

Evaluation of L-Cysteine Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes On Mercury Removal from Aqueous Solutions

Mohammad Ali Zazouli¹,
ZabihAlla Yousefi¹,
Jamshid Yazdani Cherati²,
Hajar Tabarinia³,
Farzaneh Tabarinia⁴,
Behrouz Akbari Adergani⁵

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

² Associate Professor, Department of Biostatistics, Health Sciences Research Center, Faculty of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

³ MSc in Environment Health Engineering, Student Research Committee, Faculty of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

⁴ MSc in Chemistry, Mazandaran Standard Office, Sari, Iran

⁵ Food & Drug Laboratory Research Center, Food & Drug Organization, Ministry of Health and Medical Education, Tehran, Iran

(Received August 26, 2013 ; Accepted October 29, 2013)

Abstract

Background and purpose: Mercury is a toxic heavy metal which causes irrevocable intense nerve-recognition disturbance to human. Excess contact to mercury causes diseases like tremor, losing sensation, decreasing vision and hearing or growth. WHO recommended the most amount of mercury absorption about 0.3 mg per week and the most concentration in water about 1µg/L. The purpose of this study was to investigate the efficiency of Lcysteinefunctionalized single-walled carbon nanotubes (SWCNs) in mercury removal from aqueous solutions.

Materials and methods: In this study, single-walled carbon nanotubes was used as absorbent. The effects of some parameters such as pH, absorbent dose, contact time and mercury concentration were assessed. All experiments have been done according to standard methods. The sample size was determined by Box-Benkan method.

Results: The result showed that absorption rate increased by increasing of pH, contact time and mass CNTs dose. The Hg removal efficiency decreased by increasing of initial Hg concentration. The maximum and the minimum of absorption rate are 95 and 22 percent, respectively. ANOVA showed that RSM has a significant relationship for single-walled carbon nanotubes with linear conditions.

Conclusion: The study demonstrated that SWCNT-Cysteine is a well absorbent for Hg removal from aqueous solutions. Therefore, it can be effective for the removal of mercury from aqueous solutions.

Keywords: Carbon Nanotubes, L-Cysteine, Mercury, Water and Wastewater treatment, Absorption

بررسی کارایی نانولوله کربنی تک جداره اصلاح شده با عامل ال-سیستئین در حذف فلز جیوه از محیط های آبی

محمدعلی ززولی^۱ذبیح ا... یوسفی^۱جمشید یزدانی چراتی^۲هاجر طبری نیا^۳فرزانه طبری نیا^۴بهرورز اکبری آدرگانی^۵

چکیده

سابقه و هدف: جیوه یک فلز سنگین به شدت سمی است که باعث صدمات عصب شناختی غیرقابل برگشت به انسان می شود. مواجهه بیش از حد با جیوه سبب بروز بیماری هایی نظیر رعشه، از دست دادن حس، کاهش بینایی و شنوایی یا رشد می شود. سازمان جهانی بهداشت حداکثر میزان جذب جیوه را ۰/۳ میلی گرم در هفته و حداکثر غلظت قابل قبول جیوه در آب را ۱ میکروگرم بر لیتر توصیه کرده است. هدف از این تحقیق حذف یا کاهش جیوه از محیط آبی با نانولوله کربنی اصلاح شده با سیستئین می باشد.

مواد و روش ها: در این مطالعه نانولوله کربنی تک جداره به عنوان جاذب استفاده شد. متغیرهای مورد مطالعه pH محلول، زمان ماند، غلظت جیوه و جرم نانولوله کربنی می باشد. کلیه آزمایشات به روش استاندارد انجام شد. حجم نمونه به روش باکس بنکن تعیین گردید.

یافته ها: نتایج تحقیق نشان داد که راندمان جاذب در جذب آلاینده با افزایش زمان ماند، کاهش غلظت جیوه و افزایش pH افزایش می یابد. بیش ترین و کم ترین مقدار جذب برای نانولوله کربنی به ترتیب ۹۵ و ۲۲ درصد می باشد. راندمان جذب در زمان ۱۲۰ دقیقه بیش ترین مقدار بود. آزمون آنالیز واریانس داده های آزمایش نشان داد که مدل پاسخ سطحی به لحاظ آماری برای نانو لوله کربنی با شرایط خطی رابطه معنی داری دارد.

استنتاج: بر اساس آنالیز آزمایشات مشخص گردید که نانو لوله کربنی تک جداره اصلاح شده با ال-سیستئین یک جاذب خوب برای حذف جیوه از محیط آبی می باشد.

واژه های کلیدی: نانولوله کربنی، ال-سیستئین، جیوه، تصفیه آب و فاضلاب، جذب

مقدمه

فلزات سنگین از جمله آلاینده هایی هستند که به طور معمول در مقادیر بسیار کم در آب های طبیعی و در غلظت های بالا در فاضلاب صنایع یافت می شوند. وجود آن ها موجب آسیب به محیط های آبی و به مخاطره افتادن

این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی شماره ۸۰-۹۰ است که توسط معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی مازندران تامین شده است.

E-mail: Forough_tabari85@yahoo.com

مؤلف مسئول: هاجر طبری نیا- ساری: کیلومتر ۱۸ جاده خزرآباد، مجتمع دانشگاهی پیامبر اعظم، دانشکده بهداشت

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

۲. استادیار، گروه آمار زیستی، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

۳. کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

۴. کارشناس ارشد شیمی، موسسه استاندارد و تحقیقات استان مازندران، ساری، ایران

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

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۴/۴ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۲/۶/۸ تاریخ تصویب: ۱۳۹۲/۸/۷

حیات موجودات زنده به خصوص انسان می گردد (۱،۲). آرسنیک، کادمیوم، کرم، سرب و جیوه از فلزات سمی هستند که می توانند در آب حل شوند. این مواد به عنوان آلاینده های مقدم توسط سازمان حفظ محیط زیست ایالات متحده معرفی شده اند (۳). جیوه به طور وسیع در صنایع تولید فشارسنج و دماسنج، صنایع کاغذ، صنایع پتروشیمی، معدن کاری، کلینیک دندان پزشکی و نیز محصولات آرایشی، بهداشتی و دارویی و در بخش کشاورزی استفاده می گردد (۴-۶). در این میان جیوه فلز به شدت سمی و پایدار در محیط است که باعث صدمات عصب شناختی غیر قابل برگشت در انسان می شود (۷). از آنجایی که فلز جیوه تبدیل شده به متیل جیوه و ورود زنجیره غذایی مورد مصرف انسان به خصوص ترکیبات دریایی می شود، برای سلامت انسان خطرناک هستند (۵). مواجهه بیش از حد با جیوه سبب بروز بیماری هایی نظیر مینه ماتا و آلزایمر، رعشه، از دست دادن حس، کاهش بینایی و شنوایی یا رشد می شود (۹).

