

## بررسی کارایی ستون جریان پیوسته نانولوله‌های کربنی شکل‌دهی شده در حذف مواد آلی طبیعی از محلول آبی

علی نقی زاده<sup>۱</sup>، سیمین ناصری<sup>۲\*</sup>

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۱/۱۷ تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۴/۰۸

### چکیده

**زمینه و هدف:** مواد آلی طبیعی مخلوط پیچیده‌ای از پلی‌الکترولیت‌های با وزن مولکولی متفاوت هستند که عمدتاً از تجزیه بقایای گیاهان و حیوانات تولید می‌شوند. مواد آلی طبیعی توسط روش‌های تصفیه مختلفی از آب قابل حذف است. هدف از مطالعه حاضر بررسی کارایی نانولوله‌های کربنی شکل‌دهی شده در حذف مواد آلی طبیعی از محلول آبی است.

**روش بررسی:** در این مطالعه برای حذف مواد آلی از نانولوله‌های شکل‌دهی شده در ستون جریان پیوسته استفاده شد. متغیرهای مختلفی از جمله  $pH$  نقطه صفر،  $pH$ ، غلظت‌های مختلف مواد آلی طبیعی و همچنین ایزوترم‌ها مورد مطالعه قرار گرفت.

**یافته‌ها:** نتایج بررسی اثر  $pH$  نشان داد که ظرفیت جذب سطحی مواد آلی طبیعی با کاهش  $pH$  افزایش می‌یابد.  $pH$  نقطه صفر ( $pH_{ZPC}$ ) برای نانولوله‌های کربنی مورد استفاده در این پژوهش برابر ۶ بود. همچنین نتایج آزمایشات ایزوترم‌های فروندلیچ، لانگمویر و  $BET$  نشان داد که ضریب رگرسیون  $R^2$  برای ایزوترم فروندلیچ نسبت به دو ایزوترم دیگر برای نانولوله‌های کربنی مورد استفاده در این تحقیق بالاتر بود. آزمایشات ستون جذب پیوسته در غلظت‌های مواد آلی طبیعی ورودی مختلف نشان داد که ظرفیت جذب سطحی نانولوله‌های کربنی برای غلظت‌های مواد آلی طبیعی ورودی  $10$ ،  $5$  و  $3$  به ترتیب برابر  $53/46$ ،  $30/40$ ،  $24/75$   $mg/g$  بود.

**نتیجه‌گیری:** از نتایج این مطالعه می‌توان نتیجه گرفت که نانولوله‌های کربنی شکل‌دهی شده جاذب موثری برای حذف مواد آلی طبیعی از محلول آبی است.

**واژگان کلیدی:** نانولوله‌های کربنی، شکل‌دهی، مواد آلی طبیعی، جریان پیوسته

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

۲. (نویسنده مسئول) استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و رئیس مرکز تحقیقات کیفیت آب، پژوهشکده محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران.  
naserise@tums.ac.ir

## مقدمه

در میان آلاینده‌های موجود در آب، حضور مواد آلی طبیعی (NOMs) به عنوان فاکتور مهمی تلقی می‌شود که همواره در تصفیه‌خانه‌های آب شهری مساله‌ساز بوده است. NOM مجموعه‌ای از ترکیبات آلی است که از منابع طبیعی و مصنوعی نشأت گرفته و از نظر واکنش‌پذیری، ساختار و رنگ متفاوت است. بطور کلی اثرات حضور NOM بر کیفیت آب و فرایندهای تصفیه عبارتند از: (۱) اثر منفی بر کیفیت آب و فرایندهای تصفیه، (۲) افزایش دوز ماده منعقد کننده و ماده گندزدا و تشکیل فرآورده‌های جانبی گندزدایی (DBPs)، (۳) افزایش رشد بیولوژیکی در شبکه توزیع و (۴) افزایش مقدار فلزات سنگین و آلاینده‌های آلی (۱-۳).

