

## The Investigation of the Removal of Natural Organic Substances from Aqueous Solutions by Single-wall Carbon Nanotubes: The Kinetics and Adsorption Equilibrium

### Abstract

**Background and Objectives:** Natural organic substances are of particular significance because of their disinfection by-products such as Trihalomethanes, which are often carcinogenic. Carbon nanotubes, with their large surface area and many other applications, are regarded as effective adsorbents for the removal of natural organic substances. The present study aimed to investigate the removal of natural organic compounds from aqueous solutions by single-wall carbon nanotubes as well as the kinetics and adsorption equilibrium procedures.

**Methods:** In the present study, single-wall carbon nanotubes were used for the removal of natural organic substances from aqueous solutions. Different variables such as the pH of point of zero charge, pH and different concentrations of natural organic substances were also investigated.

**Results:** The pH survey in this study indicated that with the decrease of pH, the adsorption capacity of natural organic substances would increase. Furthermore, the pH of point of zero charge was 6.7 for the nanotubes. Adsorption capacity of single-wall carbon nanotubes for the initial concentrations of natural organic substances of 10, 5 and 3 mg/L was 66.24, 40.63 and 29.77 mg/g, respectively.

**Conclusion:** According to the results of this study, single-wall carbon nanotubes, with their large surface area, have a considerable potential for the removal of natural organic substances from aqueous solutions.

**Paper Type:** Research Article

**Keywords:** Adsorption, Aqueous solution, Natural organic substances, Carbon nanotubes

#### Ali Naghizadeh

Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran

Tel: 056-32395441

Email: al.naghizadeh@yahoo.com

Received: 16 November 2014

Accepted: 5 February 2015

► **Citation:** Naghizadeh A. The Investigation of the Removal of Natural Organic Substances from Aqueous Solutions by Single-wall Carbon Nanotubes: The Kinetics and Adsorption Equilibrium. Journal of Research in Environmental Health. Spring 2015; 1(1):36-42.

## بررسی حذف مواد آلی طبیعی از محلول آبی توسط نانولوله های کربنی تک دیواره: سینتیک و تعادل فرآیند جذب

### چکیده

**زمینه و هدف:** مواد آلی طبیعی به دلیل ایجاد فرآورده های جانبی گندزدایی نظیر تری هالومتان ها که اغلب سرطان زا هستند، از اهمیت ویژه ای برخوردارند. نانولوله های کربنی به دلیل مساحت سطحی زیاد و کاربردهای فراوان دیگر، جاذبی مؤثر برای حذف مواد آلی طبیعی هستند. مطالعه حاضر با هدف بررسی حذف مواد آلی طبیعی از محلول آبی توسط نانولوله های کربنی تک دیواره و سینتیک و تعادل فرآیند جذب انجام شد.

**مواد و روش ها:** در مطالعه حاضر از نانولوله های کربنی تک دیواره برای حذف مواد آلی طبیعی از محلول آبی استفاده شد. متغیرهای مختلفی از جمله pH نقطه صفر، pH و همچنین غلظت های مختلف مواد آلی طبیعی مورد مطالعه قرار گرفتند.

**یافته ها:** نتایج مطالعه در زمینه تأثیر pH نشان داد که ظرفیت جذب سطحی مواد آلی طبیعی با کاهش pH افزایش می یابد. همچنین pH نقطه صفر نانولوله ها برابر ۶/۷ بود. ظرفیت جذب سطحی نانولوله های کربنی تک دیواره برای غلظت های مواد آلی طبیعی ورودی ۱۰، ۵ و ۳ میلی-گرم بر لیتر به ترتیب برابر ۶۶/۲۴، ۴۰/۶۳ و ۲۹/۷۷ میلی گرم بر گرم بود.

**نتیجه گیری:** نانولوله های کربنی تک دیواره به دلیل داشتن خصوصیات نظیر مساحت سطحی بالا، پتانسیل زیادی در حذف مواد آلی طبیعی از محلول آبی دارند.

**کلید واژه ها:** جذب سطحی، محلول آبی، مواد آلی طبیعی، نانولوله های کربنی

علی نقی زاده

استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران

تلفن: ۰۵۶-۳۲۳۹۵۴۴۱

Email: al.naghizadeh@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۹۳/۸/۲۵

تاریخ پذیرش: ۹۳/۱۱/۱۶

◀ **استناد:** نقی زاده ع. بررسی حذف مواد آلی طبیعی از محلول آبی توسط نانولوله های کربنی تک دیواره: سینتیک و تعادل فرآیند جذب. فصلنامه پژوهش در بهداشت محیط. بهار ۱۳۹۴؛ (۱۱): ۳۶-۴۲.