سازمان جهانی بهداشت حداکثر میزان جذب جیوه را ۰/۳ میلی گرم در هفته و حداکثر غلظت قابل قبول جیوه در آب را ۱ میکروگرم بر لیتر توصیه کرده است. سازمان حفظ محیط زیست آمریکا نیز محدودیت تخلیه فاضلاب حاوی جیوه را ۱۰ میکروگرم بر لیتر تعیین کرده است (۷). بر این اساس حذف یا کاهش جیوه از آب آشامیدنی آلوده و فاضلاب خروجی صنایع امری اجتناب ناپذیر است.

فرآیندهای مختلفی هم چون ترسیب شیمیایی، شناورسازی الکتریکی، تعویض یون، اسمز معکوس، فرآیندهای بیولوژیکی و جذب سطحی به منظور حذف فلزات سنگین از محیط های آبی مورد بررسی قرار گرفته است. جذب سطحی فرآیندی است که به علت کارایی بالا و امکان بازیابی و فعال سازی مجدد جاذب برای حذف یون های فلزی از آب و فاضلاب به کار می رود (۱).

تاکنون مواد مختلفی به عنوان جاذب مورد مطالعه قرار گرفته است. از مواد پایه استفاده شده جهت تهیه جاذب مناسب برای حذف جیوه می توان به بادام

هندی (۱۰)، جلبک های دریایی (۱۰)، هسته زردآلو (۱۱)، تفاله نیشکر (۱۲)، رزین (۱۳)، کیتوزان (۱۴)، خاکستر حاصل از احتراق سوخت ها (۱۵) و ضایعات پلاستیک (۱۶) اشاره کرد. نانو لوله های کربنی نیز به دلیل داشتن مساحت سطحی بالا، نفوذپذیری بالا و پایداری مکانیکی و گرمایی خوب ظرفیت بسیار بالایی برای جذب آلودگی دارند.

مکانیسم هایی که سبب جذب یون های فلزی می شوند بسیار پیچیده هستند و به نظر می رسد مهم ترین مکانیسم جذب هم کنش شیمیایی بین یون های فلزی و گروه های عاملی سطح CNTs باشد (۲). نانولوله کربنی از سفت ترین مواد هستند و در عین استحکام بالا، بسیار انعطاف پذیر هستند (۱۸). نانولوله ها دارای اشکال و اندازه های مختلفی هستند و بر اساس تعداد لایه های اتم های کربن در دیواره شان به نانولوله های تک جداره و چند جداره تقسیم بندی می شوند (۱۹). این نانولوله ها دارای خواص بی نظیر مکانیکی - الکتریکی، نوری و حرارتی می باشند و در انواع بخش ها مانند مواد ذخیره ساز هیدروژن، ابررساناها، حس گر ها، صنایع نساجی، مراکز تصویر برداری، افزایش ظرفیت پیل های سوختی، تولید ماهیچه های مصنوعی و از بین بردن تومورهای سرطانی کاربرد دارند (۲۰). با وجود مزایای بی شمار برای نانولوله های کربنی، مشکلاتی از جمله هزینه بالای تولید مطرح می باشد که با توجه به کارایی بالای آنها در جذب آلاینده، می توان از آن چشم پوشی کرد (۲۱). تجمع و گرانوله شدن نانولوله ها در محلول نیز مکان های جذب آلاینده را کاهش می دهد که البته اصلاح خصوصیات سطحی نانولوله ها این مشکل را برطرف می کند (۱۹).

محققین توانایی نانولوله های کربنی در حذف فلزات سنگین نظیر سرب، نیکل، کرم، کادمیوم و آرسنیک از محیط های آبی را مورد بررسی قرار دادند. ززولی و همکاران توانایی نانو لوله های کربنی تک جداره و چند جداره اصلاح شده با ال - سیستین در حذف کادمیوم از محیط آبی را مورد بررسی قرار دادند (۲۱). هدف از این

تحقیق، امکان‌سنجی راندمان نانو لوله‌های کربنی تک جداره اصلاح شده با ال-سیستن در حذف جیوه از محیط آبی می‌باشد.

مواد و روش‌ها

نانولوله‌های کربنی تک جداره در این تحقیق از شرکت آلوریچ (Alorich) سوئیس خریداری گردید. از محلول استاندارد ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر جیوه ساخت شرکت مرک آلمان جهت تهیه محلول‌های استاندارد ۱۰۰ و ۱۰ میلی گرم بر لیتر جیوه استفاده شد. سپس با استفاده از رابطه $C_1V_1 = C_2V_2$ محلول‌های جیوه با غلظت‌های ۰/۱، ۵/۰۵ و ۱۰ میلی گرم بر لیتر تهیه گردید. سنجش غلظت جیوه در نمونه‌های استاندارد و مجهول مطابق با روش‌های استاندارد آب و فاضلاب با استفاده از دستگاه جذب اتمی و رسم منحنی کالیبراسیون در طول موج ۲۵۳ نانومتر انجام شد.

جهت انجام آزمایش از ارلن‌های ۲۵۰ میلی‌لیتری به عنوان راکتور ناپیوسته استفاده شد. در این مطالعه تأثیر متغیرهای غلظت اولیه جیوه (۰/۱، ۵/۰۵، ۱۰ میلی گرم بر لیتر)، pH (۴، ۷/۵، ۱۱)، زمان واکنش (۱۰، ۶۵، ۱۲۰ دقیقه) و جرم جاذب (۰/۱، ۰/۰۵۵، ۰/۱ گرم) در راندمان حذف جیوه توسط نانو لوله‌های کربنی تک جداره بررسی گردید.

جهت اختلاط و تماس مناسب جاذب و جیوه از شیکر اربیتالی با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه استفاده گردید. تنظیم pH با استفاده از اسید سولفوریک و سود ۱ نرمال صورت گرفت. جهت جدا کردن جاذب از نمونه‌های تصفیه شده از سانتریفوژ، پمپ خلاء، قیف بوختر و نانوفیلتر استفاده شد (۲۳). غلظت جیوه توسط دستگاه جذب اتمی WFX-210 مدل RAYLEIGH با روش تکنیک تولید هیدرید جیوه قرائت گردید.

آماده سازی جاذب

نانولوله‌های کربنی تهیه شده از نظر ویژگی ظاهری

با بسته و برگ آنالیز مربوطه مطابقت داده شد. برای اصلاح نانولوله‌های کربنی از روش Liu و همکاران استفاده شد (۲۳). به منظور افزایش جذب انتخابی نانولوله‌های کربنی در محیط آبی نسبت به یون جیوه از روش اتصال گروه عاملی استفاده شد. بدین منظور پس از توزین ۵ گرم نانولوله کربنی، آن را در ۵۰ میلی لیتر محلول به نسبت ۳ به ۱ از اسید سولفوریک به اسید نیتریک دیسپرس کرده و با سونیک کردن در مدت یک ساعت به حالت تعلیق درآورده شد. سپس ظرف حاصل در دمای ۵۰ درجه در داخل حمام آب گرم قرار داده شد به طوری که نانولوله‌ها ضمن اختلاط با یک هم‌زن مغناطیس به مدت ۸ ساعت در محیط اکسیداسیون قرار گیرند.