مواد آلی طبیعی توسط روش‌های تصفیه مختلفی از آب قابل حذف است. انعقاد و لخته‌سازی، شناورسازی با هوای محلول، فیلتراسیون مستقیم، فیلتراسیون غشایی، فرایندهای اکسیداسیون و فرایند تبادل یون از جمله روش‌هایی هستند که در حذف مواد آلی طبیعی مورد استفاده قرار می‌گیرد. فرایند 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 نانومواد از جمله نانولوله‌های کربنی (CNTs)، به عنوان یک عضو جدید از خانواده کربن می‌تواند برای حذف NOM مورد توجه قرار گیرد. نانولوله‌های کربنی تک ورقه‌های گرافیتی هستند که به شکل استوانه پیچیده شده‌اند. این مواد دارای خواص ساختاری، مکانیکی و الکتریکی فوق العاده‌ای هستند که ناشی از خواص ویژه پیوندهای کربنی، ماهیت شبه تک بعدی ساختمانی و تقارن استوانه‌ای آنهاست. قطر نانولوله‌های کربنی در حد چند نانومتر و طولشان در حد چند میکرومتر است و خواص آنها به الیاف گرافیتی ایده‌ال نزدیک است (۴). نانولوله‌های کربنی به طور کلی به دو دسته تقسیم می‌شوند: نانولوله‌های کربنی تک دیواره (SWCNT) و نانولوله‌های کربنی چند دیواره (MWCNT). چنانچه نانولوله کربنی فقط شامل یک لوله گرافنی باشد، نانولوله تک دیواره و اگر شامل چندین لوله متحد‌المرکز گرافنی باشد

نانولوله چند دیواره نامیده می‌شود. قطر نانولوله‌های کربنی تک دیواره معمولاً از ۰/۴ تا ۲/۵ nm و قطر نانولوله‌های کربنی چنددیواره تا چند صد نانومتر متغیر است (۵). تحقیقات اخیر نشان داده است که نانولوله‌های کربنی جاذب بسیار خوبی برای آلاینده‌هایی همچون دی‌اکسین‌ها، بنزن، ۱، دو دی کلروبنزن، تری‌هالومتان‌ها و هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای (PAHs) است (۶-۹). مکانیزم‌های مختلفی ممکن است به طور همزمان در جذب سطحی مواد آلی بر نانولوله‌های کربنی تاثیرگذار باشد. این مکانیزم‌ها عبارتند از: فعل و انفعالات هیدروفوبیکی، پیوندهای  $\pi-\pi$  (پای-پای)، فعل و انفعالات الکترواستاتیکی و پیوندهای هیدروژنی. مکانیزم غالب برای انواع مختلف مواد شیمیایی متفاوت است. به طور کلی واکنش‌های  $\pi-\pi$  بستگی به شکل و اندازه سیستم آروماتیک و توزیع مولکول‌های واحد دارد. با توجه به مطالعات اخیر، پیوندهای  $\pi-\pi$  بین ترکیبات آروماتیک و CNT با افزایش حلقه‌های آروماتیک در مولکول‌های آروماتیک افزایش می‌یابد (۱۰، ۱۱). در تحقیق حاضر کارایی ستون پیوسته نانولوله‌های کربنی شکل دهی شده در حذف مواد آلی طبیعی از محلول آبی مورد مطالعه قرار گرفته است.

## مواد و روش‌ها

این پژوهش یک تحقیق کاربردی و از نوع مداخله‌ای با مقایسه قبل و بعد است. جهت انجام این تحقیق از یک ستون جذب پیوسته و آکنده با CNTs شکل‌دهی شده در مقیاس پایلوت استفاده شد. بعد از طراحی پایلوت، غلظت خاصی از اسید هیومیک به عنوان شاخص ترکیبات آلی طبیعی (NOM) تهیه شده و در داخل مخزن تغذیه ریخته شد و با تنظیم دبی روی مقدار خاص، محلول از ستون جذب که جرم خاصی از نانولوله‌های کربنی در آن وجود داشت عبور کرد. غلظت ورودی و خروجی از ستون جذب به طور پیوسته پایش شد و داده‌های لازم برای تعیین نقطه شکست و همچنین نقطه اشباع استخراج شد.

## سنتز نانولوله‌های کربنی

تهیه شد و غلظت‌های مورد نیاز از این محلول ساخته شد. به منظور آنالیز نمونه‌های NOM از دستگاه TOC analyzer مدل TOC-VCSH, Shimadzu استفاده شد.

