

# کار آبی نانو لوله‌های کربنی چند دیواره‌ی آمین و تیول دار شده در حذف جیوه از محلول‌های آبی

مجتبی هادوی فر<sup>۱\*</sup>، نادر بهرامی فر<sup>۲</sup>، حبیب‌الله یونسی<sup>۳</sup>، فائزه مهداد<sup>۴</sup>

- ۱- استادیار گروه محیط زیست، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار
- ۲- استادیار گروه محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی نور، دانشگاه تربیت مدرس، تهران
- ۳- دانشیار گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی نور، دانشگاه تربیت مدرس، تهران
- ۴- دانش آموخته رشته محیط زیست گرایش آلودگی‌های محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی نور، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

mhadavifar@yahoo.com

تاریخ پذیرش: [۱۳۹۴/۵/۲۴]

تاریخ دریافت: [۱۳۹۳/۹/۲۷]

**چکیده** - جیوه یکی از عناصر سمی و غیر ضروری برای انسان است که مقادیر اندک آن باعث بروز مشکلات بهداشتی و زیست محیطی می‌شود. در این مطالعه نانو لوله‌های کربنی چند دیواره (MWCNTs) در چهار مرحله برای ایجاد گروه عاملی تیول (MWCNTs-SH) عامل‌دار شد و کارآیی جاذب‌های سنتز شده در هر مرحله، در حذف جیوه با یکدیگر مقایسه شد. بر اساس نتایج، جاذب تیول‌دار شده کارآیی بالاتری نسبت به دیگر جاذب‌های سنتز شده داشت. با افزایش مقدار دز جاذب درصد حذف جیوه افزایش یافت. عامل pH تاثیر زیادی بر درصد حذف جیوه به وسیله‌ی نانو لوله‌های کربنی چند دیواره تیول‌دار شده داشت، به گونه‌ای که درصد حذف در pH=۲ و pH=۸ به ترتیب ۹/۸ و ۹۲ درصد به دست آمد. در برازش داده‌ها با مدل‌های هم دمای لانگمایر و فرندلیچ مشخص شد که مدل لانگمایر برازش بهتری ( $R^2=0/966$ ) نسبت به مدل فرندلیچ ( $R^2=0/935$ ) به دست می‌دهد. بیشینه ظرفیت جذب ( $q_m$ ) به دست آمده با مدل لانگمایر  $206/64 \text{ mg/g}$  بود در حالی که مقدار تجربی آن  $160/90 \text{ mg/g}$  بوده و در مقایسه با مقادیر  $q_m$  گزارش شده در مطالعات دیگران از مقدار بالاتری برخوردار بود. بنابراین به عنوان نتیجه گیری کلی می‌توان گفت که جاذب سنتز شده توانایی بالایی در حذف جیوه از محلول‌های آبی دارد.

**واژگان کلیدی:** نانو لوله‌های کربنی، جیوه، گروه عاملی تیول، مدل‌های هم دما.

## ۱- مقدمه

عنصر از محیط‌های آبی مهم است [۱]. منابع عمده آلودگی جیوه در محیط‌های آبی شامل صنایع کلر آلکالین، خمیر کاغذ، تصفیه روغن، صنایع الکتریکی، تولید لاستیک و صنایع تولید کود شیمیایی است [۲]. روش‌های متفاوتی برای حذف جیوه از محیط‌های آبی وجود دارد که می‌توان به رسوب شیمیایی، اسمز معکوس، تبادل یونی، لخته‌سازی و جذب سطحی اشاره کرد [۳]. در بین روش‌های جذب، جذب یون‌های فلزی بر مواد جامد مانند رزین‌های تبادل یونی، زئولیت، و جیلاتورهای تثبیت شده بر مواد غیر آلی و کربن فعال، به

جیوه دارای اثر سمی و خاصیت تجمع پذیری است. جیوه و ترکیبات آن به ویژه متیل جیوه به عنوان نوروٹوکسین شناخته شده و سبب بلوکه شدن آنزیم‌ها و مداخله در سنتز پروتئین‌ها می‌شود. به علت فشار بخار زیاد، جیوه فلزی تقریباً به سرعت در اتمسفر پراکنده شده و به وسیله گیاهان و جانوران جذب می‌شود. بنابراین از نقطه نظر شیمی محیط زیست، شیمی زمین‌شناسی، زیست‌شناسی دریا و لیمنولوژی، استفاده از یک روش سریع، ساده، حساس و صحیح برای حذف این

همکاران [۱۱] برای حذف جیوه از محلول آبی نانو لوله‌های تک دیواره را بعد از اکسید کردن، به وسیله‌ی سیستمین مرحله تیول‌دار کردن را انجام دادند. آن‌ها دریافتند که نانو لوله‌های کربنی تیول‌دار شده سه برابر بیشتر از نانو لوله‌های خام در حذف Hg(II) موثر است. آن‌ها بیش‌ترین ظرفیت جذب را برای جاذب تیول‌دار شده خود  $131 \text{ mg.g}^{-1}$  گزارش نمودند. از آن جایی که جیوه به لحاظ شیمیایی جزو فلزات نرم محسوب می‌شود و با توجه به تمایل شدید آن به گروه عاملی تیول، در این مطالعه سعی شده تا با عامل‌دار کردن نانو لوله‌های کربنی با گروه‌های عاملی نرم تیول، ظرفیت جذب جیوه از محیط‌های آبی افزایش یابد.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- عامل‌دار کردن نانو لوله‌های کربنی چند

