفیت جذب در زمان تعادل و زمان t برحسب بر دقیقه و k_1 برحسب بر دقیقه ثابت سرعت است.

معادله سرعت شبه مرتبه دوم توسط هو در سال ۱۹۹۵ برای مطالعه سینتیک و جذب سطحی یون‌های فلزات دو ظرفیتی روی زغال خام گزارش شده است (Ho and McKay, 1999). در این فرایند پیوندهای شیمیایی میان یون‌های فلزات دو ظرفیتی و گروه‌های قطبی زغال مانند عوامل آل‌دییدی، کتونی، اسیدی و فنولی برقرار می‌شود و واکنش با تبادل یون همراه است. معادله ۴ شکل غیرخطی مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم را نشان می‌دهد

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

که در آن

k_2 (min^{-1}) ثابت سرعت است.

مقدار پارامترهای سینتیکی و ضریب تعیین (R^2) محاسبه شده با استفاده از دو مدل فوق در جدول ۱ آمده است. بر طبق داده‌های جدول، ضریب هم‌بستگی مدل شبه مرتبه دوم بیش از شبه مرتبه اول است. بنابراین، مدل شبه مرتبه دوم انطباق بیشتری با داده‌های سینتیکی تجربی دارد. نمودارهای غیرخطی مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم در شکل ۸ نیز این موضوع را تأیید می‌کنند. همچنین، با توجه به جدول ۱ ظرفیت جذب تعادلی محاسبه شده (q_e) بر مبنای مدل شبه مرتبه دوم ۲۳/۱۳ برحسب میلی‌گرم بر گرم است که تطابق بیشتری با ظرفیت جذب تعادلی تجربی (۲۲/۷۵ برحسب میلی‌گرم بر گرم) دارد. بر اساس این نتایج، سینتیک جذب سطحی PAH/Ox-SWCNT از مدل شبه مرتبه دوم پیروی می‌کنند.

جدول ۱- پارامترهای مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم

Table 1. The parameters of pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models

Pseudo-first order			Pseudo-second order		
k_1 (min ⁻¹)	$q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹)	R ²	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	$q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹)	R ²
0.482	22.603	0.9996	0.073	23.131	0.9999

جدول ۲- پارامترهای مدل‌های هم‌دمایی لانگمیر و فروندلیچ

Table 2. The parameters of Langmuir and Freundlich isotherm models

Langmuir			Freundlich		
q_m (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R ²	K_F (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	n	R ²
275.071	0.053	0.9974	26.094	1.842	0.9995

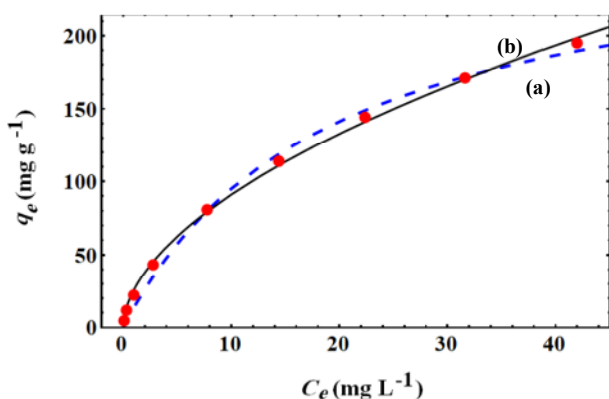


Fig. 9. Nonlinear plots of isothermal models, a) Langmuir and b) Freundlich

شکل ۹- نمودارهای غیرخطی مدل‌های هم‌دمایی (a) لانگمیر و (b) فروندلیچ

شده برای جذب سطحی آرسنیک در مقایسه با دیگر جاذب‌ها است.

۳-۱۰- قابلیت استفاده مجدد از PAH/Ox-SWCNT

از دیدگاه اقتصادی یکی از ویژگی‌های بسیار حائز اهمیت جاذب برای حذف فلزات سمی از محیط‌های آبی، قابلیت استفاده مجدد از آن است (Homayonfard et al., 2018).

شکل ۱۰ نشان می‌دهد که بازده حذف یون As پس از ۸ بار شستشوی PAH/Ox-SWCNT توسط محلول نیتریک اسید و آب و استفاده مجدد از آن، همچنان بیشتر از ۶۵ درصد است. بنابراین، کامپوزیت PAH/Ox-SWCNT قابلیت بازیابی داشته و می‌تواند در فرایند جذب As به دفعات استفاده شود. کاهش بازده حذف As پس از استفاده مجدد جاذب می‌تواند به دلیل هدر رفتن مقداری از

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

که در آن

K_F (mg^{1-1/n} L^{1/n} g⁻¹) و n ثابت‌های وابسته به دمای فروندلیچ هستند. پارامتر n نشان‌دهنده ناهمگنی سطح است و K_F با ظرفیت جذب متناسب است. مقدار ثابت ناهمگنی سطح (n)، در مدل فروندلیچ برای جذب نامطلوب کمتر از یک است و برای جذب مطلوب در محدوده ۱ تا ۱۰ قرار دارد.