آزمایشات حذف مواد آلی طبیعی توسط نانولوله‌های کربنی برای بررسی مکانیزم جذب ابتدا pH نقطه صفر و همچنین pH بهینه توسط آزمایش‌های ناپیوسته تعیین شد. در مطالعه حاضر برای تعیین  $pH_{ZPC}$  به روش زیر عمل شد: یک سری ارلن مایر ۵۰ mL از آب دیونیزه با pH ابتدایی در محدوده ۲ تا ۱۲ فراهم شد. برای تنظیم pH در محدوده اسیدی از اسید هیدروکلریک و در محدوده قلیایی از هیدروکسید سدیم استفاده شد. حدود ۲۰ mg نانولوله کربنی در هر ارلن مایر ریخته شد و به مدت یک شب در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  باقی ماند تا به حالت تعادل برسد. بعد از این مدت زمان pH نهایی توسط pH متر اندازه‌گیری شد و نمودار آن در مقابل pH ابتدایی برای هر دو رنج اسیدی و قلیایی رسم گردید.  $pH_{ZPC}$  را می‌توان نقطه‌ای در نظر گرفت که منحنی pH نهایی در مقابل ابتدایی خط  $y=x$  را قطع می‌کند سپس با توجه به اهداف این پژوهش، تاثیر غلظت NOM ورودی و همچنین ایزوترم‌ها مشخص شد. در نهایت غلظتی از NOM ورودی که ظرفیت جذب در آن بیش از بقیه بود انتخاب شد. جنس ستون‌های جذب به منظور جلوگیری از خوردگی و زنگ زدن از Stainless Steel 304 استفاده شد. نانولوله‌ها در قسمت انتهایی ستون قرار گرفت و بقیه ستون به منظور یکنواخت شدن با پرل شیشه‌ای پر شد. جریان ورودی شامل غلظت‌های مختلف NOM ورودی با دبی ۵ mL/min برقرار شد. در فواصل زمانی یک ساعته غلظت NOM در خروجی اندازه‌گیری شد و این عمل تا هنگامی که غلظت ورودی و خروجی با هم برابر شوند ادامه پیدا کرد. پس از اشباع نانولوله‌های موجود در ستون، این مواد از ستون خارج و برای انجام روش‌های بازآوری آماده شد. با توجه به اهداف این تحقیق آزمایشات حذف در ستون پیوسته جذب در ۳ غلظت ورودی ( $C_0$ ) مختلف شامل ۱۰، ۵، و ۳ mg/L انجام گرفت. همچنین جرم جاذب نیز ۱ g و ۲ g انتخاب شد.

نانولوله‌های کربنی توسط روش ترسیب شیمیایی بخار (CVD) ساخته شد. در این روش واکنش‌های کاتالیتیکی برای سنتز نانولوله‌های کربنی در حضور CO-MO/MgO به عنوان کاتالیست انجام گرفت. روش CVD در یک کوره افقی شامل یک لوله کوارتز به قطر ۴۵ mm و طول ۱ m صورت پذیرفت. دمای کوره تا  $900^{\circ}\text{C}$  بالا برده شد. کاتالیست در یک بوته کوارتز قرار گرفت و سپس بوته در کوره افقی داخل لوله کوارتز قرار داده شد. کاتالیست در یک جریان هیدروژن با دبی ۵۰۰ mL/min به مدت ۶۰ min اضافه گردید. واکنش با حضور گاز متان به عنوان منبع کربن با دبی ۱۰۰۰ mL/min و در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱ h انجام شد. پس از این مدت کوره تا دمای محیط تحت گاز نیتروژن اتمسفر سرد شد و در پایان فرآورده نهایی شامل کاتالیست و نانولوله کربنی استحصال شد (۱۲).

## شکل دهی نانولوله‌های کربنی

شکل دهی نانولوله‌های کربنی به منظور جلوگیری از خروج نانولوله‌ها از ستون جذب به همراه آب خروجی و همچنین جلوگیری از پخش این مواد در محیط انجام می‌شود. برای شکل دهی نانولوله‌های کربنی از یک پیوند دهنده (Binder) شامل فورفوران و همچنین رزین فنولیک و پلی وینیل الکل (PVA) استفاده شد. مواد فوق به مدت ۲۰ min با هم در یک ظرف واکنش مخلوط گردید. پس از این مدت زمان، مخلوط حاصل توسط دستگاه اکسترودر به تبلت‌هایی با قطر ۵ mm و ضخامت ۱ mm تبدیل شد. پس از این مرحله، نانولوله‌های شکل دهی شده برای کربونیزه شدن در کوره با دمای  $800^{\circ}\text{C}$  قرار گرفت. پس از سرد شدن کوره، محصول حاصل که تبلت‌هایی با تخلخل زیاد بود برای حذف NOM در ستون مورد استفاده قرار گرفت.