#### دیواره

۲-۱-۱- اکسید کردن نانو لوله‌های کربنی چند دیواره  
شکل ۱ مراحل عامل‌دار کردن نانو لوله‌های کربنی چند دیواره را نشان می‌دهد. در این مطالعه نانو لوله‌های کربنی چند دیواره (MWCNTs) از شرکت سازنده نانو تایمز چین<sup>۷</sup> خریداری شد. کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده از شرکت مرک و آلد ریچ خریداری شد. برای اکسید کردن و ایجاد گروه‌های عاملی کربوکسیل (MWCNT-COOH) در سطح نانو لوله‌های کربنی که لازمه عامل‌دار کردن‌های بعدی است [۷، ۱۲]، نمونه در اسید نیتریک و اسید سولفوریک ۱۰ نرمال به نسبت حجمی ۱ به ۳ [۱۳] مخلوط شده و به مدت ۱۰ دقیقه در حمام اولترا سونیک قرار گرفته و در  $175^\circ\text{C}$  به مدت ۱۸ ساعت رفلاکس شد. بعد از آن نمونه رقیق شده و با فیلتر  $0.45 \mu\text{m}$  میکرومتر صاف شد و تا مرز خنثی شدن pH با آب مقطر داغ شسته شد و در  $180^\circ\text{C}$  به مدت ۱ ساعت در آون خشک شد. (شکل ۱-b).

### ۲-۱-۲- آمین‌دار کردن و تیول‌دار کردن نانو لوله‌های

#### کربنی چند دیواره

برای آمین‌دار کردن (MWCNTs-EDA)  $4 \text{ g}$  از نانو لوله‌های

علت توانایی بازجذب یون فلزی و بازیافت جاذب، کارایی بالا و صرفه اقتصادی از معمول‌ترین روش‌های کاهش آلودگی فاضلاب‌ها و پساب‌های صنعتی است. به علاوه، جاذب‌های جامد می‌تواند برای تغلیظ و تعیین یون‌های فلزی در محیط آبی برای روش‌های آنالیز خودکار به سادگی استفاده شود. بنابراین تلاش برای یافتن جاذب‌های موثر جدید ادامه دارد [۴]. جاذب‌هایی با سطح ویژه زیادتر کارایی بیشتری دارند و بنابراین در خیلی از مطالعات از آنها استفاده شده است [۵]. از زمان کشف نانو لوله‌های کربنی<sup>۱</sup> به وسیله‌ی دانشمند ژاپنی (ایجیما<sup>۲</sup>) در ۱۹۹۱، کاربردهای گسترده‌ای در خیلی از زمینه‌ها پیدا کرده است. داشتن سطح ویژه زیاد، توخالی بودن، مقاومت مکانیکی و سختی منحصر به فرد، داشتن ویژگی فلزی و نیمه هادی سبب کاربرد گسترده آن شده است. نانو لوله‌های کربنی شامل لایه‌های گرافیتی، که از یک تا پنجاه لایه متغیر است، یعنی ممکن است به صورت نانو لوله‌های کربنی تک دیواره<sup>۳</sup> یا چند دیواره<sup>۴</sup> باشند. در مطالعات زیادی نانو لوله‌های کربنی برای جذب فلزات سنگین استفاده شده است [۶]. نانو لوله‌های کربنی به دلیل ساختار شیمیایی ویژه خود اجازه ترکیب یا واکنش با بسیاری از عناصر را نمی‌دهد، بنابراین تغییر در حالت فیزیکی و شیمیایی سطح آن برای جذب یون‌های فلزی لازم است. معمول‌ترین روش برای افزایش قابلیت جذب، عامل‌دار کردن نانو لوله‌های کربنی است [۷]. تیول‌دار کردن نانو لوله‌های کربنی برای حذف جیوه در مطالعات زیادی با مواد و روش‌های مختلفی انجام شده است [۷-۹]. دوجاردین<sup>۵</sup> و همکاران [۱۰] رزین‌های تبادل یونی جدیدی را سنتز کردند که گروه‌های تیول مستقیماً به حلقه بنزن متصل شده و این رزین‌ها برای حذف جیوه در غلظت‌های کم ( $10 \text{ mg.l}^{-1}$ ) که در پساب صنایع کلر آلکالین وجود داشت استفاده شد و مشاهده شد که غلظت  $10 \text{ mg.l}^{-1}$  جیوه در پساب به  $1 \mu\text{g.l}^{-1}$  کاهش پیدا کرد. باندارو<sup>۶</sup> و