نانو لوله‌های حاصل با استفاده از سانتریفوژ ۱۲۰۰۰ دور از محیط جداسازی شدند و سه مرتبه با حجم ۱۰ میلی‌لیتر از آب دیونیزه شست و شو شدند. آب باقی‌مانده در مرحله آخر با وکیوم درایر خارج گردید. سپس در محلولی از تیونیل کلراید قرار گرفت. دمای محیط در طول تماس ۶۰ درجه و زمان تعادل ۲۴ ساعته با سرعت هم‌زدن ۲۰ دور در دقیقه برای آن در نظر گرفته شد. سپس برای جداسازی نانولوله‌ها از محلول تیونیل کلراید از یک مرحله دیگر سانتریفوژ استفاده شد و نانولوله‌ها برای اجرای مرحله اتصال سیستین آماده شدند. بدین منظور ابتدا محلولی از تری‌اتیل آمین در دی‌متیل فرم آمید آماده گردید و محلول از ملح متیل استر سیستین 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 ساعته در دمای ۵۵ درجه، نانولوله‌ها جداسازی و طی سه مرحله شست و شو با آب دیونیزه، دی‌متیل فرم آمید و دوباره آب دیونیزه شدند. نانو لوله‌های اصلاح شده قبل از استفاده در داخل آون در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت قرار داده شد (۲۴).

طراحی آزمایش

بهینه سازی حذف جیوه با استفاده از روش پاسخ سطحی^۱ با به کارگیری مدل باکس-بنکن انجام شد. چهار متغیر مستقل زمان تماس، غلظت جیوه، جرم جاذب و pH در سه سطح (۱-، ۰، ۱+) مورد آزمایش قرار گرفت. در جدول شماره ۱ متغیرها و سطوح مربوطه آورده شده است. تعیین دامنه متغیرها با آزمایشات مقدماتی و بررسی متون انجام گرفت. تعداد نمونه های آزمایش از طریق فرمول تعیین گردید.

جدول شماره ۱: چهار متغیر انتخابی در سه سطح

	متغیرهای مستقل	سطوح	
		زیاد	متوسط کم
F1	pH	۱۱	۷/۵
F2	غلظت جیوه (میلی گرم در لیتر)	۱۰	۵/۰۵
F3	زمان تماس (دقیقه)	۱۲۰	۶۵
F4	جرم جاذب (گرم)	۰/۱	۰/۰۵۵

تعداد آزمایشات مورد نیاز برای مدل از رابطه $N=2K(K-1)+C$ تعیین گردید که به ترتیب N تعداد نمونه (آزمایشات)، K تعداد فاکتورها (متغیرها) و C₀ تعداد نقطه مرکزی می باشند. آزمایشات تعیین شده به همراه راندمان حذف در جدول شماره ۲ آورده شده است. یک مدل برهم کنش تقاطعی^۲ برای ارزیابی داده های آزمایش مورد استفاده قرار گرفت جهت جلوگیری از خطای سیستمیک^۳ آزمایشات به صورت تصادفی انجام شد (۲۵). ضرایب مدل برهم کنش تقاطعی تفسیرکننده میزان حذف جیوه (پاسخ) به عنوان عملکرد فاکتورهای مستقل می باشد. ضرایب با استفاده از آزمون آنالیز واریانس (ANOVA) آنالیز گردید که مقدار $p < 0/05$ به عنوان سطح معنی داری تعیین شد. قابلیت مدل نهایی به وسیله آنالیز Numerical و Raphica با استفاده از نرم افزار Minitab16 مورد بررسی قرار گرفت.

جدول شماره ۲: نتایج ماتریکس طراحی آزمایش های انجام شده مطابق طرح باکس-بنکن برای حذف جیوه توسط نانولوله های کربنی تک جداره

شماره آزمایش	زمان (دقیقه)	pH	غلظت جیوه (میلی گرم در لیتر)	جرم جاذب (گرم)	درصد حذف	Qe (میلی گرم بر گرم)
۱	۱۰	۴	۵/۰۵	۰/۰۵۵	۳۵	۳/۲۱
۲	۶۵	۱۱	۰/۱	۰/۰۵۵	۸۰	۰/۱۴۵
۳	۱۰	۷/۵	۱۰	۰/۰۵۵	۲۷	۴/۹۰
۴	۱۰	۱۱	۵/۰۵	۰/۰۵۵	۷۵	۶/۸۹
۵	۶۵	۱۱	۵/۰۵	۰/۰۱	۷۲	۳۶/۴
۶	۶۵	۴	۰/۱	۰/۰۵۵	۳۹	۰/۰۷
۷	۱۲۰	۷/۵	۵/۰۵	۰/۰۱	۵۵	۲۷/۸
۸	۶۵	۱۱	۵/۰۵	۰/۱	۸۹	۴/۵
۹	۱۲۰	۴	۵/۰۵	۰/۰۵۵	۷۵	۶/۸۹
۱۰	۱۲۰	۷/۵	۰/۱	۰/۰۵۵	۶۷	۰/۱۲
۱۱	۱۰	۷/۵	۵/۰۵	۰/۰۱	۲۵	۱۲/۷
۱۲	۱۲۰	۷/۵	۵/۰۵	۰/۱	۶۹	۳/۴۹
۱۳	۶۵	۷/۵	۵/۰۵	۰/۰۵۵	۵۱	۴/۶۹
۱۴	۶۵	۴	۵/۰۵	۰/۰۱	۲۳	۱۱/۷
۱۵	۶۵	۴	۵/۰۵	۰/۱	۵۰	۲/۵۳
۱۶	۶۵	۷/۵	۱۰	۰/۰۱	۲۲	۲۲
۱۷	۶۵	۷/۵	۰/۱	۰/۰۱	۶۰	۰/۶۰
۱۸	۶۵	۷/۵	۱۰	۰/۱	۴۲	۴/۲۰
۱۹	۶۵	۱۱	۱۰	۰/۰۵۵	۶۵	۱۱/۸۱
۲۰	۱۰	۷/۵	۵/۰۵	۰/۱	۴۵	۲/۲۸
۲۱	۶۵	۷/۵	۰/۱	۰/۰۵۵	۸۱	۰/۰۸۱
۲۲	۱۰	۷/۵	۰/۱	۰/۰۵۵	۴۵	۰/۰۸۱
۲۳	۱۲۰	۷/۵	۱۰	۰/۰۵۵	۵۷	۱۰/۳۶
۲۴	۶۵	۴	۱۰	۰/۰۵۵	۳۲	۵/۸۱
۲۵	۶۵	۷/۵	۵/۰۵	۰/۰۵۵	۵۱	۴/۶۹
۲۶	۱۲۰	۱۱	۵/۰۵	۰/۰۵۵	۹۵	۸/۷۲
۲۷	۶۵	۷/۵	۵/۰۵	۰/۰۵۵	۵۰	۴/۶۰