## آنالیز نمونه‌های NOM

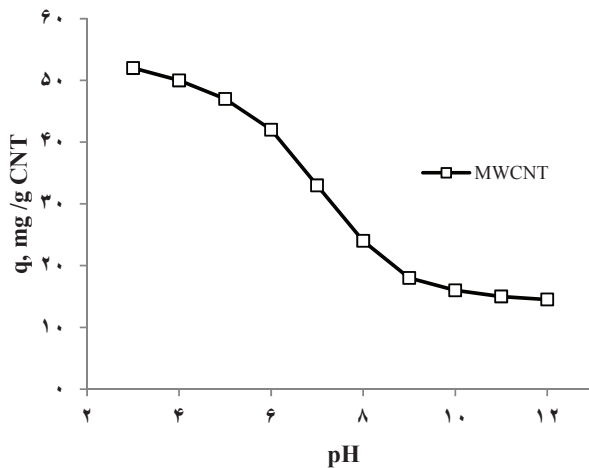
در این پژوهش برای تهیه نمونه‌های سنتتیک مواد آلی طبیعی هیدروفوبیک از اسید هیومیک تولید شرکت ACROS استفاده شد. ابتدا یک محلول استوک با غلظت ۵۰۰ mg/L

یافته‌ها

تصویر نانولوله‌های کربنی پس از فرایند شکل‌دهی در شکل (۱) ارائه شده است. نتایج حاصل از تعیین نقطه  $pH$  نقطه صفر  $(pH_{ZPC})$  در نمودار (۱) نشان داده شده است. با توجه به این نمودار مشخص می‌شود که  $pH_{ZPC}$  برای نانولوله‌های کربنی چند دیواره مورد استفاده در این تحقیق برابر ۶ است.

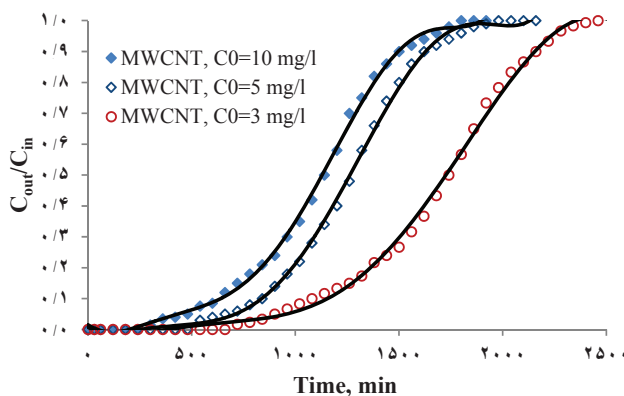


شکل ۱ تصویر نانولوله‌های کربنی شکل‌دهی شده

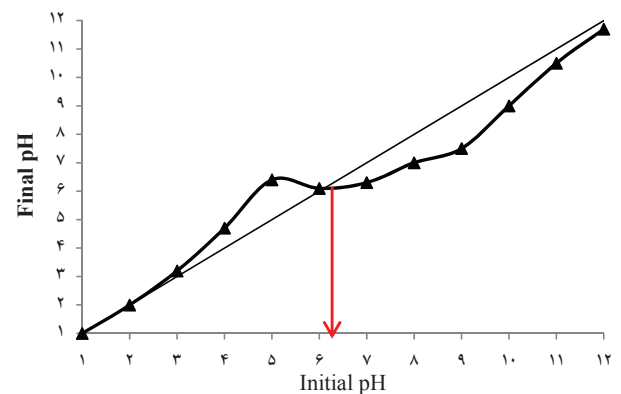


نمودار (۲) اثر  $pH$  بر میزان جذب سطحی نانولوله‌های کربنی چند دیواره

برای بررسی تاثیر غلظت ورودی مواد آلی طبیعی بر میزان جذب سطحی از سه غلظت مختلف NOMs ورودی برابر ۱۰، ۵ و ۳  $mg/L$  استفاده شد. دبی ورودی در هر مرحله ثابت و برابر ۵  $mL/min$  و زمان تماس بستر خالی (EBRT) برابر ۹۰ S بود. سیستم تا رسیدن به حالت اشباع کامل مورد سنجش قرار گرفت. در نمودار (۳) نتایج حاصل از منحنی‌های نقطه شکست نانولوله‌های کربنی در غلظت‌های مختلف NOM نشان داده شده است.