1 Carbon nanotubes (CNTs)

2 Ijima

3 Singlewalled nanotubes (SWNTs)

4 Multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs)

5 Dujardin

6 Bandaru

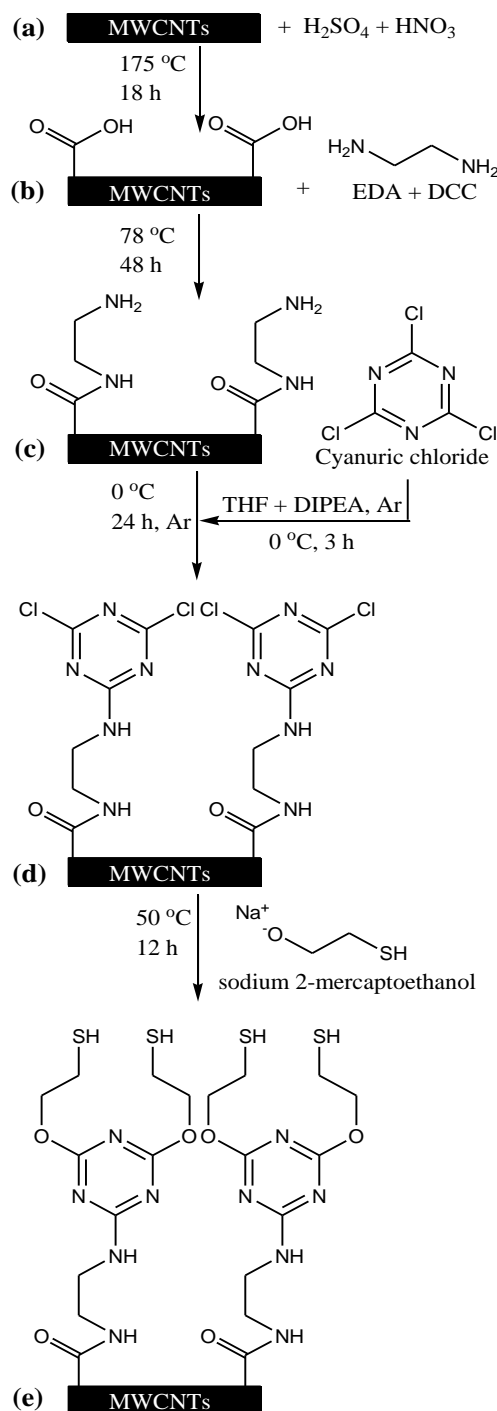
سپس نمونه فیلتر شده و با اتانول شسته شد و در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۸ ساعت خشک شد (شکل c-۱). برای اتصال حلقه تری آزین (MWCNTs-triazine) مقدار ۵/۵ (۳۰ mmol) از ماده سیانوریک کلراید<sup>۹</sup> و ۷/۱ ml (۴۶ mmol) از ماده دی ایزوپروپیل اتیل آمین<sup>۱۰</sup> را به ۳۰۰ از ماده تترا هیدرو فوران اضافه کرده و در صفر درجه سلسیوس به مدت سه ساعت تحت گاز آرگون هم زده شد. در مرحله بعد نمونه به آن اضافه شده و ۲۴ ساعت در صفر درجه سلسیوس هم زده شد. نمونه صاف شده و با متانول و آب مقطر شسته شد و در ۱۸۰ °C به مدت ۱ ساعت خشک شد [۵] (شکل e-۱). برای تیول دار کردن نمونه (MWCNTs-SH)، ۲۵ ml از ماده سدیم ۲-مرکاپتو اتانول با ۳۰ ml متانول مخلوط شده و ۲ g از نانولوله های کربنی به آن اضافه شده و در ۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت با دور آرام هم زده شد. در انتها نمونه صاف شد و با آب مقطر و اتانول شسته شده و خشک شد (شکل d-۱).

شناسایی گروه های عاملی ایجاد شده در سطح نانولوله های کربنی با استفاده از دستگاه آنالیز طیف سنجی عبوری مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) شیمادزو<sup>۱۱</sup> مدل ۸۴۰۰ S (ژاپن) با تهیه قرص KBr انجام شد. برای تعیین کمی عناصر موجود در نانولوله های کربنی خام و تیول دار شده، آنالیز عنصری<sup>۱۲</sup> به وسیله دستگاه المنتار واریو ای ال (آلمان)<sup>۱۳</sup> انجام شد.

## ۲-۲- آزمایش های جذب در سیستم ناپیوسته

در سیستم ناپیوسته، همه ی آزمایش ها در ارلن ۲۵۰ ml که حاوی ۱۰۰ ml از محلول فلزات همراه با یک مگنت روی همزن با سرعت ۲۰۰ rpm انجام شد. برای تعیین کارایی جاذب های تهیه شده در حذف جیوه از محلول فلزی با غلظت ۱۰ mg/l در pH برابر با ۷، مقدار مشخصی از جاذب

کربنی چند دیواره را در ۱۵۰ ml اتیلن دی آمین ریخته و سپس ۵ g از ماده دی سیکلو هگزیل کربو دی آمید<sup>۱۴</sup> را اضافه کرده و به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۷۸ درجه سلسیوس رفلکس شد.



شکل ۱. طرح کلی واکنش ها و عامل دار کردن نانولوله های کربنی چند دیواره

9 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine

10 N,N-di-isopropylethylamine (DIPEA)

11 Shimadzu FT-IR 8400s spectrometer, Japan

12 CHNS elemental analysis

13 Elementar Vario EL, Germany

8 N,N-Dicyclohexylcarbodiimide (DCC)

جذب استفاده می‌شود. این مدل پیشنهاد می‌کند که جذب بر یک سطح همگن به وسیله‌ی جذب تک لایه بدون برهمکنش مولکول‌های جذب شده اتفاق می‌افتد. این مدل طبق رابطه (۳) بیان می‌شود:

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (3)$$

که در آن  $C_e$  میزان غلظت یون فلزی محلول در حالت تعادل (mg/l)،  $q_m$  (mg/g)، (مقدار فلز حذف شده در حالت تعادل در واحد وزن خشک جذب)، و  $b$  (l/mg) که بیانگر ثابت تطابق مدل لانگمایر است. مدل فرندلیچ جذب تک لایه را با توزیع دمایی ناهمگن مکان‌های جذب همراه با برهمکنش مولکول‌های جذب شده ارائه می‌کند. این مدل طبق رابطه (۴) بیان می‌شود:

