

Cadmium Removal from Aqueous Solutions using L-cysteine Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes

Mohammad Ali Zazouli¹,
ZabihAlla Yousefi¹,
Mahmoud Taghavi¹,
Behrouz Akbari-adergani²,
Jamshid Yazdani Cherati^{3,4}

¹ Department of Environmental Health Engineering, Health Sciences Research Center, Faculty of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

² Food & Drug Laboratory Research Center, Food & Drug Organization, Ministry of Health and Medical Education, Tehran, Iran

³ Department of Biostatistics, Health Sciences Research Center, Faculty of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

⁴ Psychiatry & Behavioral Sciences Research Center, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

(Received September 8, 2012 ; Accepted January 21, 2012)

Abstract

Background and purpose: Cadmium is a very toxic metal that have adverse effects on human health and aquatic environments even at low concentrations, therefore, efforts should be made to eliminate this metal from aquatic ecosystems. The aim of this study was to investigate the efficiency of L-cysteine functionalized single-walled carbon nanotubes (SWCNs) in cadmium removal from aqueous solutions. This study also assessed the role of some parameters such as pH, adsorbent dose, contact time and cadmium concentration.

Materials and methods: Single-walled carbon nanotubes were functionalized with L-cysteine. Then the optimum level of pH, carbon nanotubes dose, contact time, and cadmium concentration were determined during the adsorption process. The experimental data were compared with the Langmuir and Freundlich adsorption isotherm models.

Results: q_e increased when the pH level increased, while contact time and Cd concentration decreased by increasing of the carbon nanotubes dose. The Langmuir adsorption model agreed well with the experimental data ($R^2 = 0.997$). Efficiency of removal of Cd by SWCNs was 94.26% in optimal condition.

Conclusion: The results showed that L-cysteine functionalized single-walled carbon nanotubes could be effective for the removal of cadmium.

Keywords: Carbon nanotubes, cadmium, L-cysteine, adsorption

حذف کادمیوم از محیط‌های آبی با استفاده از نانولوله‌های کربنی تک جداره عامل‌دار شده با ال-سیستئین

محمد علی ززولی^۱
ذبیح ا... یوسفی^۱
محمود تقوی^۱
بهروز اکبری آدرگانی^۲
جمشید یزدانی چراتی^{۳،۴}

چکیده

سابقه و هدف: کادمیوم یک فلز بسیار سمی می‌باشد که حتی در غلظت‌های پایین نیز اثرات سویی بر سلامت انسان‌ها داشته و باید از محیط‌های آبی حذف گردد. بنابراین این مطالعه با هدف بررسی کاربرد نانولوله‌های کربنی تک‌جداره اصلاح شده با ال-سیستئین در حذف کادمیوم از محیط‌های آبی و اثر پارامترهای pH، مقدار جاذب، زمان تماس و غلظت کادمیوم انجام شد.

مواد و روش‌ها: ابتدا نانولوله‌های کربنی تک‌جداره با ال-سیستئین عامل‌دار شده و اثر pH در انجام فرآیند جذب تعیین شد. در ادامه تأثیر مقدار نانولوله‌های کربنی، زمان تماس و غلظت کادمیوم در pH بهینه تعیین شد. داده‌های جذب با مدل ایزوترمی لانگمیر و فروندلیچ مطابقت داده شدند.

یافته‌ها: با افزایش pH، زمان تماس و غلظت کادمیوم میزان qe افزایش و با افزایش مقدار نانولوله‌های کربنی، کاهش یافت. ایزوترم فرآیند جذب از مدل ایزوترمی لانگمیر ($R^2 = 0.997$) پیروی می‌کند. راندمان نانولوله‌های کربنی تک‌جداره در شرایط بهینه ۹۴/۲۶ درصد می‌باشد.

استنتاج: به‌طور کلی نتایج نشان داد که می‌توان از نانولوله‌های کربنی تک‌جداره اصلاح شده با ال-سیستئین به عنوان یک فرآیند مؤثر در حذف کادمیوم استفاده کرد.

واژه‌های کلیدی: نانولوله‌های کربنی، کادمیوم، ال، سیستئین، جذب

مقدمه

افزایش استفاده از فلزات سنگین در طی چند دهه گذشته منجر به افزایش این عناصر در آب‌های زیرزمینی و آب‌های سطحی و همچنین آب‌های آشامیدنی شده است که خطرات بهداشتی و سلامتی و اکولوژیکی جدی را به همراه داشته است (۳،۲). منبع این فلزات فعالیت‌های انسانی و برخی پدیده‌های طبیعی می‌باشد (۲۶۸). در میان

برخی فلزات سنگین برای زندگی انسان ضروری هستند و نقش غیرقابل جایگزینی در سیستم متابولیکی انسان دارند. اما برخی دیگر از این عناصر به عنوان گزنیوتیک شناخته می‌شوند و نه تنها نقش مثبتی در فیزیولوژی انسانی ندارند بلکه حتی ممکن است حتی در غلظت‌های پایین هم ممکن است سمی باشند (۱). امروزه

E-mail: Taghavim66@yahoo.com

مؤلف مسئول: محمود تقوی - ساری: کیلومتر ۱۸ جاده خزرآباد، مجتمع دانشگاهی پیامبر اعظم، دانشکده بهداشت

۱. گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران

۲. مرکز تحقیقات آزمایشگاهی غذا و دارو، سازمان غذا و دارو، وزارت بهداشت درمان و آموزش پزشکی، تهران، ایران

۳. گروه آمار زیستی، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران

۴. مرکز تحقیقات روان پزشکی و علوم رفتاری، دانشگاه علوم پزشکی مازندران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۶/۱۸ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۱/۷/۲۲ تاریخ تصویب: ۱۳۹۱/۱۱/۲