## مقدمه

در گذشته اهمیت مواد آلی طبیعی (NOM)<sup>۱</sup> در آب آشامیدنی بیشتر به واسطه اهمیت زیباشناختی و ایجاد رنگ در آب بود که باعث اعتراض مصرف‌کنندگان می‌شد اما امروزه به دلیل ایجاد فرآورده‌های جانبی گندزدایی نظیر تری‌هالومتان‌ها (THMs)<sup>۲</sup> که اغلب سرطان‌زا هستند، از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. لذا بررسی میزان مواد آلی طبیعی در آب‌های خام ورودی به تصفیه‌خانه‌ها از نظر پتانسیل تشکیل ترکیبات سرطان‌زای THMs ضروری است (۱). مواد آلی طبیعی از دو بخش آب گریز و آب - دوست تشکیل می‌شوند. بخش آب گریز، مواد هیومیک نیز نامیده می‌شود و شامل اسیدهیومیک (HA)<sup>۳</sup>، اسید فولویک (FA)<sup>۴</sup> و هیومین‌ها می‌باشد. بخش آب گریز مواد آلی طبیعی دارای ساختار حلقوی، فنلی و دارای پیوندهای دوگانه می‌باشد. در نقطه مقابل، بخش آب دوست مواد آلی طبیعی عمدتاً دارای ساختار خطی بوده و از ترکیبات نیتروژنه، کربوهیدرات‌ها، قندها و آمینواسیدها تشکیل می‌شود (۲). از جمله اسیدهای آب دوست می‌توان اسید آلزینیک را نام برد که از جلبک‌های قهوه‌ای ترشح می‌شود (۳). ترکیبات آلی طبیعی با کلر واکنش داده و تری‌هالومتان‌ها، خصوصاً از نوع کلروفرم (CHCl<sub>3</sub>) را تولید می‌کنند. توزیع انواع ترکیبات جانبی گندزدایی به خصوص تری‌هالومتان‌ها به عواملی از جمله pH، غلظت بروماید، دما و مقدار و مشخصات ترکیبات آلی طبیعی بستگی دارد (۴). اجزاء مواد آلی طبیعی (NOMs)<sup>۵</sup> که دارای وزن مولکولی بالاتری هستند، اغلب آروماتیک و هیدروفوبیک می‌باشند. مطالعات اخیر نشان داده است که این ترکیبات، پتانسیل بالاتری برای تشکیل محصولات

ثانویه گندزدایی (DBPs)<sup>۶</sup> دارند. البته این رابطه همیشه صحیح نیست. به عنوان مثال بسیاری از مواد آلی با وزن مولکولی بالا (بیش از ۱۰۰۰۰ دالتون)، پلی ساکاریدهایی هستند که پتانسیل کمتری برای تشکیل محصولات فرعی گندزدایی دارند (۵). ثابت شده است که مولکول‌های کوچک تر مانند اسیدهای آمینه، احتمال کمتری برای تشکیل محصولات فرعی گندزدایی دارند (۶).

با استفاده از روش‌های تصفیه مختلف، مواد آلی طبیعی از آب قابل حذف است. انعقاد و لخته‌سازی، شناورسازی با هوای محلول، فیلتراسیون مستقیم، فیلتراسیون غشایی، فرآیندهای اکسیداسیون و فرآیند تبادل یون، از جمله روش‌هایی هستند که در حذف مواد آلی طبیعی مورد استفاده قرار می‌گیرند. فرآیند جذب سطحی با استفاده از کربن فعال به عنوان جاذب، به طور گسترده‌ای برای حذف NOMs از آب مورد استفاده قرار گرفته است. استفاده از نانو مواد از جمله نانولوله‌های کربنی (CNTs)<sup>۷</sup>، به عنوان یک عضو جدید از خانواده کربن می‌تواند برای حذف NOM مورد توجه قرار گیرند. نانولوله‌های تک دیواره، یکی از انواع نانولوله‌های کربنی می‌باشند. خصوصیات جذب سطحی CNT به توزیع سایت‌های مختلف جذب بر روی نانولوله‌های کربنی بستگی دارد (۷). سایت‌های مختلفی برای جذب بر روی نانولوله‌های کربنی وجود دارد: ۱- سایت‌های داخلی؛ منافذ داخلی برخی نانولوله‌های خاص که تنها در صورتی که انتهای نانولوله‌ها باز باشد، قابل دستیابی هستند. ۲- کانال‌های روزنه‌ای؛ کانال‌های خاص بین دسته‌های نانولوله‌ها، ۳- شیارهای موجود در سطح خارجی نانولوله‌ها، ۴- سطح خارجی نانولوله‌ها؛ سطوح منحنی سطح خارجی نانولوله‌ها (۸). جذب سطحی در نانولوله‌هایی که انتهای آنها بسته است،