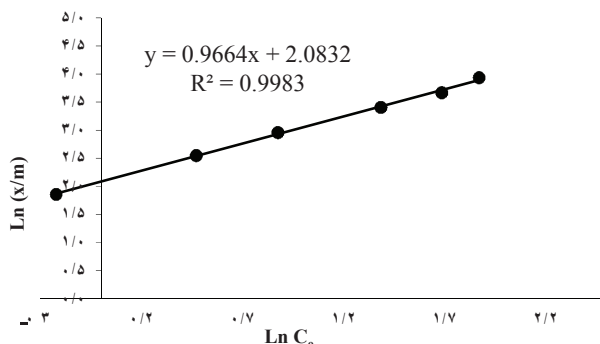


نمودار (۳) منحنی‌های نقطه شکست نانولوله‌های کربنی در غلظت‌های مختلف NOM

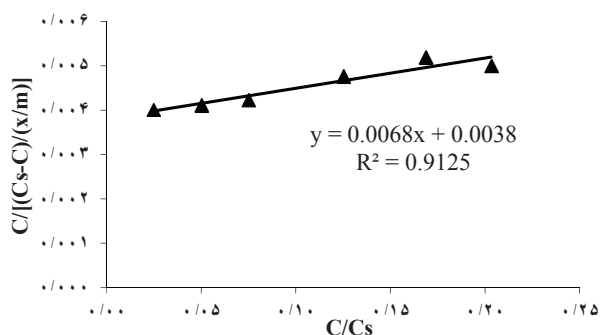


نمودار (۱) تعیین نقطه  $pH$  نقطه صفر  $(pH_{ZPC})$  برای نانولوله‌های کربنی

در نمودار (۲) نتایج حاصل از اثر  $pH$  بر میزان جذب سطحی نانولوله‌های کربنی نشان داده شده است. با توجه به این نمودار ملاحظه می‌شود که با افزایش  $pH$  ظرفیت جذب سطحی نانولوله‌های کربنی کاهش می‌یابد.



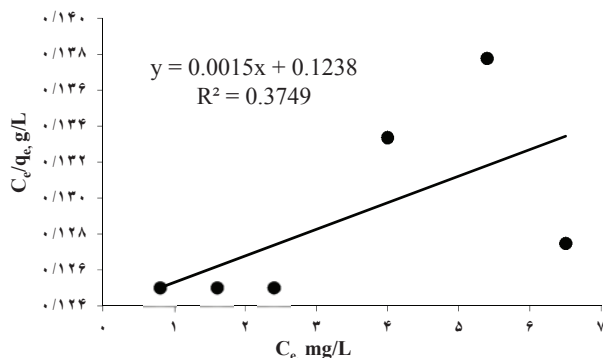
نمودار (۵) ایزوترم جذب سطحی فروندلیچ برای جذب سطحی NOMs بر روی نانولوله‌های کربنی



نمودار (۶) ایزوترم جذب سطحی BET برای جذب سطحی NOMs بر روی نانولوله‌های کربنی

در مطالعه حاضر نقطه شکست در نسبت  $C_{out}/C_e$  برابر  $0.05$  در نظر گرفته شد. برای غلظت ورودی  $10 \text{ mg/L}$ ، حجم آب عبوری از ستون جذب تا رسیدن به نقطه شکست که در زمان  $8 \text{ h}$  رخ داد برابر  $2.4 \text{ L}$  و ظرفیت جذب برابر  $23.6 \text{ mg/g}$  بود. همچنین ستون جذب در زمان  $27 \text{ h}$  به نسبت  $C_{out}/C_e$  برابر  $0.94$  رسید. در این نقطه ظرفیت جذب سطحی  $53.3 \text{ mg/g}$  بود. در نهایت در زمان  $30 \text{ h}$  ستون به نقطه اشباع کامل رسید یعنی غلظت خروجی برابر غلظت ورودی گردید. ظرفیت نهایی جذب سطحی ستون در نقطه اشباع کامل برابر  $53.5 \text{ mg/g}$  بود.

در نمودارهای (۴)، (۵) و (۶) نتایج حاصل از رسم ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و BET نشان داده شده است. همچنین در جدول (۱) ضرایب ایزوترم‌های جذب ارائه شده است.



نمودار (۴) ایزوترم جذب سطحی لانگمویر برای جذب سطحی NOMs بر روی نانولوله‌های کربنی

جدول (۱) پارامترهای ایزوترم‌های جذب سطحی نانولوله‌های کربنی

ایزوترم BET			ایزوترم لانگمویر			ایزوترم فروندلیچ		
$R^2$	$X_m$ (mg/g)	a (g/mg min)	$R^2$	b (L/mg)	$q_m$ (mg/g)	$R^2$	n	$K_f$ (mg/g)(mg/L) <sup>n</sup>
0.91	94.21	2.78	0.37	8.07	83.66	0.99	1.03	8.03