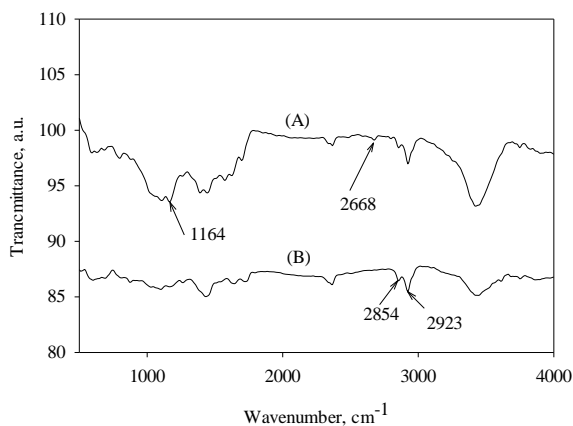
$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (4)$$

که در آن  $K_f$  و  $1/n$  ثابت‌های فرندلیچ است [۱۵]. داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار سیگما پلات تجزیه و تحلیل شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- تعیین ویژگی‌های ساختاری نانو لوله‌های کربنی تیول‌دار شده

شکل ۲ آنالیز طیف عبوری مادون قرمز فوریه را برای جاذب خام (A) و تیول‌دار شده (B) را نشان می‌دهد.



شکل ۲. طیف‌های عبوری مادون قرمز تبدیل فوریه نانو لوله‌های کربنی چند دیواره خام (A) و تیول‌دار شده (B)

ایجاد پیک عبوری جدید در ناحیه  $2668 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه عاملی SH- است [۱۶] که نشان دهنده ایجاد این گروه عاملی

(۱۰۰، ۴۰۰، ۶۰۰ و  $1000 \text{ mg/l}$ ) را در داخل ارلن ریخته، نمونه‌گیری از ارلن در زمان ۶۰ دقیقه تا رسیدن به زمان تعادل انجام گرفت و با فیلتر سرنگی  $0.45 \mu\text{m}$  محلول حاوی یون فلز و جاذب فیلتر گردید و غلظت جیوه در آن تعیین شد. برای تعیین اثر pH بر جذب یون جیوه به وسیله‌ی نانو لوله‌های تیول‌دار شده،  $40 \text{ mg}$  از جاذب تیول‌دار شده را به  $100 \text{ ml}$  از محلول یون فلزی با غلظت  $10 \text{ mg/l}$  در pH های مختلف اضافه شده و بعد از رسیدن به زمان تعادل (۶۰ دقیقه) نمونه‌گیری انجام شد. برای تعیین روند برازش داده‌ها با مدل‌های هم‌دما ۵ محلول فلزی با غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰ و  $80 \text{ mg/l}$  در pH برابر با ۶ ساخته شد و به هر کدام مقدار ثابتی از جاذب تیول‌دار شده ( $200 \text{ mg/l}$ ) اضافه شد و بعد از ۶۰ دقیقه (زمان تعادل) نمونه‌گیری انجام شد و غلظت تعادلی ( $C_e$ ) اندازه‌گیری شد. غلظت جیوه در همه نمونه‌ها با روش اسپکتروفتومتری [۱۴] تعیین شد.

#### ۳-۲- تجزیه و تحلیل داده‌ها با مدل‌های هم‌دما

برای محاسبه  $q_e$  که میزان جذب فلز به وسیله‌ی جاذب در زمان تعادل است، از فرمول (۱) استفاده می‌شود:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (1)$$

که،  $q_e$  (ظرفیت جذب جاذب، mg/g) مقدار یون‌های فلزی جذب شده به وسیله‌ی جاذب،  $V$  (ml) حجم محلول‌های یون‌های فلزی در هر ارلن مورد آزمایش،  $C_0$  (mg/l) غلظت اولیه یون‌های فلزی در محلول،  $C_e$  (mg/l) غلظت تعادلی یون‌های فلزی در محلول و  $W$  (g) وزن خشک جاذب اضافه شده به محلول است. همچنین محاسبه مقدار حذف نیز برای داده‌ها با توجه به فرمول (۲) انجام می‌شود، که  $R$  درصد جذب فلز به وسیله‌ی جاذب، در محلول یون‌های فلزی است.

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

مدل لانگمایر به شکل گسترده برای مدلسازی معادلات

از محلول آبی بر حسب درصد را در دزهای مختلف نشان می‌دهد.

با توجه به شکل مشخص است که کارایی نانو لوله‌های کربنی چند دیواره خام و عامل دار شده با گروه‌های عاملی مختلف در جذب جیوه به صورت تیول‌دار شده < آمین‌دار شده > اکسید شده < خام است. با کاهش دز جاذب اختلاف درصد حذف یون‌های جیوه به وسیله جاذب‌های مختلف بیشتر شده است. همان گونه که در این شکل مشاهده می‌شود جاذب MWCNTs-SH توانسته در دز ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر، بالای ۹۸ درصد از یون‌های جیوه موجود در محلول را حذف کند. دلیل حذف بیشتر جیوه به وسیله جاذب MWCNTs-SH نسبت به سایر جاذب‌ها می‌تواند به تمایل بیشتر جیوه برای پیوند با گروه عاملی تیول نسبت به گروه‌های عاملی دیگر مربوط شود [۱۰]. به علت اینکه یون جیوه دارای تراکم بار پائین است و به عنوان اسید نرم شناخته می‌شود می‌تواند با بازهای نرم مانند گروه عاملی سولفور پیوند کوآلانس تشکیل دهد. انرژی تشکیل پیوند جیوه با گروه تیول (۲۱۷ kJ/mol) بیشتر از سایر فلزات نرم مثل کادمیوم (۲۰۸ kJ/mol) است [۱۸] و از آنجایی که جاذب سنتز شده دو بازوی تیول دارد (شکل ۵-۱) پس می‌تواند به صورت خطی (S-Hg-S) با جیوه پیوند برقرار کند [۱۹]. بنابراین به علت بالاتر بودن کارایی حذف جاذب تیول‌دار شده در حذف جیوه، در مطالعه حاضر به عنوان جاذب بهینه انتخاب شد. با توجه به شکل ۳ می‌توان دریافت که با افزایش میزان دز جاذب از ۱۰۰ به ۱۰۰۰ mg/l درصد حذف جیوه افزایش می‌یابد. این امر به سبب این است که با افزایش دز جاذب، مکان‌های قابل دسترس جدید بیشتری ایجاد می‌شود و درصد حذف افزایش می‌یابد.