<sup>1</sup> Natural Organic Matters: NOM

<sup>2</sup> Trihalomethanes: THMs

<sup>3</sup> Humic Acid: HA

<sup>4</sup> Fulvic Acid: FA

<sup>5</sup> Natural Organic compounds: NOMs

<sup>6</sup> Disinfection By Products: DBPs

<sup>7</sup> Carbon Nanotubes: CNTs

محلول ساخته شد. در مطالعه حاضر متغیرهای دیگری از جمله  $pH$ ،  $pH_{zpc}$  و جرم جاذب نیز مورد مطالعه قرار گرفتند. به منظور آنالیز نمونه های مواد آلی طبیعی از دستگاه TOC analyzer مدل TOC-VCSH, Shimadzu استفاده شد.

### ۲-۲- ظرفیت کلی جذب سطحی ستون جذب

در صورتی که منحنی تعادلی مشخص شده باشد، با دانستن حجم ستون و نسبت خالی بودن آن می توان کل حجم تجمعی آبی که تصفیه می شود ( $V_{max}$ ) را محاسبه کرد:

$$V_{max} = SL(1 - \epsilon)\rho_s \frac{q_{so}}{C_o} = SL\rho_{sapp} \frac{q_{so}}{C_o} \quad (1) \text{ معادله}$$

که در آن  $S$ : مساحت سطح مقطع ستون،  $L$ : ارتفاع ستون،  $\epsilon$ : نسبت خالی بودن بستر،  $q_{so}$ : مقدار  $q$  (ظرفیت جذب) در تعادل با  $C_o$ ،  $\rho_s$  و  $\rho_{sapp}$ : دانسیته واقعی و ظاهری جاذب بود.

### ۲-۳- ظرفیت جذب سطحی بستر ثابت

فرضیات مورد استفاده در این روش به شرح زیر می باشد: ۱- غلظت آلاینده در خروجی ستون تا رسیدن به نقطه شکست به صورت خطی افزایش می یابد. ۲- در نقطه شکست، متوسط غلظت آلاینده در بستر، تنها بخشی از مقدار اشباع است (معمولاً ۵۰٪)، ۳- میزان جریان عبوری از ستون ثابت است (۱۲). با توجه به مفروضات فوق، موازنه جرمی آلاینده در نقطه شکست به صورت زیر خواهد بود:

$$M = q_B B = \epsilon q_{so} B = Q t_B (C_o - \frac{C_B}{2}) \cong Q t_B C_o \quad (2) \text{ معادله}$$

که در این معادله  $M$ : جرم تجمعی آلاینده جذب شده در نقطه شکست،  $B$ : جرم کربن در بستر،  $B = \rho_{sapp} S L$ ، همچنین می توان به جای  $q_{so}$  معادله زیر را به کار برد:

$$q_{so} = K_F C_o^{1/n} \quad (3) \text{ معادله}$$

در شیارهای جذب انجام می شود. برای نانولوله های ساخته شده (هم انتهای باز و هم انتهای بسته)، مرحله اول جذب سطحی در شیارهای بین دو نانولوله نزدیک به هم و کانالهای روزنه ای بزرگ تر موجود بر سطح نانولوله ها اتفاق می افتد. این امر در مورد جذب آلاینده هایی مانند  $Kr$  و  $CH_4$  صادق است. اما مولکول های بزرگ تر مانند  $Xe$  و  $SF_6$  الزاماً در شیارها جذب می شوند (۹-۱۲). مطالعه حاضر با هدف بررسی کارایی نانولوله های کربنی تک دیواره در حذف مواد آلی طبیعی از محلول آبی و همچنین سینتیک و تعادل فرآیند جذب انجام شد.