فلزات سنگین، کادمیوم یک فلز مهم است که در ساخت باتری‌ها، غالباً باتری‌های قابل شارژ نیکل-کادمیوم، استفاده می‌شود. علاوه بر این به علت ضریب اصطکاک پایین و مقاومت خوب کادمیوم در مقابل فرسایش، این فلز در ساخت آلیاژهای مختلف نیز استفاده می‌شود (۱). از دیگر منابع کادمیوم می‌توان به صنایع ذوب فلزات، صنایع آبکاری فلزات، کودهای فسفاته و رنگ‌دانه‌ها اشاره کرد (۳). کادمیوم یک فلز بسیار سمی است و ترکیبات حاوی کادمیوم می‌توانند سبب بروز انواع سرطان‌ها شوند. مواجهه با دوز حاد کادمیوم می‌تواند سبب بروز ناراحتی‌های تنفسی شود. مواجهه شغلی با کادمیوم می‌تواند به عنوان یک ریسک فاکتور بیماری‌های مزمن ریوی باشد و سبب بروز بیماری ایتای-ایتای، تخریب بافت بیضه‌ها و ساختار ویژه کلیه‌ها شود (۱، ۳، ۴). کادمیوم توسط دپارتمان محیط زیست UK در لیست قرمز آلاینده‌های مقدم قرار گرفته است و همچنین در لیست سیاه راهنمای مواد خطرناک انجمن اقتصاد اروپا قرار گرفته است. آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا این آلاینده را در گروه B1 از نظر سرطان‌زایی قرار داده است (۲). سازمان جهانی بهداشت (WHO) غلظت قابل قبول کادمیوم در آب آشامیدنی را 0.05 mg/l تعیین کرده است (۱، ۲). فرآیندهای مختلفی برای حذف فلزات سنگین مورد استفاده قرار می‌گیرند که برخی از آن‌ها عبارتند از: ترسیب، ترسیب الکتریکی، انعقاد الکتریکی، فرآیندهای غشایی، استخراج با حلال، تبادل یون با استفاده از رزین، شناورسازی، فرآیندهای بیولوژیکی (۸-۴).

جذب سطحی، به علت ارزان‌تر بودن و مؤثرتر بودن نسبت به سایر تکنولوژی‌ها، پرکاربردترین تکنولوژی اخیر برای حذف فلزات سنگین است به‌ویژه زمانی که این عناصر در غلظت‌های پایین در آب و فاضلاب وجود داشته باشند (۱، ۷). مواد بسیاری به در فرآیند جذب سطحی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. اما بسیاری از این مواد دارای راندمان پایین در حذف

فلزات هستند. درحالی که نانولوله‌های کربنی ظرفیت جذب استثنائی و راندمان بالایی در حذف آلاینده‌های مختلف دارند. تحقیقات نشان داده‌اند که این مواد می‌توانند به عنوان یک جاذب خوب در حذف فلزات دوظرفیتی از جمله کادمیوم مطرح باشند (۹). از اینرو هدف از این تحقیق تعیین راندمان حذف کادمیوم از محیط‌های آبی با استفاده از نانولوله‌های کربنی تک‌جداره عامل‌دار شده با ال-سیستین و تعیین اثر پارامترهایی نظیر pH، مقدار نانولوله‌های کربنی تک‌جداره، زمان تماس و غلظت کادمیوم بر فرآیند جذب می‌باشد.

مواد و روش‌ها

در این مطالعه موادی نظیر استاندارد کادمیوم، اسید نیتریک، اسید سولفوریک، اسید هیدروکلریک، دی‌متیل فرمامید، تری‌اتیل آمین، تیونیل کلراید، سیستین و هیدروکسید سدیم با درجه خلوص آزمایشگاهی ساخت شرکت Merck آلمان و اسید آلزینیک به عنوان نمونه ماده آلی، ساخت شرکت فولوکا (Fluka Biochemical) استفاده شد. همچنین گاز ازت مورد استفاده از شرکت روهم‌گاز با خلوص ۹۹/۹۹۹ درصد بوده است جهت آماده‌سازی پساب حاوی کادمیوم ابتدا محلول استوک یون فلزی کادمیوم (II) با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر آماده شد. برای این منظور، مقدار ۰/۱ گرم از نترات کادمیوم $(\text{Cd}(\text{NO}_3)_2)$ ، با درجه خلوص آزمایشگاهی، در ۱۰۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد. سپس برای تهیه محلول‌های با غلظت کمتر، مقدار مناسب از محلول استوک با آب مقطر رقیق می‌شد و بلافاصله در آزمایشات جذب مورد استفاده قرار می‌گرفت.

برای انجام اصلاح نانولوله‌های کربنی از روش Liu و همکاران استفاده شد (۱۰). در این روش به منظور افزایش جذب انتخابی نانولوله‌های کربنی در محیط آبی نسبت به یون‌های کادمیوم از روش اتصال گروه عاملی استفاده شد. ۱- ابتدا ۵ گرم نانولوله کربنی توزین شد. سپس آن را در داخل ۵۰ میلی‌لیتر محلول به نسبت سه

۱، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵ و ۴۰ گرم) بوده است، که در مراحل جداگانه در طول تحقیق بررسی گردید. برای انجام آزمایشات ابتدا pH بهینه در شرایط ثابت (زمان ۶۰ دقیقه، غلظت ماده جاذب برابر با ۳۰ میلی‌گرم در ۵۰ سی سی و غلظت اولیه کادمیوم برابر با ۶ میلی‌گرم در لیتر) تعیین گردید، که برابر با ۷ بود. پس از تعیین pH بهینه، آزمایشات با ثابت نگه داشتن سه متغیر و تغییر دادن یک متغیر انجام گردید. حجم نمونه با توجه به متغیرهای مورد بررسی، ۷۰ نمونه برآورد گردید. جهت تنظیم pH از اسید کلریدریک و سود ۰/۱ نرمال استفاده گردید. در هر آزمایش ۵۰ میلی لیتر از نمونه با غلظت مشخص از محلول کادمیوم با pH مشخص و مقدار جاذب مشخص در دمای محیط بر روی شیکر با ۱۸۰ دور در دقیقه به مدت ۶۰ دقیقه هم‌زده شد. سپس برای جداسازی جاذب از محیط، از صافی با قطر منافذ μm ۰/۴۵ استفاده شد (۱۱).

برای اندازه‌گیری کادمیوم از دستگاه اتمیک اِسورپشن (مدل PerkinElmer AAS 100, Wellesley, MA) استفاده شد. پس از تعیین غلظت کادمیوم در نمونه‌های مورد آزمایش، مقدار کادمیوم جذب شده در زمان t ، q_t (mg/g) با استفاده از معادله زیر محاسبه شد (۱۲).