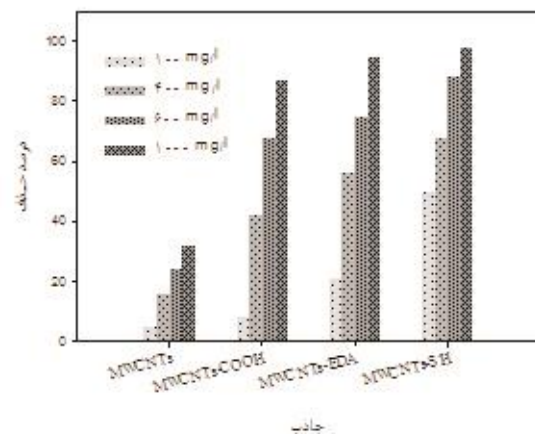
### ۳-۳- تاثیر pH محلول بر روند جذب جیوه به وسیله نانو لوله‌های کربنی چند دیواره تیول‌دار شده

شکل ۴ تاثیر pH محلول بر روند جذب جیوه با نانو لوله‌های کربنی تیول‌دار شده را نشان می‌دهد. با توجه به شکل

بر سطح نانو لوله‌های کربنی چند دیواره است. پیک‌های شدید متوالی در ناحیه ۱۰۰۰ تا  $1500\text{ cm}^{-1}$  مربوط به حلقه تری آذین است، به ویژه پیک موجود در ناحیه  $1164\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند C=N و C-N در حلقه تری آذین است [۱۷]. پیک‌های موجود در ناحیه  $2854$  و  $2923\text{ cm}^{-1}$  که در هر دو شکل دیده می‌شود مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های متیلن است که ذاتاً در محل شکستگی‌های  $^{16}$  نانو لوله‌های کربنی وجود دارد می‌باشد. برای تعیین کیفی و کمی گروه‌های عاملی از آنالیز عنصری (CHNS) استفاده شد. جدول ۱ مقایسه درصد وزنی عناصر کربن، هیدروژن، نیتروژن و گوگرد در نانو لوله‌های کربنی خام و تیول‌دار شده را نشان می‌دهد. با توجه به جدول مشخص است که گروه‌های عاملی مورد نظر روی نانو لوله‌های کربنی ایجاد شده است.

جدول ۱. مقایسه مقادیر درصد کربن، هیدروژن، نیتروژن و گوگرد در نانو لوله‌های کربنی خام و تیول‌دار شده

نانو لوله‌های کربنی	عناصر			
	C	H	N	S
MWCNTs	۹۷/۶۹	---	---	---
MWCNTs-SH	۸۵/۵۶	۰/۸۷	۱/۷۳	۰/۵۵



شکل ۳. کارایی جاذب‌های سنتز شده در حذف یون‌های جیوه در دزهای مختلف (pH ۷، غلظت یون فلزی ۱۰ mg/l، زمان تعادل ۶۰ دقیقه و ۲۰۰ rpm)

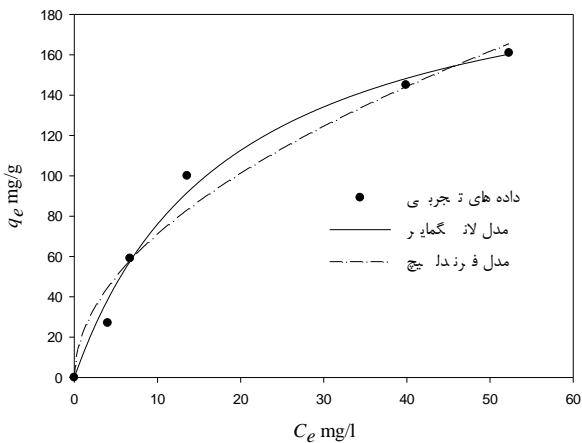
### ۳-۲- مقایسه کارایی جاذب‌های سنتز شده با یکدیگر در دزهای مختلف

شکل ۳ کارایی جاذب‌های سنتز شده در حذف یون‌های جیوه

صورت  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  و به مقدار ناچیزی بصورت  $\text{Hg}(\text{OH})^+$  است [۲۰] که اندازه مولکولی موثرتر و تحرک بیشتر نسبت به یون  $\text{Hg}(\text{II})$  دارند [۲۱، ۲۲] و باعث جذب راحت تر جیوه می‌شود.

### ۳-۴- نحوه برازش روند جذب با مدل‌های هم دما

برای بررسی روند جذب و چگونگی برازش داده‌ها با مدل‌های هم دما، از مدل‌های هم دمای لانگمایر و فرندلیچ استفاده شد. شکل ۵ روند هماهنگی داده‌ها را با مدل‌های هم دما نشان می‌دهد. با توجه به شکل می‌توان دریافت که در غلظت‌های پائین‌تر یون فلزی، کارایی و شدت جذب بالاتر بوده و شیب نمودارها بیشتر است در حالی که در غلظت‌های بالاتر شیب نمودار ملایم می‌شود که نشان دهنده شدت پائین-تر جذب است و نشان می‌دهد که مکان‌های فعال در سطح جاذب سریعتر اشباع می‌شود.