### مواد و روش ها

مطالعه حاضر در سال ۱۳۹۲ با هدف بررسی عملکرد نانولوله های کربنی تک دیواره برای حذف ترکیبات آلی طبیعی از محلول آبی انجام شد. نانولوله های کربنی توسط روش ترسیب شیمیایی بخار ساخته شد. نانولوله های کربنی سنتز شده دارای ناخالصی هایی مانند نانوکاتالیست های فلزی و کربن آمورف می باشند که برای افزایش ظرفیت جذب نانولوله ها، این مواد باید از سطح نانولوله های کربنی زدوده شود. در مطالعه حاضر برای حذف نانوکاتالیست های فلزی، از اسید هیدروکلریدریک استفاده شد. در این پژوهش برای اطمینان از خالص سازی نانولوله ها، عملیات خالص سازی ۲ بار انجام گرفت. برای حذف کربن آمورف از روی سطح نانولوله های کربنی، تمام مواد خالص شده در کوره در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفتند.

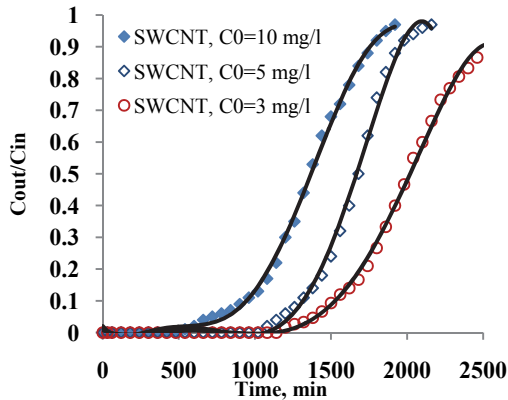
### ۲-۱- آزمایش های جذب

در این مطالعه برای تهیه نمونه های سنتتیک مواد آلی طبیعی هیدروفوبیک، از اسید هیومیک استفاده شد. ابتدا یک محلول استوک با غلظت ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر تهیه شد و غلظت های ۳، ۵ و ۱۰ میلی گرم بر لیتر از این

<sup>8</sup> Zero point of charge

## یافته ها

نتایج حاصل از ترسیم  $pH_{zpc}$  برای نانولوله های کربنی تک دیواره در نمودار ۱ نشان داده شده است. با توجه به شکل مذکور،  $pH_{zpc}$  برای نانولوله های کربنی تک دیواره ۶/۷ بود. همچنین نتایج حاصل از بررسی تأثیر  $pH$  بر میزان جذب سطحی نانولوله های کربنی در نمودار ۲ ارائه شده است.

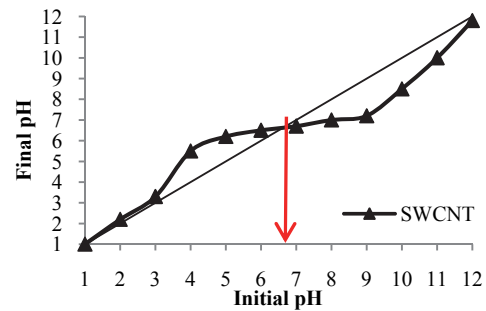


۱. نتایج حاصل از منحنی های نقطه شکست نانولوله های کربنی تک دیواره در غلظت های مختلف مواد آلی طبیعی

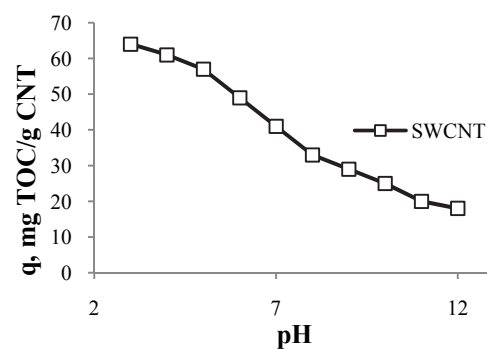
## بحث

با توجه به نتایج نمودار ۱،  $pH_{zpc}$  برای نانولوله های کربنی تک دیواره برابر ۶/۶ بود. بنابراین در  $pH$  های بالاتر از ۶/۶، نانولوله های تک دیواره دارای بار منفی می باشند که این نتایج با نتایج دیگر مطالعات منتشر شده همخوانی داشت (۱۳). یکی از دلایل کاهش  $pH_{zpc}$  در نانولوله های عامل دار شده، اثر دانسیته گروه های عاملی کربوکسیلی می باشد. در مطالعه ای مشابه پس از اینکه نانولوله های کربنی با بار سطحی نزدیک خنثی با روش هایی مانند اسیدشویی با اسیدنیتریک، پراکسید هیدروژن و پرمنگنات پتاسیم اصلاح شدند،  $pH_{zpc}$  آن با کاهش درجه اکسیداسیون کاهش یافت. همچنین در این مطالعه میزان کاهش عوامل اکسید کننده مختلف متفاوت بود (۱۴، ۱۵).