1. Estimated Regression Coefficients

2. Full Quadratic Model
3. Systematic Bias

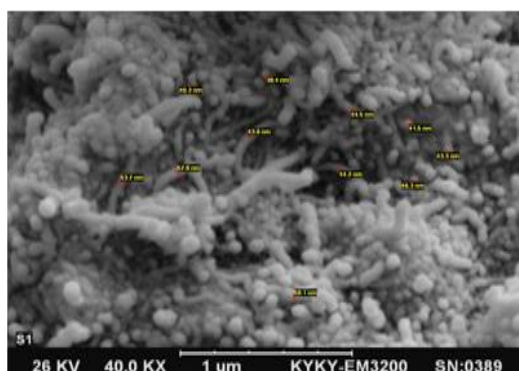
یافته ها

خصوصیات نانولوله ها

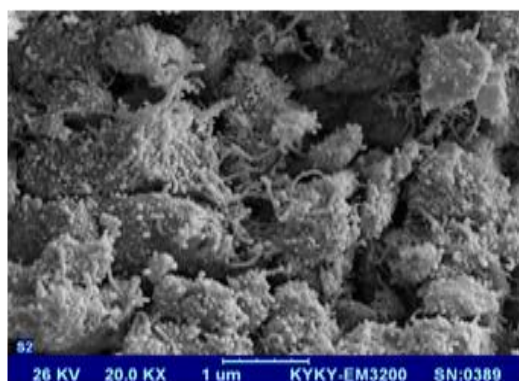
نانو لوله های کربنی استفاده شده در این تحقیق به رنگ سیاه، با درصد خلوص بالاتر از ۹۰ درصد می باشد که براساس مشخصات اعلام شده توسط شرکت سازنده قطر خارجی نانولوله ها ۱-۲ نانومتر و طول آن ۰/۵-۲ میکرومتر می باشد. برای اثبات نانولوله بودن جاذب، قبل و بعد از آماده سازی تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) با EM-3200 مونتاز کارخانه KYKY چین گرفته شد. تصاویر مربوطه در تصاویر شماره ۱ و ۲ آورده شده است. تصاویر مربوط به SEM با بزرگ نمایی ۴۰۰۰۰ و مقدار ولتاژ ۲۶۰۰۰ ولت که حداکثر این ولتاژ ۳۰ کیلو ولت است، گرفته شد. در میکروسکوپ الکترونی، الکترون به سطح نمونه تأیید می شود، سپس منعکس می گردد و توسط دتکتورها جمع آوری و تبدیل به فوتون می گردد تا تصویر مرئی ایجاد شود. این نوع میکروسکوپ فقط از ساختار سطحی نمونه تصویر می دهد. بر اساس تعریف نانو (ساختار اتمی کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر)، تصاویر مربوط نانو بودن مواد را تأیید می نماید.

هم چنین به منظور اثبات و تعیین گروه های عاملی جاذب، قبل و بعد از آماده سازی طیف اسپکتروفتومتری مادون قرمز (FTIR) با دستگاه FT-IR Spectrometer مارک Perkin Elemer گرفته شد. تصاویر مربوطه در نمودارهای شماره ۱ و ۲ آورده شده است. در این نمودارها، محور عمودی میزان عبور نور (برحسب درصد) و محور افقی عدد موج (cm^{-1}) است. همان طور که مشاهده می شود ناحیه اول نمودار پیوندهای فلز با ترکیبات آلی می باشند که از دیدگاه معدنی اهمیت داشته اند و در بحث قرار نمی گیرند. پیوند C-O در ناحیه ۱۱۷۸ مربوط به اتصال سیستمین و تشکیل عامل آمیدی نوع دوم می باشد. در ناحیه ۱۶۳۷ پیوند C=O کربونیل عامل آمیدی ظاهر شده است. در ناحیه ۲۰۰۰ پیوندهای S-H هستند که به دلیل این که پیوندهای ضعیفی می باشند، نشان داده نمی شوند. در ناحیه ۳۰۰۰ تا ۳۲۰۰ کشش نامتقارن

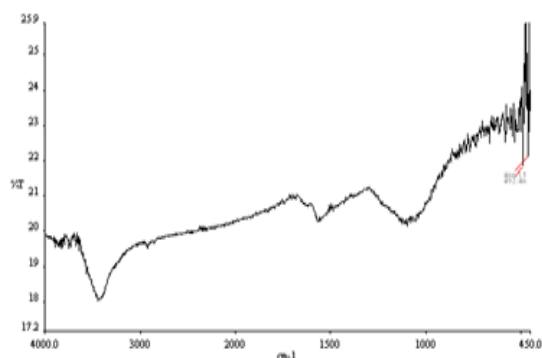
C-H دیده می شوند. گروه کششی هیدروکسیل O-H در ناحیه ۳۴۳۵ هستند که پیوند N-H را هم پوشانی کرده است و دلیل بر تأیید حضور عامل کربونیل در سطح CNT می باشد. پهن شدن پیک از ناحیه ۲۵۰۰ به بعد نشان دهنده حضور گروه های عامل می باشد. در نانو لوله های تک جداره اولیه تنها پیک دیده شده مربوط به پیوند N-H می باشد و دیگر پیک ها دیده نمی شود.



تصویر شماره ۱: تصویر SEM از نانولوله کربنی تک جداره اولیه



تصویر شماره ۲: تصویر SEM از نانولوله کربنی تک جداره اصلاح شده



نمودار شماره ۱: تصویر FTIR از نانولوله کربنی تک جداره اولیه

معکوس به کار گرفته شد و واژه های غیر معنی دار به لحاظ آماری ($p > 0/05$) از مدل مکعبی حذف گردید و مدل نهایی مطابق معادله ۱ از جدول شماره ۴ به دست آمد. اختلاف مقادیر زمانی معنی دار است که ۵ درصد سطوح معنی دار باشد^۱.

معادله شماره ۱: راندمان حذف جیوه با نانولوله

کرنی تک جداره توسط متغیرهای معنی دار

$$Y = a_0 + a_1 \times (\text{pH}) + a_2 \times (\text{T}^2) + a_3 \times (\text{C}^3) + a_4 \times (\text{M}^4) + a_5 \times (\text{pH})^2$$

$$Y = 50.6667 + 18.50 \times (\text{pH}) + 13.8333 \times (\text{T}) - 10.5833 \times (\text{C}) + 9.9167 \times (\text{M}) + 10.7083 \times (\text{pH})^2$$

تأیید مدل پاسخ سطحی

ترسیم توزیعی داده‌های آزمایش در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل در تصویر شماره ۳ آورده شده است که نشان دهنده قابل قبول بودن مدل می‌باشد.

تحلیل، نمودار باقی، مانده‌ها برای مناسبت مدل:

در تحلیل آزمایش و استفاده از مدل های خطی تمام کارها با داشتن فرض های زیر انجام می شود:

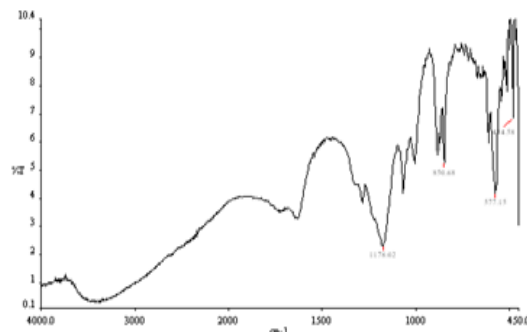
۱- باقی مانده‌ها دارای توزیع نرمال با میانگین صفر باشند.