معادله (۱)

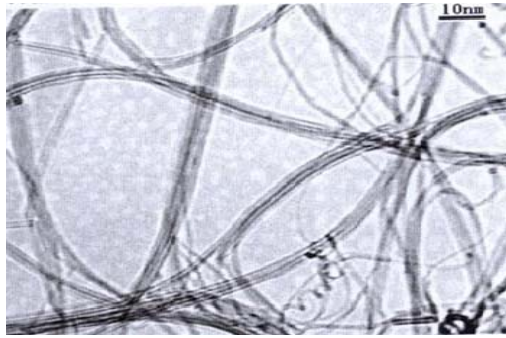
که در این معادله C_1 و C_0 به ترتیب غلظت فلزات سنگین در زمان صفر و زمان t در نمونه می‌باشند. V حجم محلول و W وزن خشک جاذب مورد استفاده می‌باشد (۱۱). داده‌های تجربی تعادل جذب با مدل‌های ایزوترم جذب فروندلیچ و لانگمیر مورد بررسی قرار گرفت. همچنین سینتیک واکنش با معادلات درجه صفر، درجه یک و درجه دو تعیین گردید.

مطالعات تعادلی در یک ارلن مایر به حجم ۱۰۰ سی سی حاوی ۵۰ میلی لیتر محلول با غلظت اولیه کادمیوم 6 mg/L ، با مقدار اولیه نانولوله‌های کربنی متفاوت

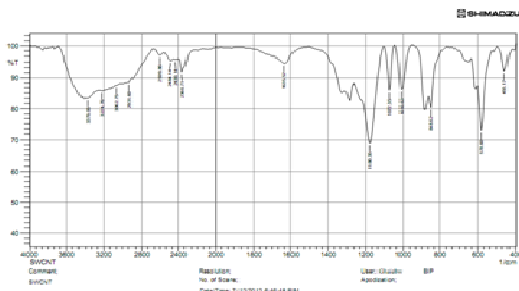
به یک از اسید سولفوریک به اسید نیتریک پراکنده کرده و با سونیکیت کردن در مدت یک ساعت، به حالت تعلیق در آورده شد. ۲- سپس ظرف محتوی نانولوله‌های کربنی در دمای ۵۰ درجه در داخل حمام آب گرم قرار داده شد به طوری که نانولوله‌ها ضمن اختلاط با یک همزن مغناطیس به مدت هشت ساعت در محیط اکسیداسیون قرار گیرند. ۳- سپس نانولوله‌های حاصل با استفاده از سانتریفوژ ۱۲۰۰۰ دور از محیط جداسازی شدند. ۴- سه مرتبه با حجم ۱۰ میلی لیتر از آب دیونیزه شستشو شدند. آب باقیمانده در محیط در مرحله آخر نیز با خشک کننده خلاء خارج گردید. ۵- سپس نانولوله‌های تغییر یافته در محلولی از تیونیل کلراید قرار گرفتند و یک زمان تعادل ۲۴ ساعته با یک سرعت هم‌زدن ۲۰ دور بر دقیقه برای آن در نظر گرفته شد. دمای محیط در طول تماس با تیونیل کلراید ۶۰ درجه تنظیم شده بود. ۶- سپس برای جداسازی نانولوله‌ها از محلول تیونیل از یک مرحله دیگر سانتریفوژ استفاده شد و نانولوله‌های خشک شده برای اجرای مرحله اتصال سیستمین آماده شدند. ۷- بدین منظور ابتدا محلولی از تری‌اتیل‌آمین در دی‌متیل‌فراماید آماده گردید و محلول از ملح متیل‌استر سیستمین در آن تهیه گردید. سپس نانولوله‌های آماده شده در مرحله قبل به محیط اضافه شد و به کمک جریانی از گاز ازت، از تماس هوا با محیط واکنش جلوگیری گردید. پس از یک زمان توقف ۲۴ ساعت در دمای ۵۵ درجه، نانو لوله‌ها جداسازی شدند. ۸- در پایان و پس از جداسازی، نانولوله‌های کربنی طی سه مرحله شستشو با آب دیونیزه، دی‌متیل‌فراماید و مجدداً آب دیونیزه شستشو شدند.

آزمایشات جذب

عوامل مورد بررسی در این پژوهش شامل pH (۲-۱۲)، زمان ماند (۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۲۰، ۱۸۰، ۲۴۰ و ۳۰۰ دقیقه)، غلظت اولیه کادمیوم (۰/۵، ۱، ۲، ۳، ۶، ۹ و ۱۲ میلی‌گرم در لیتر) و غلظت نانولوله‌های کربنی (۲، ۵، ۸



تصویر شماره ۱: تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانولوله های کربنی تک جداره مورد استفاده در تحقیق



تصویر شماره ۲: طیف اسپکتروفتومتری مادون قرمز تبدیل فوریه مربوط به نانولوله های کربنی تک جداره

اثر pH

تأثیر pH در دامنه ۱۲-۲ بر روی راندمان حذف کادمیوم مورد بررسی قرار گرفت. تصویر شماره ۳ اثر pH بر میزان جذب کادمیوم از محیط های آبی توسط نانولوله های کربنی تک جداره را نشان می دهد. نتایج نشان می دهد که میزان جذب کادمیوم توسط نانولوله های کربنی تک جداره با افزایش pH افزایش می یابد. از محدوده pH برابر ۴-۲، این افزایش تدریجی و با شیب کم اتفاق می افتد. سپس به یک باره میزان کادمیوم جذب شده همراه با افزایش pH به سرعت افزایش می یابد تا زمانی که pH به ۷ می رسد که در این pH میزان کادمیوم جذب شده برابر با ۹/۷ میلی گرم بر گرم می باشد. بعد از این pH میزان جذب با شیب بسیار ملایم تری افزایش می یابد و در pH=۱۲ به ۹/۷۹ میلی گرم بر گرم می رسد. کارایی حذف کادمیوم توسط نانولوله های کربنی تک جداره در pH های ۷ و ۱۲ به ترتیب برابر با ۹۷ و ۹۷/۹ درصد می باشد.

(۴۰-۲ میلی گرم) و pH=۷ و مدت زمان ۲۴ ساعت انجام شد، سپس نمونه ها جداسازی شده و آنالیز شده و ظرفیت جذب با استفاده از معادله ۱ به دست آمد (۱۴،۱۳). به منظور بررسی ایزوترم جذب، از مدل های ایزوترمی جذب فروندلیچ و لانگمیر استفاده شد. داده های جذب با مدل های سینتیکی درجه صفر، درجه اول و درجه دوم، به منظور بررسی سینتیک جذب، مطابقت داده شدند. معادلات مربوط به ایزوترم ها و سینتیک های مورد مطالعه در جدول شماره ۱ آمده است.