## بحث

با توجه به نمودار (۱) ملاحظه می‌شود که  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  برای نانولوله‌های کربنی مورد استفاده در این تحقیق برابر ۶ است. این نتیجه بدین معنا است که در  $\text{pH}$ های بالاتر از ۶ بار سطحی نانولوله‌ها منفی است. یکی از دلایل کاهش  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  در نانولوله‌های عامل‌دار شده اثر دانسیته گروه‌های عاملی کربوکسیلی است. با توجه به شکل (۲) مشخص می‌شود که با ثابت بودن میزان غلظت ورودی NOMs و تغییر میزان  $\text{pH}$  از ۲ تا ۱۲ میزان جذب سطحی با کاهش  $\text{pH}$  افزایش یافته است. این نتایج با دیگر مطالعات که از جاذب‌هایی مثل کربن فعال برای جذب سطحی مواد آلی طبیعی استفاده نموده‌اند نیز همخوانی دارد (۱۵-۱۳). هنگامی که  $\text{pH}$  افزایش می‌یابد تراکم و حالت پیچشی مولکول‌های NOMs کاهش می‌یابد و به تبع آن ممکن است ظرفیت جذب کاهش یابد. علاوه بر این، هنگامی که  $\text{pH}$  افزایش می‌یابد بار مواد آلی طبیعی با گروه‌های کربوکسیلی و فنلی بیشتر منفی می‌شود (۱۶). بنابراین در  $\text{pH}$ های بالاتر نیروهای دافعه بین NOMs و CNTs افزایش یافته که این موارد به نوبه خود موجب کاهش میزان جذب سطحی مواد آلی طبیعی بر روی نانولوله‌های کربنی می‌شود. نمودارهای ۴ تا ۶ نتایج حاصل از آزمایشات مربوط به ایزوترم‌های فروندلیچ، لانگمویر و BET در غلظت‌های مختلف NOMs نشان می‌دهد، مشخص می‌شود که میزان ضریب رگرسیون ( $R^2$ ) در معادله فروندلیچ برای نانولوله‌های مورد استفاده در این تحقیق نزدیک به ۰/۹۹ است. بنابراین با اطمینان زیاد می‌توان اثبات نمود که جذب NOMs هیدروفوبیک بر روی نانولوله‌های کربنی از ایزوترم فروندلیچ تبعیت می‌کند. نتایج مشابهی در مطالعات دیگر که جذب مواد آلی طبیعی را بر روی جاذب‌هایی از قبیل کربن فعال بررسی کرده‌اند گزارش شده است (۱۵، ۱۷، ۱۸). در ایزوترم فروندلیچ جذب مواد از فاز مایع بر روی جاذب در لایه‌های مختلف با انرژی‌های جذب سطحی مختلف انجام می‌شود. بنابراین با توجه به این خصوصیت ایزوترم فروندلیچ می‌توان چنین دریافت که بر خلاف ایزوترم لانگمویر که جذب مواد بر روی

جاذب تنها بر روی یک لایه انجام می‌شود، جذب NOMs بر روی CNTs در لایه‌های مختلف با سطح انرژی متفاوت انجام گرفته است (۱۹).

در منابع مختلف علمی نقطه شکست را مقادیر مختلفی عنوان نموده‌اند برخی از این منابع نقطه شکست را نقطه در نظر می‌گیرند که غلظت آلاینده در پساب نمایان شود. در برخی دیگر از منابع نقطه شکست نقطه‌ای است که نسبت غلظت خروجی به ورودی به حدود ۰/۰۵ برسد که دومین منابع اطلاعات دقیق‌تری را ارائه می‌دهد (۱۹). تحلیل منحنی موجی جذب در قسمت‌های سه‌گانه به این شرح است که در قسمت اول منحنی با توجه به اینکه تعداد سایت‌های خالی بر روی جاذب زیاد است بنابراین جاذب ظرفیت حذف کل NOMs موجود در آب ورودی را دارا است و در نتیجه پس از عبور آب محتوی NOMs از ستون در خروجی غلظت مواد آلی طبیعی در حد ناچیزی باقی می‌ماند. هنگامی که این سایت‌های جذب به مرور توسط NOMs پوشیده می‌شوند، ظرفیت جذب کاهش یافته و ستون جذب ظرفیت حذف کامل NOMs ورودی به آن را نداشته و همان‌گونه که در قسمت دوم منحنی جذب مشاهده می‌شود غلظت مواد آلی طبیعی در خروجی ستون شروع به افزایش می‌کند تا اینکه در نهایت غلظت خروجی ستون با غلظت ورودی به آن برابر می‌شود که به این نقطه، نقطه اشباع ستون گفته می‌شود. از این نقطه به بعد هیچ گونه حذفی از NOMs در ستون صورت نمی‌گیرد مگر اینکه جاذب موجود در ستون بازآوری شده و مجدداً مورد استفاده قرار گیرد (۲۰). به طور کلی جذب سطحی مولکول‌های NOMs بر روی جاذب‌هایی مثل کربن فعال توسط مکانیزم‌های مانند فعل و انفعالات الکترواستاتیکی، برهم‌کنش‌های هیدروفوبیک (مثل نیروی واندروالس)، واکنش‌های  $\pi-\pi$  و پیوندهای هیدروژنی توضیح داده می‌شود. این فعل و انفعالات به عنوان عوامل جذب سطحی NOMs بر روی جاذب‌هایی مثل کربن فعال در متون علمی مختلف توسط محققین پیشنهاد شده است (۱۵). با توجه به ساختار گرافیتی CNTs در بسیاری از موارد خصوصیات آن شبیه به کربن فعال