۲- باقی مانده‌ها دارای واریانس ثابت σ^2 باشند.

۳- باقی مانده‌ها مستقل باشند.

در صورت درستی این سه فرض است که مدل انتخاب شده معتبر می باشد و در غیر این صورت باید:

۱- تصویر شماره ۳: نمودارهای سمت چپ، بالا و پایین، جهت بررسی نرمال بودن باقی مانده‌ها می‌باشند.



نمودار شماره ۲: تصویر FTIR از نانولوله کربنی تک جداره اصلاح شده

راندمان حذف جیوه با نانولوله کربنی، تک جداره

آزمایشات تحت شرایط تعیین شده توسط مدل باکس بنکن به روش استاندارد انجام و غلظت جیوه تعیین شد. نتایج آزمایشات در جدول شماره ۲ آورده شده است.

پاسخ سیستم آزمایشی بر اساس معادله شماره (۱) انجام گرفت. مدل مکعبی برای توصیف پاسخ آزمایش مطابق معادله (۱) تنظیم گردید.

بر اساس آزمون آنالیز واریانس داده‌های آزمایش که در جدول شماره ۳ به آن اشاره شده است، مدل به لحاظ آماری برای نانولوله کربنی با شرایط خطی رابطه معنی‌داری دارد. آنالیز رگرسیون چند وجهی جهت تخمین ضرایب رگرسیون بر روی داده‌های آزمایش انجام شد.

ضرایب محاسبه شده برای مدل با p-values مربوطه در جدول شماره ۴ آورده شده است. یک روش حذف

جدول شماره ۳: نتایج آنالیز واریانس داده های مورد آزمایش در سطوح مختلف برای نانولوله کربنی تک جداره

منبع	DF (درجه آزادی)	Seq SS (مجموعه مربعات ترتیبی)	Adj SS (مجموعه مربعات تعدیل یافته)	Adj MS	T	P
رگرسیون	۱۴	۱۰۰۹۲/۹	۱۰۰۹۲/۹	۷۲۰/۹۲	۹/۰۸	<۰/۰۰۱
خطی	۴	۸۹۲۷/۵	۸۹۲۷/۵	۲۲۳۱/۸۸	۲۸/۱۱	<۰/۰۰۱
مجدور (مربع)	۴	۹۹۹/۱	۹۹۹/۱	۲۴۹/۷۸	۳/۱۵	۰/۰۵۵
برهم کش	۶	۱۶۶/۳	۱۶۶/۳	۲۷/۷۱	۰/۳۵	۰/۸۹۷
خطای باقیمانده	۱۲	۹۵۲/۸	۹۵۲/۸	۷۹/۴۰	-	-
عدم برازش	۱۰	۹۵۲/۱	۹۵۲/۱	۹۵/۲۱	۲۸۵/۶۳	۰/۰۰۳
خطای خالص	۲	۰/۷	۰/۷	۰/۳۳	-	-
کل	۲۶	۱۱۰۴۵/۶				

1. Note: Shaded d values are statistically significant at 5% level of significance

2. Contact Time

3. Mercury Concentration

4. SWCNT emont

جدول شماره ۴: ضرایب رگرسیون مدل پاسخ سطحی برای درصد حذف جیوه توسط نانولوله کربنی تک جداره

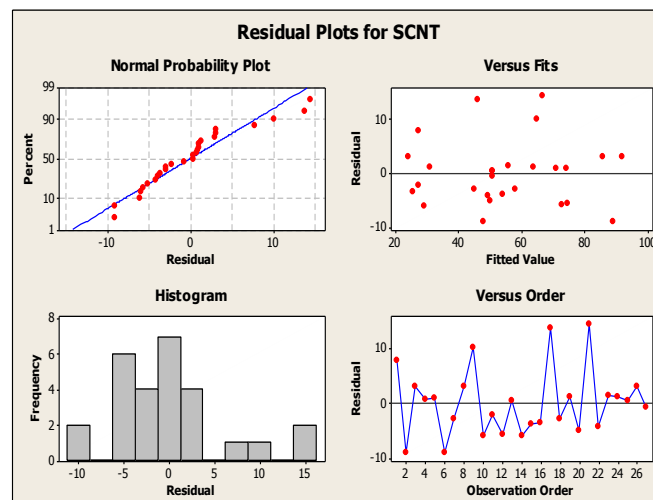
واژه	ضریب	ضریب تخمین	خطای استاندارد	T	سطح معنی داری
ضریب ثابت	A ₀	۵۰/۶۶۶۷	۵/۱۴۴	۹/۸۴۹	<۰/۰۰۱
pH	A ₁	۱۸/۵۰۰	۲/۵۷۲	۷/۱۹۲	<۰/۰۰۱
T	A ₂	۱۳/۸۳۳	۲/۵۷۲	۵/۳۷۸	<۰/۰۰۱
C	A ₃	-۱۰/۵۸۳۳	۲/۵۷۲	-۴/۱۱۴	<۰/۰۰۱
M	A ₄	۹/۹۱۶۷	۲/۵۷۲	۳/۸۵۵	۰/۰۰۲
pHpH*	A ₅	۱۰/۷۰۸۳	۳/۸۵۸	۲/۷۷۵	۰/۰۱۷
S=۸۹۱۰۴۳ R-S=۰/۹۱۳۷ R-Sq(adj)=۰/۸۱۳۱					

۳- تصویر شماره ۳: نمودار سمت راست و پایین، پراکنش باقی مانده‌ها نسبت به ترتیب زمان جمع‌آوری داده‌ها، برای بررسی استقلال بین باقی مانده‌ها است. در صورت عدم مشاهده هر گونه روندی مانند سینوسی بودن در این نمودار، فرض مستقل بودن باقی مانده‌ها پذیرفته می‌شود. در نمودار بالا روند خاصی که بتوان با آن فرض استقلال باقی مانده‌ها را رد کرد مشاهده نمی‌شود. بنابراین با توجه به تحلیل نمودارهای فوق و مورد قبول واقع شدن فرض‌های موردنظر، مدل انتخاب شده برای تحلیل داده‌ها مناسب می‌باشد.