جدول شماره ۱: معادلات ایزوترم ها و سینتیک های مورد بررسی در فرآیند جذب کادمیوم بر روی نانولوله های کربنی اصلاح شده با ال-سیستین (۲۶۹ و ۲۷۸ و ۳۶۵)

معادلات سینتیکی		معادلات ایزوترمی	
$C - C_0 = -kt$	سینتیک درجه صفر	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K} + \frac{C_e}{q_m}$	لانگمیر
$C = C_0 \times e^{-kt}$	سینتیک درجه یک	$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_0$	فروندلیچ
$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt$	سینتیک درجه دو		

یافته ها

مشخصات نانولوله های کربنی تک جداره

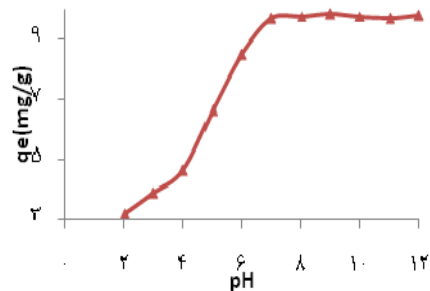
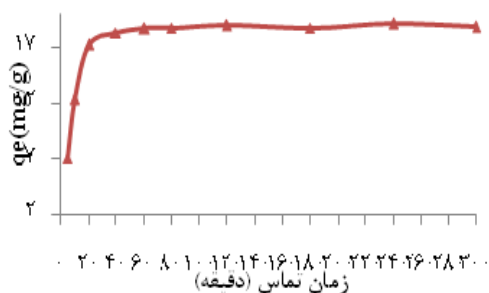
نانولوله های کربنی تک جداره مورد استفاده در این تحقیق با درصد خلوص بالاتر از ۹۰ درصد، دارای قطر خارجی ۱-۲ نانومتر، قطر داخلی ۰/۸-۱/۶ نانومتر، طول ۳۰-۵ نانومتر، مساحت سطحی ویژه ۳۸۰ مترمربع بر گرم و چگالی واقعی ۲/۱ گرم بر سانتی متر مکعب می باشند. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانولوله های کربنی تک جداره در تصویر شماره ۱ آمده است. طیف اسپکتروفتومتری مادون قرمز تبدیل فوریه نانولوله های کربنی تک جداره اصلاح شده با ال-سیستین در تصویر شماره ۲ آورده شده است. همان طور که در تصویر شماره ۲ مشاهده می شود، ارتعاش کشسانی O-H در ۳۳۷۹، کربونیل آمید (C=O) در ۱۶۳۵، پیوند S-H در ۲۵۹۹، ارتعاش کشسانی پیوند C-H در ۲۹۳۱، NH در ۲۳۶۰ مشخص است.

اثر زمان تماس

تصویر شماره ۵ اثر زمان تماس بر میزان جذب کادمیوم توسط نانولوله‌های کربنی تک‌جداره و چندجداره را نشان می‌دهد. میزان کادمیوم جذب شده به ازای جرم نانولوله‌های کربنی تک‌جداره در زمان تماس ۵ دقیقه برابر ۷/۱ میلی گرم بر گرم می‌باشد. با گذشت زمان افزایش میزان جذب با سرعت کمتری ادامه می‌یابد به طوری که در زمان تماس ۴۰ و ۶۰ دقیقه، میزان کادمیوم جذب شده به ترتیب برابر با ۱۸/۳ و ۱۸/۷ می‌باشد و در زمان تماس ۳۰۰ دقیقه به ۱۸/۸ میلی گرم بر گرم می‌رسد. به نظر می‌رسد زمان تعادل برای نانولوله‌های کربنی تک‌جداره در حذف کادمیوم برابر با ۴۰ دقیقه باشد. از اینرو برای اطمینان از زمان مناسب برای فرآیند جذب، مدت زمان ۶۰ دقیقه به عنوان زمان تعادل در نظر گرفته شد.

اثر غلظت اولیه کادمیوم

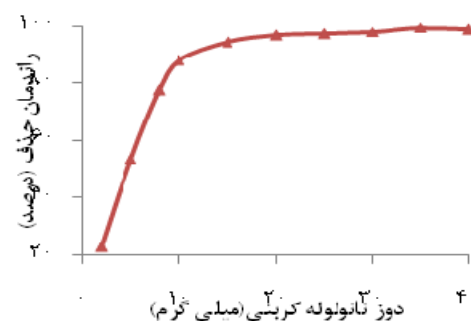
اثر غلظت اولیه کادمیوم بر میزان جذب کادمیوم توسط نانولوله‌های کربنی تک‌جداره در تصویر شماره ۶ نشان داده شده است. از غلظت ۰/۵ تا ۶ میلی گرم بر لیتر کادمیوم، میزان جرم جذب شده با سرعت زیادی افزایش می‌یابد به طوری که در غلظت‌های ۰/۵ و ۶ میلی گرم بر لیتر، میزان کادمیوم جذب شده به ترتیب برابر ۱/۶ و ۱۸/۷ میلی گرم بر گرم می‌باشد. بعد از این نقطه میزان جرم جذب شده با شیب کمتری افزایش می‌یابد و به آرامی به حالت تعادل می‌رسد. در غلظت ۱۲ میلی گرم بر لیتر کادمیوم، میزان جرم جذب شده برابر با ۲۸/۱۷ میلی گرم بر گرم می‌باشد.



تصویر شماره ۳: اثر pH بر میزان جذب کادمیوم از محیط‌های آبی توسط نانولوله‌های کربنی تک‌جداره (زمان ۶۰ دقیقه، مقدار نانولوله‌های کربنی = ۳۰ میلی گرم، غلظت کادمیوم = ۶ میلی گرم بر لیتر)

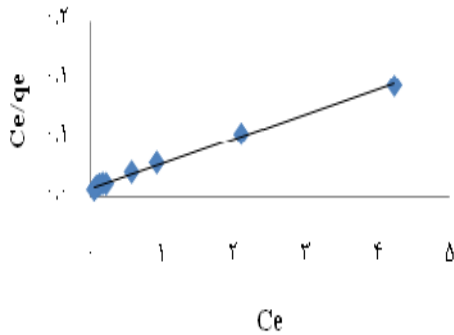
اثر مقدار جاذب

اثر مقدار نانولوله‌های کربنی تک‌جداره بر روی راندمان حذف کادمیوم در یک محدوده ۲-۴۰ میلی گرم در تصویر شماره ۴ آمده است. راندمان حذف کادمیوم در مقدار جاذب برابر با ۲ میلی گرم برای نانولوله‌های کربنی تک‌جداره برابر ۲۳ درصد می‌باشد. افزایش راندمان همراه با افزایش مقدار نانولوله‌های کربنی تک‌جداره تا مقدار ۱۰ میلی گرم با یک شیب تند همراه است و بعد از این نقطه افزایش راندمان با سرعت کمتری اتفاق می‌افتد. راندمان حذف در مقدار ۱۵ میلی گرم به ترتیب برابر ۹۴/۳ درصد می‌باشد که بعد از این نقطه با افزایش مقدار جاذب افزایش قابل توجهی در راندمان حذف کادمیوم صورت نمی‌گیرد. لذا با توجه به جنبه‌های اقتصادی مسأله، مقدار مناسب برای سایر آزمایشات برابر ۱۵ میلی گرم انتخاب شد.