همانگونه که در نمودار ۲ ملاحظه می شود، با افزایش  $pH$ ، ظرفیت جذب نانولوله های کربنی کاهش می یابد. هنگامی که  $pH$  افزایش می یابد، تراکم و حالت پیچشی مولکول های NOMs کاهش می یابد و به تبع آن ممکن است ظرفیت جذب کاهش یابد. علاوه بر این، هنگامی که  $pH$  افزایش می یابد، بار مواد آلی طبیعی با گروه های کربوکسیلی و فنلی بیشتر منفی می شود (۱۶). بنابراین در  $pH$  های بالاتر، نیروهای دافعه بین NOMs و CNTs افزایش یافته که این موارد به نوبه خود باعث کاهش



نمودار ۱. تعیین  $pH_{zpc}$  برای نمونه های نانولوله کربنی تک دیواره



نمودار ۲. نتایج حاصل از تأثیر  $pH$  بر میزان جذب سطحی نانولوله های کربنی تک دیواره

در این مطالعه به منظور بررسی اثر عامل دار کردن بر ظرفیت جذب سطحی، نانولوله های کربنی تک دیواره پس از عامل دار شدن مورد آزمایش قرار گرفتند. از سه غلظت مختلف مواد آلی طبیعی ورودی برابر ۳، ۵ و ۱۰ میلی گرم بر لیتر استفاده شد. دبی ورودی در هر مرحله ثابت و برابر ۵ میلی لیتر در دقیقه بود. سیستم تا رسیدن به حالت اشباع کامل مورد سنجش قرار می گرفت. نتایج حاصل از بررسی اثر سه غلظت ورودی در نمودار ۳ نشان داده شده است.

حذف اسیدفولویک از چند دیواره ها و همچنین کربن فعال بیشتر است که علت آن را بالاتر بودن مساحت سطحی SWCNT نسبت به <sup>۱۱</sup>MWCNT گزارش کردند (۱۷). با کاهش غلظت ورودی، زمان رسیدن نانولوله های کربنی به نقطه شکست و همچنین نقطه اشباع افزایش یافت. زمان تماس طولانی تر برای رسیدن به حالت اشباع برای غلظت های NOMs پایین تر احتمالاً به این دلیل است که در این غلظت ها، مکانیزم های انتشار یا دیفیوژن جذب NOMs بر CNTs را کنترل می کند و بنابراین انتشار جرم با کاهش غلظت در یک محلول خیلی رقیق کاهش می یابد و باعث کاهش فلاکس انتشار ماده جذب شونده بر جاذب می شود که این نتایج با مطالعه رید<sup>۱۲</sup> و همکاران در سال ۱۹۸۸ همخوانی داشت (۱۸).

### نتیجه گیری

نانولوله های کربنی تک دیواره به دلیل داشتن خصوصیات نظیر مساحت سطحی بالا، پتانسیل زیادی در حذف مواد آلی طبیعی از محلول آبی دارند.

### تشکر و قدردانی

نویسندگان مراتب سپاس خود را از کلیه مسئولین محترم که در انجام این پژوهش یاری رسان بودند را اعلام می نمایند.

میزان جذب سطحی مواد آلی طبیعی بر روی نانولوله های کربنی می شوند.

در نمودار ۳ شکل کلی منحنی ها، موجی و S مانند است و از سه قسمت اصلی تشکیل شده است. قسمت اول مربوط به قبل از نقطه شکست است. تا قبل از این نقطه، میزان غلظت NOMs در خروجی تقریباً برابر صفر بود. البته در بسیاری از متون علمی، نقطه شکست را نقطه ای در نظر می گیرند که Cout/Cin کمتر یا مساوی ۰/۰۵ باشد. در این مطالعه نیز مورد اخیر برای رسیدن به نقطه شکست در نظر گرفته شده است. به عنوان مثال در غلظت ورودی NOMs برابر ۱۰ میلی گرم بر لیتر، هنگامی که غلظت خروجی به ۰/۵ میلی گرم بر لیتر می رسید، این نقطه به عنوان نقطه شکست در نظر گرفته می شد. قسمت دوم بین نقطه شکست تا نقطه ای که Cout/Cin به ۰/۹۵ می رسید در نظر گرفته می شد. با توجه به منحنی های جذب، غلظت خروجی در این نقاط شروع به افزایش می کرد. قسمت سوم این منحنی موجی از نقطه ای که Cout/Cin به ۰/۹۵ می رسید تا نقطه اشباع کامل در نظر گرفته می شد. در این مطالعه در بالاترین غلظت NOMs ورودی که ۱۰ میلی گرم بر لیتر بود، ظرفیت جذب سطحی SWCNTs<sup>۹</sup> برابر ۶۶/۲۴ میلی گرم بر گرم بود. مطالعه<sup>۱۰</sup> یانگ و همکاران در سال ۲۰۰۹ نشان داد که ظرفیت جذب سطحی نانولوله های کربنی تک دیواره در