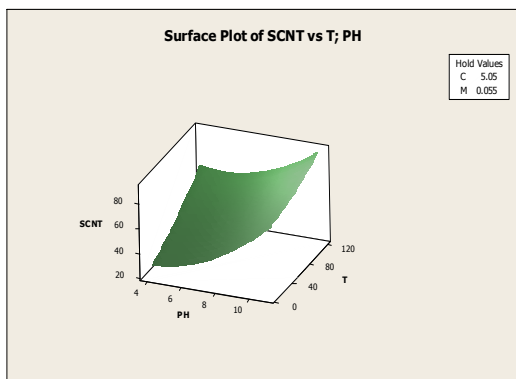
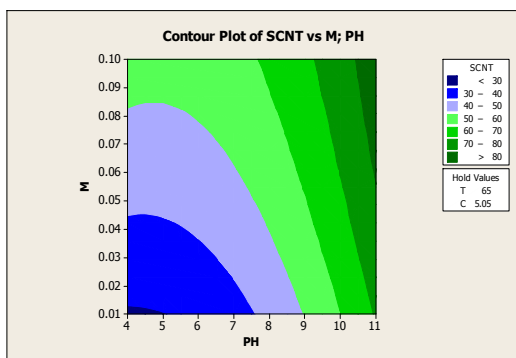
با توجه به تصاویر شماره ۴، ۵، ۶ در حذف جیوه توسط نانولوله کربنی و با توجه به معادله شماره ۱ مشخص گردید که افزایش زمان تماس، pH و میزان جاذب، اثر مثبت بر روی حذف داشته و راندمان حذف افزایش می‌یابد. تصویر شماره ۴ نشان دهنده افزایش راندمان حذف جیوه در مقابل افزایش زمان تماس و میزان جرم جاذب، می‌باشد. بر اساس تصویر شماره ۵ پیدا است با افزایش pH و میزان جاذب درصد حذف جیوه بیش‌تر می‌گردد. هم‌چنین تصویر شماره ۶ نشان می‌دهد با افزایش زمان تماس و pH، راندمان حذف افزایش می‌یابد.

در نمودار بالا P-P خط وسط نیم‌ساز ربع اول مقادیر مورد انتظار توزیع نرمال است و نقاط قرمز باقی مانده‌ها در صورتی که به خط نزدیک باشند بیان‌کننده نرمال بودن باقی مانده‌ها می‌باشند. در نمودار بالا انحرافی در نرمال بودن باقی مانده‌ها دیده نمی‌شود. نمودار پایین که هیستوگرام باقی مانده‌ها می‌باشد نیز همین را بیان می‌کند.

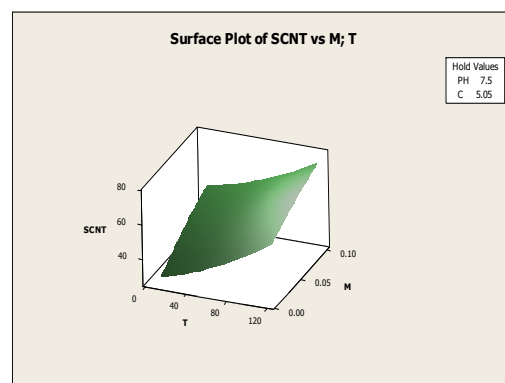
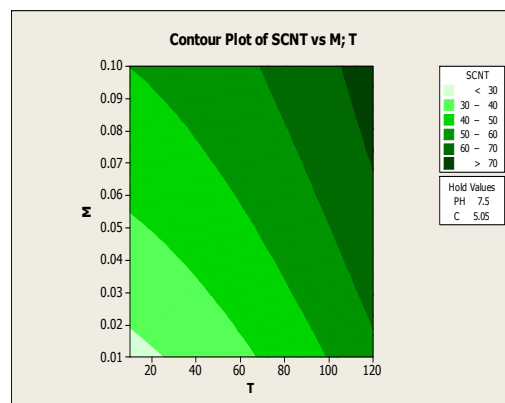
۲- تصویر شماره ۳: نمودار سمت راست و بالا، پراکنش باقی مانده‌ها نسبت به مقادیر برازش داده شده جهت بررسی فرض ثابت بودن واریانس باقی مانده‌ها می‌باشد. در صورتی که در این نمودار روند خاصی دیده نشود، فرض ثابت بودن واریانس هم پذیرفته می‌شود. در نمودار بالا روند خاصی که بیان‌کننده زیاد شدن و یا کم شدن واریانس باشد دیده نمی‌شود، پس فرض ثابت بودن واریانس نیز پذیرفته می‌شود.



تصویر شماره ۳: ترسیم توزیعی داده‌های آزمایش در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده برای نانولوله‌های کربنی تک جداره



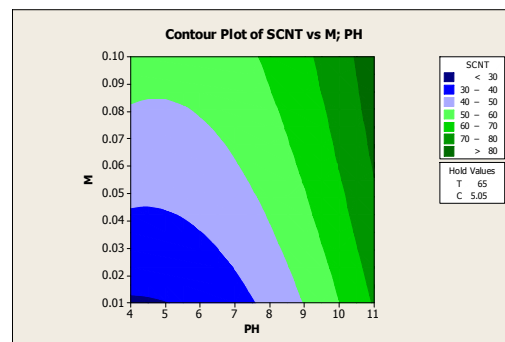
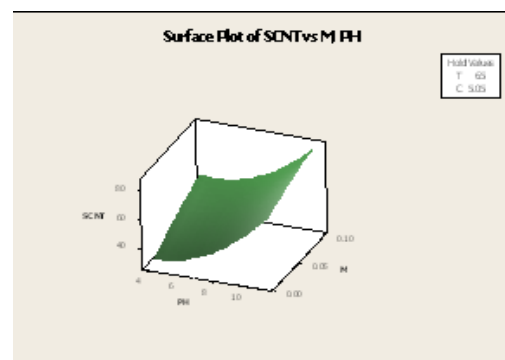
تصویر شماره ۶: ترسیم توزیعی داده های آزمایش در مقابل مقادیر پیش بینی شده (اثر متقابل زمان تماس و pH بر درصد حذف جیوه توسط نانولوله های کربنی تک جداره عامل دار شده)



تصویر شماره ۴: ترسیم توزیعی داده های آزمایش در مقابل مقادیر پیش بینی شده (اثر متقابل زمان تماس و جرم جاذب بر درصد حذف جیوه توسط نانولوله های کربنی تک جداره عامل دار شده)

بحث

در این مطالعه تأثیر متغیرهای غلظت اولیه جیوه، زمان واکنش و جرم جاذب در راندمان حذف جیوه توسط نانولوله های کربنی تک جداره بررسی گردید. نتایج آزمایشات نشان داد که راندمان حذف جیوه توسط نانولوله کربنی با افزایش pH و زمان تماس افزایش می یابد. هر چه pH به سمت قلیایی پیش می رود، ظرفیت جذب نانولوله کربنی نیز افزایش می یابد. از محدوده pH برابر ۴ تا ۱۱، همراه با افزایش زمان تماس، میزان جذب جیوه به ازای واحد جرم نانولوله کربنی تک جداره از ۳/۲۱ به ۸/۷۲ میلی گرم بر گرم و راندمان حذف از ۳۵ درصد به ۹۵ درصد افزایش می یابد. بیشترین راندمان حذف در pH=۱۱ با غلظت ۵/۰۵ میلی گرم در لیتر جیوه، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه و مقدار جاذب ۰/۰۵۵ گرم معادل ۹۵ درصد و بیشترین ظرفیت جذب نانولوله کربنی تک جداره برابر ۳۶/۴ میلی گرم



تصویر شماره ۵: ترسیم توزیعی داده های آزمایش در مقابل مقادیر پیش بینی شده (اثر متقابل جرم جاذب و pH بر درصد حذف جیوه توسط نانولوله های کربنی تک جداره عامل دار شده)

بر گرم بوده است. از آنجایی که در این مطالعه آزمایشات انجام شده بر اساس آزمایشات طراحی شده توسط نرم افزار بوده و همه آزمایشات در تمام متغیرها انجام نشده است، در زمان ماند ۱۲۰ دقیقه با $pH=4$ نیز راندمان نسبتاً بالایی (۷۵ درصد) توسط جاذب داشتیم، یعنی در pH پایین نیز راندمان حذف بالا است.