نانولوله‌های کربنی دارد. همچنین بیشترین ظرفیت جذب طبق ایزوترم لانگمویر برابر  $83/66 \text{ mg/g}$  بود. نتایج حاصل از مطالعه ستون پیوسته نشان داد که با افزایش غلظت مواد آلی طبیعی در ورودی ستون زمان رسیدن به نقطه شکست کاهش می‌یابد و ظرفیت جذب نیز افزایش می‌یابد. بنابراین با توجه به نتایج حاصل از مطالعه حاضر می‌توان نتیجه گرفت که با توجه به ظرفیت بالای نانولوله‌های کربنی در حذف مواد آلی طبیعی، این روش می‌تواند به عنوان یک روش کارآمد در حذف مواد آلی طبیعی از آب مورد استفاده قرار گیرد.

### تشکر و قدردانی

این مقاله بخشی از پایان نامه با عنوان "بررسی عملکرد نانولوله‌های کربنی بازآوری شده توسط فرایندهای اکسیداسیون شیمیایی با فنتون، تابش مایکروویو و امواج اولتراسوند در حذف مواد آلی طبیعی (NOMS) هیدروفوبیک از محلول آبی" در مقطع دکترا در سال ۱۳۹۱ و کد ۲۴۰/۲۶۸۶ است که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی تهران انجام شده است.

است. جذب و دفع بین NOMs هیدروفوبیک و CNTs با توجه به نوع بار سطحی آنها رخ می‌دهد، نیروهای واندروالس نیز به علت سطوح هیدروفوبیک نانولوله‌ها رخ خواهد داد. واکنش‌های  $\pi-\pi$  هم به علت حلقه‌های آروماتیکی موجود در NOMs عمل می‌کنند. پیوندهای هیدروژنی به علت اینکه مواد آلی طبیعی هیدروفوبیک ممکن است به عنوان دهنده‌های پیوندهای هیدروژنی عمل کنند برای توصیف جذب NOMs بر روی CNTs بکار می‌روند. علت اثر پیوندهای هیدروژنی، وجود تعداد زیادی از گروه‌های کربوکسیلیک یا فنولیک NOMs است (۲۱).

### نتیجه‌گیری

حذف مواد آلی طبیعی با استفاده از نانولوله‌های کربنی با افزایش pH کاهش می‌یابد. شرایط بهینه جذب مواد آلی طبیعی در pH حدود ۳ رخ می‌دهد. مطالعات ایزوترمی نشان می‌دهد که ایزوترم فروندلیچ با ضریب همبستگی ۰/۹۹ تطابق بیشتری برای توصیف فرایند جذب مواد آلی طبیعی توسط

### منابع

- 1- Matilainan A, Sillanpaa M. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. *Chemosphere*. 2010; 80(4):351-65.
2. Naghizadeh A, Nasser S, Mahvi AH, Nabizadeh R, Rezaei Kalantari R. Continuous adsorption of natural organic matters in a column packed with carbon nanotubes. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*. 2013;11:14.
3. Dehghani MH, Naghizadeh A, Rashidi A, Derakhshani E. Adsorption of reactive blue 29 dye from aqueous solution by multi wall carbon nanotubes. *Desalination and Water Treatment*. 2013;51(40-42):7655-62.
- 4- Reich S, Thomsen C, Maultzsch J. Carbon nanotubes: basic concepts and physical properties. *Colloid and Polymer Science*. 2004;282(11):1299-300.
- 5- Borm PJ, Robbins D, Haubold S, Kuhlbusch T, Fissan H, Donaldson K, et al. The potential risks of nanomaterials: a review carried out for ECETOC. *Particle and Fibre Toxicology*. 2006;3(1):11.
- 6- Gauden PA, Terzyk AP, Rychlicki G, Kowalczyk P, Lota K, Raymundo-Pinero E, et al. Thermodynamic properties of benzene adsorbed in activated carbons and multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Physical Letters*. 2006;421(4-6):409-14.
- 7- Tournus F, Charlier J-C. Ab initio study of benzene adsorption on carbon nanotubes. *Physical Review B*. 2005;71(16):165421.
- 8- Lu CS, Chung YL, Chang KF. Adsorption of trihalomethanes from water with carbon nanotubes. *Water Research*. 2005;39(6):1183-89.
- 9- Long RQ, Yang RT. Carbon nanotubes as a superior sorbent for nitrogen oxides. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2001;40(20):4288-91.
- 10- Pan B, Xing BS. Adsorption mechanisms of organic chemicals on carbon nanotubes. *Environmental Science and Technology*. 2008;42(24):9005-13.
- 11- Cockroft SL, Perkins J, Zonta C, Adams H, Spey SE, Low CMR, et al. Substituent effects on aromatic stacking interactions. *Organic and Biomolecular Chemistry*. 2007;5(7):1062-80.
- 12- Arasteh R, Masoumi M, Rashidi AM, Moradi L, Samimi V, Mostafavi S. Adsorption of 2-nitrophenol by multi-wall carbon nanotubes from aqueous solutions, *Applied Surface Science*. 2010; 256: 4447-55.
- 13- Vermeer A, Van Riemsdijk W, Koopal L. Adsorption of humic acid to mineral particles. 1. Specific and electrostatic interactions. *Langmuir*. 1998;14(10):2810-19.
- 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 Research*. 2002;36(18):4592-604.
- 15- Hyung H, Kim J-H. Natural organic matter (NOM) adsorption to multi-walled carbon nanotubes: ef-