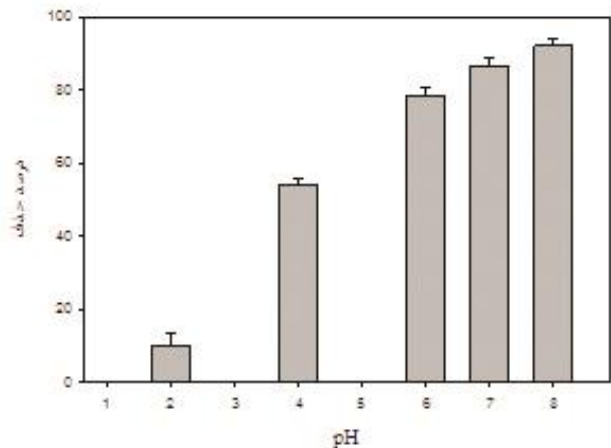
شکل ۵. روند هماهنگی داده‌ها را با مدل‌های هم دما

پارامترهای مربوط به مدل‌های جذب ( $q_m$ ,  $b$ ,  $1/n$  و  $k_f$ ) در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲. پارامترهای به دست آمده از برازش داده‌ها با مدل‌های هم دما

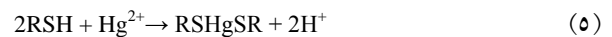
لانگمایر			فرندلیچ		
$q_m$ (mg/g)	$b$ (l/mg)	$R^2$	$1/n$	$k_f$	$R^2$
۲۰۴/۶۴	۰/۰۶۶	۰/۹۶۶	۰/۴۷	۲۵/۴۲	۰/۹۳۵

مشخص می‌شود که با افزایش pH از ۲ به ۶ میزان حذف به شدت افزایش می‌یابد و از ۹/۸ به ۷۸/۶ درصد می‌رسد. با افزایش pH تا ۷ و بعد از آن به ۸ افزایش کمتری در درصد حذف اتفاق می‌افتد و در نهایت بیشترین میزان حذف در pH ۸ به میزان ۹۲ درصد می‌رسد. آنچه



شکل ۴. تاثیر pH محلول بر درصد حذف جیوه با نانو لوله‌های کربنی تیول‌دار شده (دوز جاذب ۴۰۰ mg/l، غلظت یون فلزی ۱۰ mg/l، زمان تعادل ۶۰ دقیقه و ۲۰۰ rpm)

مسلم است بسته به نوع جاذب، گروه‌های عاملی و بار سطحی، عامل pH تاثیر متفاوتی بر روند جذب می‌گذارد. برای نمونه ذبیحی<sup>۱۶</sup> و همکاران (۲۰۰۹) [۳] دریافتند که افزایش pH باعث کاهش جذب جیوه به وسیله‌ی پودر کربن فعال می‌شود که به خاطر تفاوت در نوع جاذب، این روند برخلاف مطالعه حاضر است. جذب جیوه به وسیله‌ی گروه عاملی تیول طبق روابط (۵) و (۶) اتفاق می‌افتد [۱۰]:



با توجه به این واکنش‌ها مشخص می‌شود که با افزایش pH واکنش به سمت راست جابه‌جا می‌شود ولی در pH‌های پائین یون  $\text{H}^+$  موجود در محلول با یون فلزی در پیوند با گروه تیول رقابت می‌کند. از طرف دیگر، گونه‌های غالب یون جیوه در pH های بالاتر در مقدار بسیار جزئی (۰/۱۳٪) به صورت  $\text{Hg}(\text{OH})_3^-$  در pH ۱۲ و در pH بیشتر از ۶ تقریباً ۱۰۰٪ به

#### ۴- نتیجه گیری

با توجه به مطالعه انجام شده مشخص شد که عامل دار کردن نانو لوله‌های کربنی ظرفیت جذب آن را تا حد زیادی افزایش می‌دهد. با توجه به نتایج این مطالعه می‌توان دریافت که جاذب‌هایی که دارای گروه عاملی تیول است، به سبب تمایل یون‌های جیوه به گروه‌های تیول، کارایی بیشتری در حذف جیوه از محلول‌های آبی دارند.

#### ۵- تقدیر و تشکر

نگارندگان بر خود لازم می‌دانند از ستاد فناوری نانو کشور و دانشگاه تربیت مدرس که هر کدام قسمتی از حمایت مالی و تهیه امکانات آزمایشگاهی این پژوهش را بر عهده داشته‌اند، تقدیر و تشکر نمایند.

#### ۶- مراجع

- [1] Monteagudo M, Monteagudo J, Ortiz M. Removal of inorganic mercury from mine waste water by ion exchange. *J Chem Technol*. 2000;772:767-72.
- [2] Yardim MF, Budinova T, Ekinci E, Petrov N, Razvigorova M, Minkova V. Removal of mercury (II) from aqueous solution by activated carbon obtained from furfural. *Chemosphere* 2003;52:835-41.
- [3] Zabihi M, Ahmadpour A, Asl A. Removal of mercury from water by carbonaceous sorbents derived from walnut shell. *J Hazard Mater* 2009;167:230-6.
- [4] Pyrzy K, Bystrzejewski M. Comparative study of heavy metal ions sorption onto activated carbon, carbon nanotubes, and carbon-encapsulated magnetic nanoparticles. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2010;362:102-9.
- [5] Shahbazi A, Younesi H, Badii A. Functionalized SBA-15 mesoporous silica by melamine-based dendrimer amines for adsorptive characteristics of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) heavy metal ions in batch and fixed bed column. *Chem Eng J* 2011;168:505-18.
- [6] Vuković GD, Marinković AD, Čolić M, Ristić MĐ, Aleksić R, Perić-Grujić AA, et al. Removal of cadmium from aqueous solutions by oxidized and ethylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes. *Chem Eng J* 2010;157:238-48.
- [7] Hirsch A, Vostrowsky O, Chemie O, Erlangen-nürnberg U. Functionalization of Carbon Nanotubes 2005:193-237.
- [8] Kim Y, Mitani T. Surface thiolation of carbon nanotubes as supports: A promising route for the high dispersion of Pt nanoparticles for electrocatalysts. *J Catal* 2006;238:394-401.
- [9] Plank NO V, Cheung R. Thiolation of single-