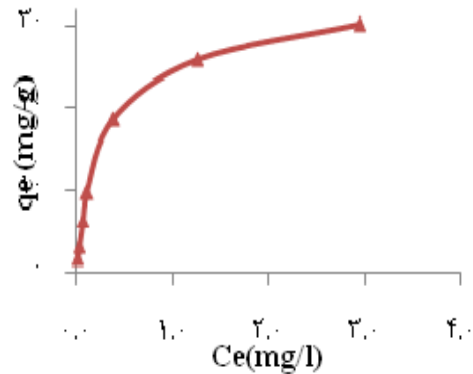


تصویر شماره ۴: اثر مقدار اولیه نانولوله کربنی تک‌جداره بر میزان جذب کادمیوم از محیط‌های آبی (زمان ۶۰ دقیقه، pH=۷، غلظت کادمیوم ۶ میلی گرم بر لیتر)

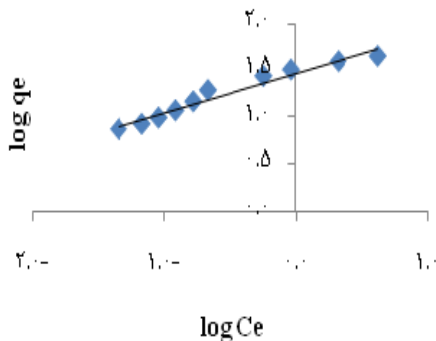
تصویر شماره ۵: اثر زمان تماس بر میزان جذب کادمیوم توسط نانولوله های کربنی تک جداره (pH=7), مقدار نانولوله های کربنی ۱۵ میلی گرم، غلظت کادمیوم ۶ میلی گرم بر لیتر)



الف-لانگمیر



تصویر شماره ۶: اثر غلظت کادمیوم بر میزان جذب کادمیوم از محیط های آبی توسط نانولوله های کربنی تک جداره (pH=7), مقدار نانولوله های کربنی ۱۵ میلی گرم، زمان ۶۰ دقیقه)

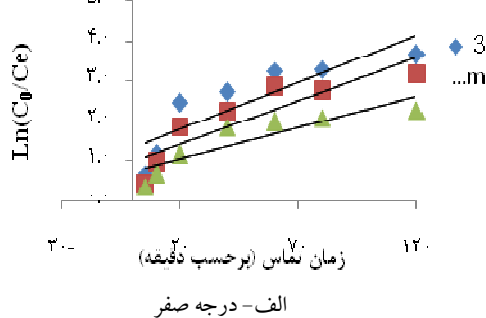


تصویر شماره ۷: ایزوترم لانگمیر (الف) و فروندلیچ در جذب کادمیوم با استفاده از نانولوله های کربنی تک جداره

جدول شماره ۲: ضرایب ثابت و ضرایب همبستگی ایزوترم فروندلیچ و لانگمیر در جذب کادمیوم بر روی نانولوله های کربنی اصلاح شده با ال-سیستین (۲۶)

لانگمیر		فروندلیچ	
q_m (mg/g)	۴۷/۱۶	K_F (mg/g(l/mg) ^{1/n})	۲۹/۳۶
b (L/mg)	۱۳۳/۳۳	$1/n$	۰/۴۱۸
R^2	۰/۹۹۷	R^2	۰/۹۵۹

$$1.325x + 0.023y = 0.989x + 0.021y + 0.724x + 0.015y = 0.753 = ^2R \quad 0.791 = ^2R \quad 0.791 = ^2R$$



الف- درجه صفر

ایزوترم و سینتیک جذب

در مطالعات مربوط به جذب آلاینده ها بر روی جاذب های مختلف، تعیین ایزوترم جذب و ظرفیت جاذب مورد استفاده از مهم ترین مشخصه هایی هستند که باید مورد توجه قرار گیرد. برای بررسی تطابق داده ها با مدل های جذب، از حالت های خطی معادلات ایزوترم جذب لانگمیر و فروندلیچ استفاده گردید که نتایج آن در تصویر شماره ۷ آمده است. براساس بررسی ضرایب همبستگی منحنی های این دو مدل جذب، می توان چنین نتیجه گیری کرد که جذب کادمیوم بر روی نانولوله های کربنی تک جداره با توجه به ضریب همبستگی بالاتر ($R^2 = 0.997$) از ایزوترم جذب لانگمیر پیروی می کند. ضرایب ثابت و ضرایب همبستگی ایزوترم های مورد بررسی در جدول شماره ۲ آمده است. نتایج حاصل از آزمایشات بررسی سینتیک جذب نشان می دهد که سینتیک جذب با ضریب همبستگی برابر با ۰/۹۶۲، ۰/۹۴۲ و ۰/۹۱۸ به ترتیب برای غلظت های ۳، ۶ و ۹ میلی گرم بر لیتر، از مدل سینتیک درجه دوم پیروی می کند. تصویر شماره ۸ میزان تطابق داده های سینتیک با مدل سینتیک درجه دوم را نشان می دهد.

کادمیوم در pH های قلیایی نیز تا اندازه‌ای با ماکریم جذب Cd^{2+} مرتبط است (۱۵، ۱۶، ۱۹). پایین بودن راندمان جذب در pH های پایین نیز می‌تواند به نوعی با پروتئونه شدن گروه‌های عاملی تیول و کربوکسیلیک و به دنبال آن حذف توانایی آن‌ها در تشکیل کمپلکس با یون‌های کادمیوم، مرتبط باشد. در pH های بالاتر گروه‌های عاملی دارای بار منفی هستند و بخوبی با کادمیوم تشکیل کی‌لیت می‌دهند (۱۷).