مقدار پارامترهای مدل‌های هم‌دما و ضرایب هم‌بستگی، در جدول ۲ آمده است. نتایج جدول ۲ نشان می‌دهد که ضریب تعیین برای مدل هم‌دمای فروندلیچ در مقایسه با مدل لانگمیر به یک نزدیکتر است. بنابراین داده‌های تعادلی جذب As از مدل فروندلیچ پیروی می‌کند. نمودارهای غیرخطی مدل‌های لانگمیر و فروندلیچ در شکل ۹ نیز این موضوع را تأیید می‌کنند. مطابقت بهتر داده‌ها با هم‌دمای فروندلیچ نشان می‌دهد که جذب As در مکان‌های ناهمگن جاذب PAH/Ox-SWCNT به صورت چند لایه رخ می‌دهد و انرژی مکان‌های جذب متفاوت است. حداکثر ظرفیت جذب سطحی (q_m)، در دمای ۲۹۸ درجه سلسیوس برابر با ۲۷۵/۰۷۱ mg/g است (جدول ۲). به علاوه، مقدار ثابت ناهمگنی سطح (n)، در مدل فروندلیچ بیش از یک است که بیانگر قدرت زیاد جذب میان جاذب و جذب‌شونده است (Ansari et al., 2019, Farzan and Miralinaghi, 2018).

در جدول ۳ حداکثر ظرفیت PAH/Ox-SWCNT برای جذب As با جاذب‌های دیگر مقایسه شده است. نتایج جدول ۳، نشان‌دهنده ظرفیت بالای کامپوزیت PAH/Ox-SWCNT سنتز

جدول ۳- مقایسه حداکثر ظرفیت جذب (V) As روی جاذب‌های مختلف

Table 3. The comparison of maximum adsorption capacities of As (V) onto different adsorbents

Adsorbent	q _m (mg/g)	Reference
PAH/Ox-SWCNT	275.07	This research
Nano-alumina dispersed in chitosan-grafted polyacrylamide.	6.56	(Saha et al., 2012)
Graphene oxide-MnFe ₂ O ₄	136	(Kumar et al., 2014)
Cationic polymer-titanium oxide nanocomposite	150	(Urbano et al., 2015)

FTIR و XRD بررسی شد. بررسی کارایی جاذب سنتز شده برای حذف آرسنیک از محلول آبی نشان داد که در شرایط بهینه pH برابر ۷ و زمان تماس ۳۰ دقیقه، درصد حذف آرسنیک به بیشترین مقدار می‌رسد.

داده‌های تجربی سینتیکی با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و داده‌های تجربی تعادلی با مدل هم‌دمای فروندلیچ توافق بیشتری داشتند. حداکثر ظرفیت جذب سطحی (q_m)، در دمای ۲۹۸ درجه سلسیوس برابر با ۲۷۵/۰۷ میلی‌گرم بر گرم بر طبق مدل لانگمیر به دست آمد. بنابراین نتایج PAH/Ox-SWCNT می‌تواند به‌عنوان یک جاذب کارآمد با قابلیت استفاده مجدد برای حذف مؤثر آرسنیک از محلول آبی به‌کار رود.

۵- قدردانی

به این وسیله، از حمایت دانشگاه آزاد اسلامی واحدهای علوم- تحقیقات و ورامین-پیشوا در انجام این پژوهش قدردانی می‌شود.

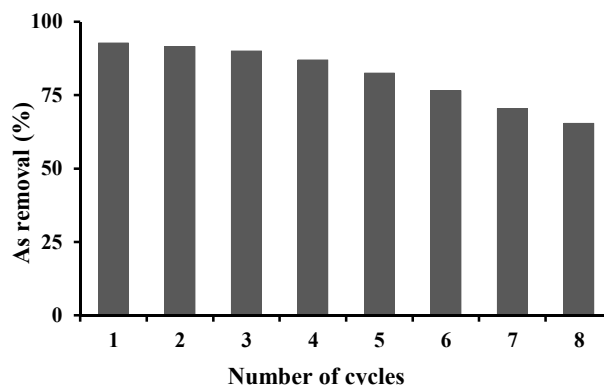


Fig. 10. The reusability of PAH/Ox-SWCNT
 شکل ۱۰- قابلیت استفاده مجدد از جاذب PAH/Ox-SWCNT

جاذب یا انجام نشدن کامل واجذب یون طی فرایند شستشو باشد.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوکامپوزیت پلیمری PAH/Ox-SWCNT سنتز شد و ویژگی‌های آن با تصاویر FE-SEM و آنالیزهای TGA.

References

Ahamad, T., Naushad, M., Eldesoky, G. E., Al-Saeedi, S. I., Nafady, A., Al-Kadhi, N. S., et al. 2019. Effective and fast adsorptive removal of toxic cationic dye (MB) from aqueous medium using amino-functionalized magnetic multiwall carbon nanotubes. *Journal of Molecular Liquids*, 282, 154-161.