با توجه به داده‌های جدول واضح است که مدل لانگمایر برازش بهتری ( $R^2=0/966$ ) نسبت به مدل فرندلیچ ( $R^2=0/935$ ) به دست می‌دهد. این نشان می‌دهد که روند جذب غالب به صورت تک لایه<sup>۱۷</sup> بر یک سطح همگن<sup>۱۸</sup> بدون تداخل بین یون‌های جذب شده اتفاق می‌افتد. در حالی که مدل فرندلیچ بازگو کننده جذب چند لایه<sup>۱۹</sup> با توزیع غیر همگن<sup>۲۰</sup> انرژی مکان‌های فعال جذب، همراه با تداخل بین یون‌های جذب شده است [۱۵]. بیشینه ظرفیت جذب ( $q_m$ ) به دست آمده با مدل لانگمایر  $204/64 \text{ mg/g}$  است، در حالی که مقدار تجربی آن  $160/90 \text{ mg/g}$  در غلظت  $80 \text{ mg/l}$  جیوه به دست آمده است. هر چند میزان پیش بینی شده جذب جیوه با مدل لانگمایر به وسیله‌ی رزین کیلیت ساز<sup>۲۱</sup> سنتز شده به وسیله‌ی زیونگ و همکاران (۲۰۱۵) [۲۳]  $526/9 \text{ mg/g}$  گزارش شده است، ولی خواص منحصر به فرد نانو لوله‌های کربنی متفاوت از رزین‌های سنتز شده است. در مطالعات اخیر گوپتا<sup>۲۲</sup> و همکاران (۲۰۱۴) [۲۴] با اتصال گروه عاملی تیول به نانو لوله‌های کربنی میزان جذب جیوه پیش بینی شده با مدل لانگمایر را  $151/51 \text{ mg/g}$  گزارش نمودند که تفاوت زیادی با دیگر گروه‌های عاملی گزارش شده در مطالعه آنان داشت. ژانگ<sup>۲۳</sup> و همکاران (۲۰۱۲) [۲۱] جاذب تیول‌داری به نام MPTS-CNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> را سنتز کردند که بیشینه ظرفیت جذب آن برای جیوه  $65/52 \text{ mg/g}$  بود که کمتر از مطالعه حاضر است. پیلائی<sup>۲۴</sup> و همکاران (۲۰۱۳) [۲۲]، نانو لوله‌های کربنی چند دیواره را برای جذب جیوه، به وسیله‌ی گوگرد عامل دار کردند و بیشینه ظرفیت جذب جاذب سنتز شده‌ی خود را (S-) MWCNTs برای جیوه،  $72/8 \text{ } \mu\text{g/g}$  گزارش نمودند که این مقدار نیز بسیار کمتر از مطالعه حاضر است. مقدار کم پارامتر  $1/n$  و مقادیر بزرگتر پارامتر  $K_f$  نشان می‌دهد که جاذب MWCNTs-SH تمایل زیادی برای حذف جیوه دارد.