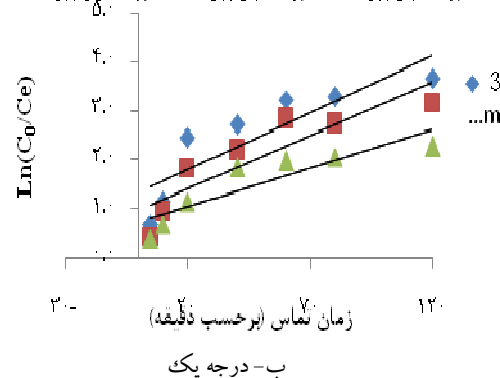
در مطالعه Kosa و همکاران نیز مشخص شد که با افزایش pH راندمان حذف به آرامی افزایش می‌یابد (۱۵). نتایج مطالعه حاضر با نتایج این تحقیق و تحقیق Gao و همکاران مطابقت دارد (۱۸). برعکس این نتایج این مطالعه که در pH های قلیایی، راندمان با سرعت کمتری ادامه یافت.

در مطالعه Vukovic و همکاران، راندمان حذف کادمیوم برای نانولوله‌های کربنی چندجداره اصلاح شده با اتیلن در آمین و نانولوله‌های کربنی چندجداره به ترتیب بعد از pH های ۹ و ۱۰، بسیار کاهش یافت. شاید بتوان گفت که دلیل این اختلاف در نتایج این است که در مطالعه حاضر بخشی از راندمان مشاهده شده در اثر رسوب کادمیوم می‌باشد که در مطالعه وو کوویک و همکاران مدنظر قرار گرفته است (۹).

نتایج حاصل از بررسی اثر مقدار نانولوله‌های کربنی تک‌جداره بر روی حذف کادمیوم نشان داد که با افزایش مقدار نانولوله‌های کربنی تک‌جداره راندمان حذف کادمیوم افزایش می‌یابد. این افزایش در مقادیر پایین با سرعت بیشتری اتفاق می‌افتد و به تدریج افزایش راندمان با شیب کمتری، همراه با افزایش مقدار نانولوله‌های کربنی تک‌جداره، ادامه می‌یابد. دلیل این امر می‌تواند در دسترس بودن مساحت سطحی بزرگ‌تر و وجود مکان‌های جذب بیشتر باشد. تا حد یک مقدار خاص، درصد جذب همراه با افزایش مقدار جرم جاذب افزایش می‌یابد و بعد از آن جذب بیشتری اتفاق نمی‌افتد و اصطلاحاً جذب به حالت تعادل می‌رسد (۱۶).

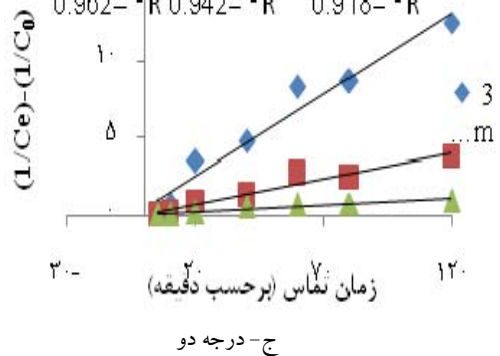
$$1.325x + 0.023y + 0.989x + 0.021y + 0.724x + 0.015y =$$

$$0.753 = R^2 \quad 0.791 = R^2 \quad 0.791 = R^2$$



$$0.479x + 0.00519y + 0.032099x + 0.008y =$$

$$0.962 = R^2 \quad 0.942 = R^2 \quad 0.918 = R^2$$



تصویر شماره ۸: درجات سینتیکی حذف کادمیوم با استفاده از فرآیند جذب بر روی نانولوله‌های کربنی تک‌جداره (مقدار نانولوله کربنی = ۱۵ میلی‌گرم، کادمیوم = ۳، ۶ و ۹ میلی‌گرم بر لیتر، pH=۷، زمان تماس = ۱۲۰-۰ min)

بحث

در بررسی تأثیر pH بر روی کارایی فرآیند جذب کادمیوم با استفاده از نانولوله‌های کربنی تک‌جداره، همان‌طور که در تصویر شماره ۳ مشاهده می‌شود، pH محلول نقش مهمی را در فرآیند جذب ایفاء می‌کند و با افزایش pH راندمان جذب افزایش می‌یابد. این واقعیت که جذب بیشتر کادمیوم در pH های بالاتر اتفاق می‌افتد را می‌توان به کاهش رقابت بین H^+ و Cd^{2+} در همان مکان‌های جذب نسبت داد. علاوه بر این، در pH های بالاتر، سطح نانولوله‌های کربنی به میزان بیشتری به صورت منفی باردار می‌شود که این باعث جذب الکترواستاتیکی بیشتر Cd^{2+} می‌شود. حلالیت پایین

Lu و همکاران نیز دلیل افزایش راندمان حذف همراه با افزایش غلظت جاذب را، در دسترس بودن مساحت سطحی و گروه های عاملی بیشتر ذکر کردند (۱۹). در مطالعه کوسا و همکاران نیز مشخص شد که با افزایش جرم جاذب از ۰/۰۵ تا ۰/۲۵ گرم، راندمان حذف کادمیوم از صفر به ۳۹ درصد افزایش می یابد که با نتایج این تحقیق مطابقت دارد (۱۵).

در بررسی اثر زمان بر روی میزان جذب کادمیوم بر روی نانولوله های کربنی تک جداره مشخص شد که در دقایق اولیه جذب میزان کادمیوم جذب شده به سرعت افزایش می یابد که احتمالاً دلیل آن وجود تعداد زیاد مکان های جذب فعال در سطح نانولوله های کربنی است. همان طور که زمان تماس افزایش می یابد، مکان های جذب در دسترس برای کادمیوم کاهش یافته و به تدریج پر می شوند و بنابراین از سرعت جذب کادمیوم کاسته می شود (۲۰).

نتایج مطالعه ووکویک و همکاران بر روی جذب کادمیوم با استفاده از نانولوله های کربنی چند جداره، چند جداره اکسید شده و چند جداره اصلاح شده با اتیلن دی آمین نشان داد که برای هر سه نوع نانولوله با افزایش زمان جذب به سرعت افزایش می یابد و ۳۰ دقیقه زمان برای رسیدن به حالت تعادل جذب کافی است (۹) که با نتایج این مطالعه مطابقت دارد.