- fect of NOM characteristics and water quality parameters. *Environmental Science & Technology*. 2008;42(12):4416-21.
- 16- Ritchie JD, Perdue EM. Proton-binding study of standard and reference fulvic acids, humic acids, and natural organic matter. *Geochimica Cosmochimica Acta* 2003;67:85-96.
- 17- Summers RS, Roberts PV. Activated carbon adsorption of humic substances: II Size exclusion and electrostatic interactions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2011;122(2):382-97.
- 18- Kilduff JE, Karanfil T, Weber WJ. Competitive interactions among components of humic acids in granular activated carbon adsorption systems: effects of solution chemistry. *Environmental Science & Technology*. 1996;30(4):1344-51.
- 19- Atieh MA, Bakather OY, Al-Tawbini B, Bukhari AA, Abuilawi FA, Fettouhi MB. Effect of carboxylic functional group functionalized on carbon nanotubes surface on the removal of lead from water. *Bioinorganic Chemistry and Application*. 2010; doi:10.1155/2010/603978.
- 20- Issabayeva G, Aroua MK, Sulaiman NM. Continuous adsorption of lead ions in a column packed with palm shell activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*. 2008(1-2);155:109-13.
- 21- Crittenden JC, Rhodes TR, Hand DW, Howe KJ, Tchobanoglous G. *Water Treatment: Principles and Design*. New York: John Wiley & Sons; 2005.

## Survey of reformed continuous flow carbon nanotubes column efficiency in removal of natural organic matters from aqueous solution

A. Naghizadeh<sup>1</sup>, S. Nasser<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> Department of Environmental health engineering, Faculty of health, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran.

<sup>2</sup> Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, and Center for water Quality Research (CWQR), Institute for Environmental Research (IER), Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

Received: 6 April 2015; Accepted: 29 June 2015

### ABSTRACT

**Background and Objective:** Natural organic matters (NOMs) are a mixture of chemically complex polyelectrolytes with varying molecular weights, produced mainly from the decomposition of plants and animal residues. Various purification methods are used for removal of NOMs from water. The objective of this study was to remove NOMs from aqueous solution using reformed continuous carbon nanotubes column.

**Materials and Methods:** The removal of NOMs from aqueous solution using reformed continuous carbon nanotubes column was studied. Effect of several variables such as zero point of pH ( $pH_{ZPC}$ ), pH, influent concentration of natural organic matters were studied and different isotherms were assessed.

**Results:** Investigation of pH effect showed that the adsorbability of NOMs increased with decreasing of pH. The experiments indicated that carbon nanotubes (CNT) samples exhibit  $pH_{ZPC}$  around 6. Results from Freundlich, Langmuir, and BET isotherm experiments revealed that the correlation coefficient  $R^2$  in Freundlich model was higher than that of Langmuir. In addition, experiments of continuous flow in different initial concentrations of NOMs showed that the adsorption capacities of CNT were 53.46, 30.40, and 24.75 mg/g for NOMs initial concentrations of 10, 5, and 3 mg/L, respectively.

**Conclusion:** The present study shows that CNTs have high potential for adsorption of NOMs from aqueous solution.

**Keywords:** carbon nanotubes, reformation, natural organic matters, continuous flow

---

\*Corresponding Author: [naserise@tums.ac.ir](mailto:naserise@tums.ac.ir)