<sup>17</sup> Monolayer

<sup>18</sup> Homogeneous

<sup>19</sup> Multilayer

<sup>20</sup> Heterogeneous

<sup>21</sup> Chelating resin

<sup>22</sup> Gupta

<sup>23</sup> Zhang

<sup>24</sup> Pillay



- [17] Mori K, Sasaki Y, Sai S, Kaneda S, Hirahara H, Oishi Y, et al. Electrochemical polymerization of 2-(dioctylamino)-1, 3, 5-triazine-4, 6-dithiol on iron plates. *Langmuir* 1995;11:1431–4.
- [18] Blue LYL, Jana P, Atwood D a. Aqueous mercury precipitation with the synthetic dithiolate, BDTH2. *Fuel* 2010;89:1326–30.
- [19] Hutchison A, Atwood D, Santilliann-jiminez QE. The removal of mercury from water by open chain ligands containing multiple sulfurs. *J Hazard Mater* 2008;156:458–65.
- [20] Sánchez-Polo M, Rivera-Utrilla J. Adsorbent-adsorbate interactions in the adsorption of Cd(II) and Hg(II) on ozonized activated carbons. *Environ Sci Technol* 2002;36:3850–4.
- [21] Zhang C, Sui J, Li J, Tang Y, Cai W. Efficient removal of heavy metal ions by thiol-functionalized superparamagnetic carbon nanotubes. *Chem Eng J* 2012;210:45–52.
- [22] Pillay K, Cukrowska EM, Coville NJ. Improved uptake of mercury by sulphur-containing carbon nanotubes. *Microchem J* 2013;108:124–30.
- [23] Xiong C, Li Y, Wang G, Fang L, Zhou S, Yao C, et al. Selective removal of Hg(II) with polyacrylonitrile-2-amino-1,3,4-thiadiazole chelating resin: Batch and column study. *Chem Eng J* 2015;259:257–65.
- [24] Gupta A, Vidyarthi SR, Sankararamkrishnan N. Enhanced sorption of mercury from compact fluorescent bulbs and contaminated water streams using functionalized multiwalled carbon nanotubes. *J Hazard Mater* 2014;274:132–44.
- wall carbon nanotubes and their self-assembly. *Appl Phys Lett* 2004;85:3229–31.
- [10] Dujardin MC, Caze C, Vroman I. Ion-exchange resins bearing thiol groups to remove mercury. Part 1: synthesis and use of polymers prepared from thioester supported resin. *React Funct Polym* 2000;43:123–32.
- [11] Bandaru NM, Reta N, Dalal H, Ellis A V, Shapter J, Voelcker NH. Enhanced adsorption of mercury ions on thiol derivatized single wall carbon nanotubes. *J Hazard Mater* 2013;261C:534–41.
- [12] Korneva G. Functionalization of carbon nanotubes. 2008.
- [13] Scheibe B, Borowiak-palen E, Kalenczuk RRJ. Oxidation and reduction of multiwalled carbon nanotubes — preparation and characterization. *Mater Charact* 2010;61:185–91.
- [14] Khan H, Ahmed MJ, Bhangar MI. A simple spectrophotometric determination of trace level mercury using 1,5-diphenylthiocarbazone solubilized in micelle. *Anal Sci* 2005;21:507–12.
- [15] Sağ Y, Aktay Y. Application of equilibrium and mass transfer models to dynamic removal of Cr(VI) ions by Chitin in packed column reactor. *Process Biochem* 2001;36:1187–97.
- [16] Lim JK, Yun WS, Yoon M, Lee SK, Kim CH, Kim K, et al. Selective thiolation of single-walled carbon nanotubes. *Synth Met* 2003;139:521–7.



# Performance of Amino and Thiolated Multi-walled Carbon Nanotubes for Removal of Mercury from Aqueous Solutions

M. Hadavifar<sup>1\*</sup>, N. Bahramifar<sup>2</sup>, H. Younesi<sup>3</sup>, F. Mahdad<sup>4</sup>

1- Assist Prof. of Environment, Dept. of environmental engineering, Hakim sabzevari University, Sabzevar

2- Associate Prof. of Environment, Dept. of Natural Resources, Tarbiat Modares University, Noor

3- Assist Prof. of Environment, Dept. of Natural Resources, Tarbiat Modares University, Noor

4- Msc graduated of Environment, Dept. of Natural Resources, Tarbiat Modares University, Noor

mhadavifar@yahoo.com

## Abstract:

Mercury is a highly toxic and accumulative metal and its compounds, especially methyl mercury, are neurotoxins which cause blockage of the enzyme sites and interfere in protein synthesis. The fate of inorganic, mercury ions in nature is its turning into methyl mercury due to the aerobic action of microorganisms. Mercury is a toxic metal that causes the serious environmental problems. The main sources of mercury ions in aquatic ecosystems are divergent, chloralkali wastewater, oil refineries, power generation plants, paper and pulp manufacturing, rubber processing and fertilizers industries. Various methods have been used for removing heavy metals from aqueous environment such as reverse osmosis, chemical precipitation, ion exchange, coagulation and adsorption. Among these methods, adsorption process is extensively used for the uptake and pre-concentration of heavy metal ions from aqueous solutions. Many carbon-based nanoparticles (CNTs) have been developed to remove heavy metals from aqueous media. They are promising material for numerous applications due to their unique electrical, mechanical, thermal, optical and chemical properties. In addition, CNTs are proven to be superior adsorbents for several divalent metal ions in water, because of their capability to establish ( $\pi$ - $\pi$ ) electrostatic interactions as well as for their large surface areas. Therefore, they have received considerable attention for usage in analytical chemistry and environmental remediation. Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were the first observed CNTs involving of up to several tens of graphite shells. The sorption capability of MWCNTs is related mainly to the functional groups attached on its surface. Generations of functional groups on the surface carbon nanotubes improves the reactivity and provides active sites for further chemical modifications. Many researchers have developed amino and thiol functionalization on carbon-based adsorbents and CNTs in order to increase the adsorption capacity, selectivity and removal efficiency of heavy metals and organic compounds. Among these functional groups, the thiols have an excellent binding ability to some metals such as silver, mercury, copper, nickel and zinc. In present study, multi-walled carbon nanotubes were functionalized in four stages to create thiolated multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs-SH). The synthesized amino and thiolated MWCNTs were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and elemental analysis (CHNS) to ensure successfully entailing the functional groups on MWCNTs surface. The efficiency of all synthesized MWCNTs in mercury removal was investigated. MWCNTs-SH was more efficient rather than other synthesized adsorbents in mercury removal from aqueous solutions. Furthermore, increasing in adsorbent dosage concluded an enhanced mercury removal and the MWCNTs-SH in a low dosage can give a high mercury removal. Solution pH has a more effect on mercury removal. When the pH increased from 2 to 8 the removal percentage ranged from 9.8 to 92%. The data fitted by Langmuir isotherm model ( $R^2=0.966$ ) better than Freundlich model ( $R^2=0.935$ ). The obtained maximum adsorption capacity ( $q_m$ ) by Langmuir model was 206.64 mg/g while its experimental value was 160.90 mg/g and was higher than that reported in other literatures. Thus the prepared synthesized adsorbent has high efficiency for mercury removal from aqueous solutions.

**Keywords:** MWCNTs, Mercury, Thiol functional group, Isotherm models