همچنین نتایج مطالعه حاضر با نتایج مطالعه Li و همکاران مطابقت دارد (۱۱). نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت کادمیوم بر روی فرآیند جذب با استفاده از نانولوله های کربنی تک جداره نشان داد که با افزایش غلظت کادمیوم اولیه در محلول آبی، میزان کادمیوم جذب شده به ازای جرم جاذب افزایش می یابد. شیب نمودار در محدوده غلظت ۰/۵ تا ۶ میلی گرم بر لیتر زیاد می باشد و پس از آن با سرعت کمتری این افزایش ادامه می یابد. در غلظت های پایین کادمیوم در محلول، مساحت سطحی و در دسترس بودن مکان های جذب تقریباً بالا است و یون کادمیوم به آسانی جذب و از

محلول حذف می شود. اما در غلظت های بالاتر کادمیوم در محلول، کل مکان های جذب در دسترس محدود هستند و بنابراین راندمان حذف کادمیوم کاهش می یابد. افزایش qe در غلظت های بالاتر کادمیوم می تواند به علت افزایش نیروی محرکه باشد (۲۱). نتایج این مطالعه با نتایج مطالعه لی و همکاران که حذف کادمیوم با استفاده از نانولوله های اکسید شده با پرمنگنات پتاسیم، نیتریک اسید و پراکسید هیدروژن را مورد بررسی قرار دادند، مطابقت دارد (۲۲).

این نتایج با نتایج مطالعه Wang و همکاران نیز مطابقت دارد (۲۳). میزان کاهش راندمان حذف در این مطالعه (۲۲/۲ درصد) بسیار کمتر از کاهش راندمان به وجود آمده در مطالعه و همکاران (۵۹/۷ درصد) در اثر افزایش غلظت کادمیوم از ۰/۰۵ به ۱۰ میلی گرم بر لیتر بوده است. یکی از دلایل این اختلاف می تواند مساحت سطحی ویژه پایین تر نانولوله های کربنی چند جداره مورد استفاده در این مطالعه نسبت به مطالعه حاضر دانست (۷۶/۲ متر مربع بر گرم در مقابل ۲۴۰ متر مربع بر گرم) و البته بخشی از این تفاوت نیز می تواند ناشی از روش اصلاح متفاوت در این مطالعه باشد (۱۵). ایزوترم های فروندلیچ و لانگمیر قدیمی ترین و ساده ترین نوع شناخته شده برای توضیح ارتباط پارامترهای معادله جذب سطحی هستند. نتایج حاصل از تطابق داده های جذب با این دو مدل نشان داد که فرآیند جذب کادمیوم بر روی نانولوله های کربنی تک جداره از ایزوترم لانگمیر پیروی می کند. بر اساس فرضیات مدل لانگمیر می توان گفت که جذب کادمیوم بر روی نانولوله های کربنی تک جداره اصلاح شده با ال-سیستین به صورت جذب تک لایه ای صرت می گیرد. سطح نانولوله های کربنی تک جداره یکنواخت است و جذب تنها در تعداد محدودی جایگاه های مشخص اتفاق می افتد که همه آن ها دارای سطح انرژی یکسانی هستند (۲۴، ۲۵).

نتایج مطالعات لی و همکاران نیز نشان داد که جذب یون های کادمیوم، سرب و مس به خوبی از

کاهش می‌یابد و راندمان حذف افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت کادمیوم اولیه، میزان کادمیوم جذب شده به ازای واحد جرم توسط نانولوله‌های کربنی تک‌جداره افزایش می‌یابد. داده‌های مربوط به آزمایشات جذب کادمیوم توسط نانولوله‌های کربنی تک‌جداره و چندجداره در این مطالعه، مطابقت بیشتری با مدل ایزوترمی لانگمیر دارند. تطابق بهتر مدل ایزوترمی لانگمیر بیانگر این است که یک لایه (لایه هم‌سان) از جزء جذب شونده سطح جاذب را پوشانده و جذب سطحی هر مولکول جزء جذب شونده دارای انرژی فعال‌سازی (اکتیواسیون) برابری است و همچنین بیانگر همگن بودن جاذب است. جذب کادمیوم توسط نانولوله‌های کربنی تک‌جداره و چندجداره، از مدل سینتیکی درجه دوم پیروی کرده است. به‌طور کلی راندمان نانولوله‌های کربنی تک‌جداره اصلاح شده با ال-سیستین در حذف کادمیوم از محیط‌های آبی بالا بوده و می‌تواند به عنوان یک فرآیند مؤثر در تصفیه آب‌های حاوی کادمیوم به کار برده شود.

سپاسگزاری

هزینه این تحقیق از گرنت تحقیقاتی اعطای بنیاد ملی نخبگان به دکتر محمدعلی ززولی تامین شده است. بدینوسیله از بنیاد ملی نخبگان بخاطر اعطای گرنت تحقیقاتی، از معاونت تحقیقات و فناوری، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی و دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی مازندران در مهیا کردن شرایط انجام تحقیق تشکر و قدردانی می‌گردد. لازم به ذکر است که این مقاله بخشی از پایان‌نامه دوره کارشناسی ارشد آقای محمود تقوی می‌باشد.

ایزوترم لانگمیر تبعیت می‌کند که با نتایج مطالعه حاضر مطابقت دارد (۱۱). مقدار R_L به دست آمده از ایزوترم لانگمویر برابر $0/0035$ می‌باشد و مقدار $1/n$ نیز برای جاذب مورد مطالعه کمتر از ۱ می‌باشد. با توجه به این ضرایب می‌توان گفت که فرآیند جذب در این مطالعه یک فرآیند مطلوب بوده است (۲۶). سینتیک فرآیند جذب نیز مدل سینتیک درجه دوم پیروی می‌کند که واکنش‌های درجه دوم با سرعتی متناسب با توان دوم یک ماده اولیه پیش می‌روند (۲۷). در سینتیک درجه دو فرض می‌شود که دو واکنش اتفاق می‌افتد. یکی از این واکنش‌ها سریع اتفاق می‌افتد و به تعادل می‌رسد و دیگری به کندی اتفاق می‌افتد و می‌تواند برای دوره‌های زمانی طولانی مدت ادامه یابد. این واکنش‌ها هم می‌توانند به صورت سری و هم به صورت موازی رخ دهند (۲۸). در این مطالعه نیز سرعت اولیه جذب زیاد است و فرآیند جذب کادمیوم تا ۳۰ دقیقه ابتدایی با سرعت زیادی اتفاق می‌افتد به طوری که در دقایق ابتدایی سرعت جذب بسیار زیاد است. بعد گذشت مدت زمان ۳۰ دقیقه، فرآیند جذب با سرعت کمتری ادامه می‌یابد. به طوری که اختلاف جذب در زمان‌های مختلف ناچیز بوده و زمان به تعادل رسیدن نهایی بسیار زیاد است.