<sup>11</sup> Multi wall carbon nanotube

<sup>12</sup> Reid

<sup>9</sup> Single wall carbon nanotube

<sup>10</sup> Yang

## References:

1. Genz A1, Baumgarten B, Goernitz M, Jekel M. NOM removal by adsorption onto granular ferric hydroxide: equilibrium, kinetics, filter and regeneration studies. *Water Res.* 2008; 42(1-2):238-48.
2. Leencher JA. Comprehensive assessment of presence, diagnosis and reactivity to water treatment of dissolved and colloidal organic matter. *Water Sci Technol: water supply.* 2004;4(4):1-9.
3. Lee S, Kwon B, Elimelech M, Cho J. Characterizations of NOM included in NF and UF membrane permeates. *Desalination.* 2005; 173(2):131-42.
4. Crittenden JC, Rhodes TR, Hand DW, Howe KJ, Tchobanoglous G. *Water treatment: Principles and design.* New York: John Wiley & sons Inc.; 2005.
5. Chow AT, Dahlgren RA, Gao S. Physical and chemical fractionation of dissolved organic matter and trihalomethane precursors: a review. *J Water SRT - Aqua.* 2005; 54:475-507.
6. Singer PC, Reckhow DA. *Chemical Oxidation, Water Quality and Treatment.* J. K. Edzwald, ed ed. Denver: AWWA; 2011.
7. Agnihotri S, Mota JPB, Rostam-Abadi M, Rood MJ. Adsorption site analysis of impurity embedded single-walled carbon nanotube bundles. *Carbon.* 2006; 44(12):2376-83.
8. Kondratyuk P, Yates JT Jr. Molecular views of physical adsorption inside and outside of single-wall carbon nanotubes. *Acc Chem Res.* 2007; 40(10):995-1004.
9. Labrosse MR, Shi W, Johnson JK. Adsorption of gases in carbon nanotubes: are defect interstitial sites important? *Langmuir.* 2008; 24(17):9430-9.
10. Pearce JV, Adams MA, Vilches OE, Johnson MR, Glyde HR. One-dimensional and two-dimensional quantum systems on carbon nanotube bundles. *Phys Rev Lett.* 2005; 95(18):185302.
11. Babaa MR, Dupont-Pavlovsky N, McRae E, Masenelli-Varlot K. Physical adsorption of carbon tetrachloride on as-produced and on mechanically opened single walled carbon nanotubes. *Carbon.* 2004; 42:1549-54.
12. Reynolds TD, Richards PA. *Unit Operation and Processes in Environmental Engineering.* 2nd ed. Boston: PWS; 1996.
13. Matarredona O, Rhoads, Heather; Li, Zhongrui; Harwell, Jeffrey H.; Balzano, Leandro; Resasco, Daniel E. Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Solutions of the Anionic Surfactant NaDDBS. *J Phys Chem B.* 2003;107:13357-67.
14. Li FS, Yuasa A, Ebie K, Azuma Y, Hagishita T, Matsui Y. Factors affecting the adsorption capacity of dissolved organic matter onto activated carbon: modified isotherm analysis. *Water Res.* 2002; 36(18):4592-604.
15. Sano M, Okamura J, Shinkai S. *Langmuir.* 2001(17):7172.
16. Ritchie JD, Perdue EM. Proton-binding study of standard and reference fulvic acids, humic acids, and natural organic matter. *Geochim et Cosmochim Acta.* 2003; 67(1):85-96.
17. Yang K, Xing B. Adsorption of fulvic acid by carbon nanotubes from water. *Environ Pollut.* 2009; 157(4):1095-100.
18. Reid RC, Prausnitz JM, Poling BE. *The Properties of Gases & Liquids,* fourth ed. New York: McGraw-Hill; 1988.