Lu و همکاران در بررسی حذف فلز روی و نیکل توسط نانولوله کربنی تک جداره اصلاح شده با هیپوکلرید سدیم نشان دادند که با افزایش pH از ۱ تا ۸، میزان جذب روی افزایش یافت و در محدوده pH برابر ۸ تا ۱۱ تقریباً ثابت ماند (۲۶،۲۵). نتایج مطالعه حاضر با تحقیق چانگ مطابقت دارد.

در مطالعه Vukovic و همکاران گزارش شده است که بهترین میزان جذب برای نانولوله‌های کربنی اصلاح شده با اتیلن دی آمین برابر ۹ و حداکثر میزان جذب برای نانولوله‌های کربنی چند جداره اکسید شده در pH برابر ۶ تا ۱۰ بوده است (۲۷). نتایج این تحقیق که با افزایش pH راندمان جذب نیز افزایش پیدا کرده است، مطالعه حاضر را تأیید می‌کند.

با افزایش زمان تماس از ۱۰ دقیقه به ۱۲۰ دقیقه، جذب جیوه به ازای واحد جرم نانولوله کربنی تک جداره از ۱۲/۷ به ۲۷/۸ میلی گرم بر گرم و راندمان حذف از ۲۵ درصد به ۵۵ درصد افزایش می‌یابد و در شرایطی که مقدار نانولوله کربنی افزایش می‌یابد، جذب جیوه به ازای واحد جرم نانولوله کربنی تک جداره از ۲/۲۸ به ۳/۴۹ میلی گرم بر گرم و راندمان حذف از ۴۵ درصد به ۶۹ درصد افزایش می‌یابد. نتایج مطالعه Lu و همکاران نشان داد که برای تمام آزمایش‌ها، میزان جذب یون نیکل همراه با افزایش زمان تماس به سرعت افزایش می‌یابد و سپس به آرامی به حالت تعادل می‌رسد. جذب نیکل برای غلظت‌های ۱۰ و ۶۰ میلی گرم بر دسی متر مکعب به ترتیب در زمان تماس ۱۰ و ۱۲۰ دقیقه به تعادل رسید (۲۶). نتایج مطالعه که با افزایش غلظت جاذب زمان بیش‌تری برای به تعادل

رسیدن میزان جذب و افزایش راندمان جذب لازم است با مطالعه حاضر مطابقت دارد.

ززولی در حذف بیس فیل A توسط کربن فعال و پوسته تخم مرغ نشان داد که با افزایش زمان تماس، راندمان حذف افزایش می‌یابد و در زمان ۱۲۰ دقیقه بیش‌ترین حذف حاصل گشت (۲۸). نتایج مطالعه حاضر با تحقیق ززولی و همکاران مطابقت دارد. با افزایش مقدار نانولوله کربنی در محلول، راندمان حذف جیوه افزایش یافته است. با افزایش مقدار نانولوله کربنی از ۰/۱ به ۰/۱ گرم در زمان تماس ۶۵ دقیقه، $pH=7/5$ و غلظت ۵/۰۵ میلی‌گرم در لیتر جیوه راندمان حذف از ۲۵ به ۴۵ درصد افزایش یافت، که این امر می‌تواند به دلیل وجود مکان‌های جذب بیش‌تر باشد. ززولی و همکاران در بررسی حذف کادمیوم با نانولوله کربنی تک جداره با عامل ال-سیستئین نشان دادند که با افزایش جرم جاذب تا یک مقدار مشخص جذب افزایش می‌یابد و بعد از آن جذب بیش‌تری اتفاق نمی‌افتد و جذب به حالت تعادل می‌رسد (۲۲).

در مطالعه Kosa و همکاران نیز مشخص گردید که با افزایش جرم جاذب از ۰/۰۵ تا ۰/۲۵ گرم، راندمان حذف کادمیوم از صفر به ۳۹ درصد، راندمان حذف فلز روی از ۶/۵۸ به ۹۷/۶۸، راندمان حذف فلز سرب از ۱۹/۲۳ به ۹۷/۳۴ و راندمان حذف مس از ۹۹/۸۳ به ۹۹/۹۴ درصد افزایش یافت (۲۹). در مطالعه حاضر نیز با افزایش مقدار نانولوله کربنی راندمان حذف افزایش یافت که با نتایج تحقیقات همکاران مطابقت دارد.

نتایج تأثیر غلظت اولیه جیوه بر میزان جذب آن توسط نانولوله کربنی تک جداره نشان داد که افزایش غلظت اولیه جیوه با فرض ثابت بودن سایر متغیرها، تأثیر معکوس بر راندمان حذف داشته است. با افزایش غلظت اولیه جیوه در محلول، میزان جیوه جذب شده به ازای جرم نانولوله کربنی افزایش و راندمان حذف کاهش یافت. با افزایش غلظت اولیه جیوه از ۰/۱ به ۱۰ میلی گرم در لیتر در زمان تماس ۱۰ دقیقه، $pH=7/5$

می‌باید. نانولوله کربنی تک جداره اصلاح شده به علت داشتن سطح تماس بالا و نفوذ پذیری بالا، یک جاذب خوب برای حذف جیوه می‌باشد که با افزایش زمان تماس، pH و میزان جاذب راندمان حذف افزایش می‌یابد.

سپاسگزاری

هزینه این تحقیق از گرنت تحقیقاتی اعطای بنیاد ملی نخبگان به دکتر محمدعلی ززولی تأمین شده است. بدین وسیله از بنیاد ملی نخبگان به خاطر اعطای گرنت تحقیقاتی و کارکنان بخش نانوتکنولوژی مرکز تحقیقات آزمایشگاهی غذا و دارو وزارت بهداشت به خاطر اصلاح نانولوله‌ها صمیمانه تشکر و قدردانی می‌گردد. لازم به ذکر است این مقاله بخشی از پایان‌نامه دوره کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط خانم هاجر طبری‌نیا می‌باشد.

و مقدار جاذب ۰/۰۵۵ گرم راندمان حذف از ۴۵ به ۲۷ درصد کاهش و در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، pH=۷/۵ و مقدار جاذب ۰/۰۵۵ گرم راندمان حذف از ۶۷ به ۵۷ درصد کاهش یافت.