در پایان می‌توان نتیجه‌گیری کرد که راندمان حذف کادمیوم توسط نانولوله‌های کربنی تک‌جداره در pH های قلبایی افزایش می‌یابد. اما بخشی از این افزایش مشاهده شده به دلیل ترسیب کادمیوم در اثر افزایش pH می‌باشد. بنابراین pH بهینه برای حذف کادمیوم توسط نانولوله‌های کربنی تک‌جداره در محدوده ۸-۶ می‌باشد. با افزایش غلظت نانولوله‌های کربنی تک‌جداره، میزان کادمیوم جذب شده به ازای واحد جرم نانولوله کربنی

References

1. Rao R, Kashifuddin M. Adsorption studies of Cd(II) on ball clay: Comparison with other natural clays. Arabian Journal of Chemistry. 2012;In press.

2. Wang FY, Wang H, Ma JW. Adsorption of cadmium (II) ions from aqueous solution by a new low-cost adsorbent-Bamboo charcoal. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;177(1-3):300-6.
3. Gutierrez-Segura E, Solache-Ríos M, Colín-Cruz A, Fall C. Adsorption of cadmium by Na and Fe modified zeolitic tuffs and carbonaceous material from pyrolyzed sewage sludge. *Journal of Environmental Management*. 2012;97:6-13.
4. Balkaya Nn, Cesur H. Adsorption of cadmium from aqueous solution by phosphogypsum. *Chemical Engineering Journal*. 2008;140(1-3):247-54.
5. Tofiqhy MA, Mohammadi T. Permanent hard water softening using carbon nanotube sheets. *Desalination*. 2011;268(1-3):208-13.
6. Atar N, Olgun A, Wang S. Adsorption of cadmium (II) and zinc (II) on boron enrichment process waste in aqueous solutions: Batch and fixed-bed system studies. *Chemical Engineering Journal*. 2012;192.۷-۱:
7. Azouaou N, Sadaoui Z, Djaafri A, Mokaddem H. Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;184(1-3):126-34.
8. Irani M, Keshtkar AR, Mousavian MA. Removal of Cd(II) and Ni(II) from aqueous solution by PVA/TEOS/TMPTMS hybrid membrane. *Chemical Engineering Journal*. 2011; 175: 251-9.
9. Vukovic GD, Marinkovic AD, Colic M, Ristic MĐ, Aleksic R, Peric-Grujic AA, et al. Removal of cadmium from aqueous solutions by oxidized and ethylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*. 2010; 157(2010):238-48.
10. Liu Y, Li Y, Yan X-P. Preparation, Characterization, and Application of L-Cysteine Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes as a Selective Sorbent for Separation and Preconcentration of Heavy Metals. *advanced functional materials*. 2008;18:1536-4.
11. Yan-hui L, Ze-chao D, Zhao-kun L. Removal of heavy metals from aqueous solution by carbon nanotubes: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Environmental sciences*. 2004;16(2):208-11.
12. Krika F, Azzouz N, Ncibi MC. Adsorptive removal of cadmium from aqueous solution by cork biomass: Equilibrium, dynamic and thermodynamic studies. *Arabian Journal of Chemistry*. 202;In press
13. Kalavathy MH, Karthikeyan T, Rajgopal S, Miranda LR. Kinetic and isotherm studies of Cu(II) adsorption onto H3PO4-activated rubber wood sawdust. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005;292(2):354-62.
14. Li Q, Zhai J, Zhang W, Wang M, Zhou J. Kinetic studies of adsorption of Pb(II), Cr(III) and Cu(II) from aqueous solution by sawdust and modified peanut husk. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;141(1):163-7.
15. Kosa SA, Al-Zhrani G, Abdel Salam M. Removal of heavy metals from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes modified with 8-hydroxyquinoline. *Chemical Engineering Journal*. 2012;181-182(0):159-68
16. Rao GP, Lu C, Su F. Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: A review. *Separation and Purification Technology*. 2007;58(1):224-31.

17. Dakova I, Vasileva P, Karadjova I. Cysteine modified silica submicrospheres as a new sorbent for preconcentration of Cd (II) and Pb (II). Bulgarian Chemical Communications. 2011;43(2):210-6.
18. Gao Z, Bandosz TJ, Zhao Z, Han M, Qiu J. Investigation of factors affecting adsorption of transition metals on oxidized carbon nanotubes. Journal of Hazardous Materials. 2009;167(1-3):357-65.
19. Lu C, Liu C. Removal of nickel(II) from aqueous solution by carbon nanotubes. Chem Technol Biotechnol. 2006;81:1932-40.
20. Xiong L, Chen C, Chen Q, Ni J. Adsorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solutions using titanate nanotubes prepared via hydrothermal method. Journal of Hazardous Materials. 2011;189(3):741-7.
21. Fouladi Tajar A, Kaghazchi T, Soleimani M. Adsorption of cadmium from aqueous solutions on sulfurized activated carbon prepared from nut shells. Journal of Hazardous Materials. 2009;165(1-3):1159-64.
22. Li Y-H, Wang S, Luan Z, Ding J, Xu C, Wu D. Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotubes. Carbon. 2003;41(5):1057-62.
23. Wang HJ, Zhou AL, Peng F, Yu H, Chen LF. Adsorption characteristic of acidified carbon nanotubes for heavy metal Pb(II) in aqueous solution. Materials Science and Engineering A. 2007;466(1-2):201-6.
24. Xin X, Si W, Yao Z, Feng R, Du B, Yan L, et al. Adsorption of benzoic acid from aqueous solution by three kinds of modified bentonites. Journal of Colloid and Interface Science. 2011; 359(2): 499-504.
25. Vasiliu S, Bunia I, Racovita S, Neagu V. Adsorption of cefotaxime sodium salt on polymer coated ion exchange resin microparticles: Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. Carbohydrate Polymers. 2011;85:376-87
26. Wang L, Zhang J, Zhao R, Li Y, Li C, Zhang C. Adsorption of Pb(II) on activated carbon prepared from Polygonum orientale Linn.: Kinetics, isotherms, pH, and ionic strength studies. Bioresource Technology. 2010;101:5808-14
27. Metcalf & Eddy I, Tchobanoglous G, Burton F, Burton F, Stensel HD. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse. New York: McGraw-Hill Science Engineering; 2003.
28. Covelo F, Andrade L, Vega A. Heavy metal adsorption by humic umbrisol: selectivity sequences and competitive sorption kinetics. Journal of Colloid and Interface Science 2004; 280: 1-8.