Ansari, H., Miralinaghi, M. & Azizinezhad, F. 2019. CoFe₂O₄/chitosan magnetic nanocomposite: synthesis, characterization and application for adsorption of acidic yellow dye from aqueous solutions. *Cellulose Chemistry and Technology*, 53, 191-204.

Chowdhury, T., Zhang, L., Zhang, J. & Aggarwal, S. 2018. Removal of arsenic (III) from aqueous solution using metal organic framework-graphene oxide nanocomposite. *Nanomaterials*, 8, 1062.

Farzan, M. & Miralinaghi, M. 2018. Optimization of removal efficiency of an anionic dye onto magnetic Fe₃O₄-activated carbon nanocomposite using artificial neural network. *Journal of Environmental Health Engineering*, 6, 42-66.

- Gupta, V. K., Kumar, R., Nayak, A., Saleh, T. A. & Barakat, M. 2013. Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 193, 24-34.
- Ho, Y. S. & McKay, G. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34, 451-465.
- Homayonfar, A., Miralinaghi, M., Shirazi, R. H. S. M. & Moniri, E. 2018. Efficient removal of cadmium (II) ions from aqueous solution by $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ and $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{chitosan}$ composites as adsorbents. *Water Science and Technology*, 78, 2297-2307.
- Karimidost, S., Moniri, E. & Miralinaghi, M. 2019. Thermodynamic and kinetic studies sorption of 5-fluorouracil onto single walled carbon nanotubes modified by chitosan. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 36, 1115-1123.
- Khorshidi, P., Shirazi, R. H. S. M., Miralinaghi, M., Moniri, E. & Saadi, S. 2020. Adsorptive removal of mercury (II), copper (II), and lead (II) ions from aqueous solutions using glutathione-functionalized $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{graphene oxide}$ composite. *Research on Chemical Intermediates*, 46, 3607-3627.
- Kong, S., Wang, Y., Hu, Q. & Olusegun, A. K. 2014. Magnetic nanoscale Fe-Mn binary oxides loaded zeolite for arsenic removal from synthetic groundwater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 457, 220-227.
- Koozad, E., Jafari, D. & Esmaeili, H. 2019. Adsorption of lead and arsenic ions from aqueous solution by activated carbon prepared from tamarix leaves. *Chemistry Select*, 4, 12356-12367.
- Kumar, S., Nair, R. R., Pillai, P. B., Gupta, S. N., Iyengar, M. A. R. & Sood, A. K. 2014. Graphene oxide- MnFe_2O_4 magnetic nanohybrids for efficient removal of lead and arsenic from water. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6, 17426-17436.
- Lagergren, S. K. 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, 24, 1-39.
- Miralinaghi, P., Kashani, P., Moniri, E. & Miralinaghi, M. 2019. Non-linear kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies of 5-fluorouracil adsorption onto chitosan-functionalized graphene oxide. *Materials Research Express*, 6, 065305.
- Rokni, S., Shirazi, R. H. S. M., Miralinaghi, M. & Moniri, E. 2020. Efficient adsorption of anionic dyes onto magnetic graphene oxide coated with polyethylenimine: kinetic, isotherm, and thermodynamic studies. *Research on Chemical Intermediates*, 1-28.
- Siddiqui, S. I., Naushad, M. & Chaudhry, S. A. 2019. Promising prospects of nanomaterials for arsenic water remediation: a comprehensive review. *Process Safety and Environmental Protection*, 126, 60-97.
- Saha, S. & Sarkar, P. 2012. Arsenic remediation from drinking water by synthesized nano-alumina dispersed in chitosan-grafted polyacrylamide. *Journal of Hazardous Materials*, 227-228, 68-78.
- Tabatabaiee Bafrooe, A. A., Ahmad Panahi, H., Moniri, E., Miralinaghi, M. & Hasani, A. H. 2020. Removal of Hg^{2+} by carboxyl-terminated hyperbranched poly (amidoamine) dendrimers grafted superparamagnetic nanoparticles as an efficient adsorbent. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 9547-9567.
- Urbano, B. F., Villenas, I., Rivas, B. L. & Campos, C. H. 2015. Cationic polymer- TiO_2 nanocomposite sorbent for arsenate removal. *Chemical Engineering Journal*, 268, 362-370.
- Xing, H. T., Chen, J. H., Sun, X., Huang, Y. H., Su, Z. B., Hu, S. R., et al. 2015. NH_2 -rich polymer/graphene oxide use as a novel adsorbent for removal of Cu (II) from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 263, 280-289.
- Xu, J., Cao, Z., Zhang, Y., Yuan, Z., Lou, Z., Xu, X., et al. 2018. A review of functionalized carbon nanotubes and graphene for heavy metal adsorption from water: preparation, application, and mechanism. *Chemosphere*, 195, 351-364.
- Zhang, Y. X. & Jia, Y. 2018. Synthesis of $\text{MgO}/\text{TiO}_2/\text{Ag}$ composites with good adsorption combined with photodegradation properties. *Materials Science and Engineering: B*, 228, 123-131.