Hu و همکاران در بررسی حذف کرم با استفاده از نانولوله کربنی از محلول‌های آبی نشان دادند که درصد حذف کرم با افزایش غلظت اولیه آن در محلول کاهش می‌یابد (۳۰).

نتایج تحقیق با مطالعه حاضر مطابقت دارد. همچنین ززولی و ویسی در حذف بیس فل A توسط کربن فعال و پوسته تخم مرغ نشان دادند که مدل پاسخ سطحی برای تحقیق مناسب بوده است (۲۵). در مطالعه حاضر نیز مشخص گردید که مدل پاسخ سطحی برای این آزمایش مناسب می‌باشد و با تحقیق ززولی و ویسی مطابقت دارد. افزایش زمان تماس، pH و میزان جاذب اثر مثبت بر روی حذف داشته و راندمان حذف افزایش

References

1. Boparai HK, Joseph M, O'Carroll DM. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nanozerovalent iron particles. J Hazard Mater 2010; doi: 10.1016/j.hazmat.2010.11.029.
2. Wang K, Xing B. Mutual effects of cadmium and phosphate on their adsorption and desorption by goethite. Environmental Pollution 2004; 127(1): 13-20.
3. 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): 300-306.
4. Girginova PI, Daniel-da-silvia AL, Lopes CB, Figueira P, Otero M, Amaral VS, et al. Silica coated magnetite particles for magnetic, Removal of Hg⁺² from water. Journal of Colloid and Interface Science 2010; 345(2): 234-240.
5. Li P, Feng XB, Qiu GL, Shang LH, Li ZG. Mercury pollution in Asia: A review of the contaminated sites. Journal of Hazardous Materials 2009; 168(2-3): 591-601.
6. Zhu J, Deng B, Yang J, Gang D. Modifying activated carbon with hybrid ligands for enhancing aqueous mercury removal. Carbon 2009; 47(8): 2014-2025.
7. Chen X, Feng X, Liu J, Fryxell GE, Gong M. Mercury separation and immobilization using self assembled monolayers on mesoporous supports. SAMMS, Sep Sci Technol 1999; 34(6-7): 1121-1132.
8. Bailey SE, Olin TJ, Bricka RM, Adrian DD. A review of potentially low-cost sorbents. Water Research 1999; 33(11): 2469-2479.
9. Gibicar D, Horvat M, Logar M, Fajon V,

- Falnoga I, Ferrara R. Human exposure to mercury in the vicinity of chlor-alkali plant. *Environment Research* 2009; 109(1): 355-367.
10. Stephen Inbaraj B, Sulochana N. Mercury adsorption on a carbon sorbent derived from fruit shell of terminalia catappa. *Journal of Hazardous Material* 2006; 133(1-3): 283-290.
 11. Herrero R, Lodeiro P, Castro CR, Vilarin T, Vicente MESD. Removal of organic mercury from aqueous solutions biomass of the marine macroalga *Cystoseira baccata*. *Water Research* 2005; 39(14): 3199-3210.
 12. Ekinici E, Budinova T, Yardim F, Petrov N, Razvigorova M, Minkova V. Removal of mercury ion from aqueous solutions by activated carbons obtained from biomass and coals. *Fuel Processing Technology* 2002; 77-78(1): 437-443.
 13. Krishnan KA, Anirudhan TS. Removal of mercury (II) from aqueous solutions and chlor-alkali industry effluent by steam activated and sulphurised activated carbons prepared from bagasse: kinetics and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Material* 2002; 92(2): 161-183.
 14. Chiarle S, Ratto M, Rovatti M. Mercury removal from water by ion exchange resins adsorption. *Water Res* 2000; 34(11): 2971-2978.
 15. Jeon C, Holl WH. Chemical modification of chitosan and equilibrium study for mercury ion removal. *Chemical modification of chitosan and equilibrium study for mercury ion removal. Water Research* 2003; 37(9): 4770-4780.
 16. Yardim F, Budinova T, Ekinici E, Petrov N, Razvigorova M, Minkova V. Removal of mercury (II) from aqueous solutions by activated carbons obtained from furfural. *Chemosphere* 2003; 52(5): 835-841.
 17. Skodras G, Diamantopoulou I, Zabaniotou A, Stavropoulos G, Sakellariopoulos GP. Enhanced mercury adsorption in activated carbons obtained from biomass materials and waste tires. *Fuel Processing Technology* 2007; 88(8): 749-758.
 18. Tuzen M, Saygi K, Soylak M. Solid phase extraction of heavy metal ions in environmental samples on multiwalled carbon nano tubes. *Journal of Hazardous Materials* 2008; 152(2008): 632-639.
 19. Ren X, Chen C, Nagatsu M, Wang X. Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review. *Chemical Engineering Journal* 2010; 170(2-3): 395-410.
 20. Shamspur T, Mostafavi A. Application of modified multiwalled carbon nanotubes as a sorbent for simultaneous separation and preconcentration trace amounts of Au (III) and Mn (II). *Journal of Hazardous Materials* 2009; 168(2009): 1548-1553.
 21. Tofighy MA, Mohammadi T. Permanent hard water softening using carbon nanotube. *Desalination* 2011; 268(1-3): 208-213.
 22. Zazouli MA, Yousefi Z, Taghavi M, Akbari B, Yazdani J. Cadmium removal from aqueous solutions using L-Cysteine functionalized Single-walled Carbon Nanotubes. *J Mazand Univ Med Sci* 2013; 23(98): 37-47 (Persian).
 23. Yan-hui L, Ze-chao D, Zhao-kun L. Removal of heavy metal from aqueous solutions by carbon nanotubes: adsorption equilibrium and kinetic. *Journal of Environmental Sciences* 2004; 16(2): 208-211.
 24. Liu Y, Li Y, Yan XP. Preparation, Characterization and application of L-Cysteine functionalized Multi-walled Carbon Nanotubes as a selective sorbent for

- separation and preconcentration of Heavy Metals. *Advanced Functional Materials* 2008; 18(10): 1536-1543.
25. Lu C, Chiu H. Adsorption of zinc (II) from water with purified carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal* 2006; 61(4): 1138-1145.
26. Lu Ch, Liu Ch. Removal of Nikel (II) from aqueous solution by carbon nanotubes. *Chem Technol Biotechnol* 2006; 81(12): 1932-1940.
27. Vukovic GD, Marinkovic AD, Colic M, Ristic MD, Alesksic 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): 238-248.
28. Zazouli MA, Veisi F. Modeling Bisphenol A Removal from Aqueous Solution by Activated Carbon and Eggshell. *J Mazand Univ Med Sci* 2013; 23(Suppl-2): 129-138 (Persian).
29. Kosa SA, Al-Zahrani 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): 159-168.
30. Hu J, Chen Ch, Zhu X, Wang X. Removal of Chromium from aqueous solution by using oxidized Multi-walled Carbon Nanotubes. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 162 (2-3): 1542-1550.