

تهیه نانوجاذب مهندسی با قابلیت حذف مواد آلی برای فیلترهای شنی تصفیه آب

سعید اسکندری^{۱*}، علی ترابیان^۲، غلامرضا نبی بیدهندی^۳، مجید بغدادی^۴، بهنوش امین‌زاده^۵

۱ دانشجوی دکتری مهندسی محیط‌زیست، دانشکده محیط‌زیست دانشگاه تهران

atorabi@ut.ac.ir

۲. استاد گروه مهندسی محیط‌زیست، دانشکده محیط‌زیست دانشگاه تهران

ghhendi@ut.ac.ir

۳. استاد گروه مهندسی محیط‌زیست، دانشکده محیط‌زیست دانشگاه تهران

m.baghdadi@ut.ac.ir

۴. استادیار گروه مهندسی محیط‌زیست، دانشکده محیط‌زیست دانشگاه تهران

bamin@ut.ac.ir

۵. استادیار گروه مهندسی محیط‌زیست، دانشکده محیط‌زیست دانشگاه تهران

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۴/۵/۲۵

تاریخ وصول مقاله: ۱۳۹۳/۱۱/۲۴

چکیده

فیلترهای شنی بخش ضروری فرایندهای تصفیه متعارف‌اند. ذرات سیلیس فیلترهای تند شنی در حذف مواد آلی محلول، پتانسیل کمی دارند. با ایجاد پوششی از نانولوله‌های کربنی روی ذرات سیلیس، نه تنها می‌توان مشکلات استفاده از نانولوله‌های کربنی در حالت دوغابی را برطرف کرد، بلکه می‌توان پتانسیل فیلترها را در حذف مواد آلی محلول افزایش داد. در این تحقیق از روش‌های فیزیکی و شیمیایی برای پوشش نانولوله کربنی روی سیلیس استفاده شده است. بررسی استحکام پوشش نشان می‌دهد که برخلاف پیوند فیزیکی، پیوند شیمیایی دارای استحکام قوی بین بستر و پوشش است. عکس‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی از بستر سیلیس نشان می‌دهد نانولوله‌های کربنی به صورت غیریکنواختی روی ذرات سیلیس پوشش یافته‌اند. نتایج جذب نشان می‌دهد با ایجاد پوشش روی سیلیس، میزان حذف هیومیک اسیدها از ۱ درصد سیلیس خام به بیش‌تر از ۷۰ درصد رسیده است. مطالعات احیا در محیط‌های قلیایی نشان‌دهنده شرایط بهینه واجذب در مدت زمان ۳۰ دقیقه و در $\text{pH}=13$ است، به طوری که ظرفیت جذب بعد از ۵ سیکل متوالی احیا در مقادیر مناسبی باقی مانده و به حدود ۴۰ میلی‌گرم به گرم رسیده است.

کلیدواژه

سیلیس، فیلتر شنی، مواد آلی، نانولوله کربنی.

۱. سرآغاز

از جنس ماسه سیلیسی‌اند که مکانیسم حذف در آن‌ها پیچیده و شامل صاف‌شدن مکانیکی، ته‌نشینی، جذب سطحی، اکسیداسیون شیمیایی و حتی بیولوژیکی است (Crittenden, et al., 2012; Reynolds, et al., 1995). مهم‌ترین و اساسی‌ترین مکانیسمی که سبب حذف ناخالصی‌های آب در فیلترهای تند ماسه‌ای می‌شود، فرایند جذب سطحی است. دو عامل اصلی جذب سطحی

فرایندهای متعارف تصفیه آب، شامل انعقاد، لخته‌سازی، ته‌نشینی، فیلتراسیون و گندزدایی است (ترابیان و همکاران، ۱۳۸۷) که هدف آن‌ها حذف کدورت، رنگ و پاتوژن‌های آب است (Venkata, et al., 2009). در فیلترها، ذرات لخته‌شده‌ای که در مرحله ته‌نشینی حذف نشده‌اند جدا می‌شوند (Reynolds and Richard, 1995). فیلترها عمدتاً

جاذب ممکن است نقش اصلی جذب به عهده یک یا چند عامل ذکر شده باشد (Xiao, et al., 2013). با آنکه نانولوله‌های کربنی پتانسیل بسیار بالایی در حذف مواد آلی داشته‌اند، در اغلب تحقیقات گذشته استفاده از آن‌ها به صورت مستغرق بوده که همین امر کاربرد آن‌ها را محدود کرده است. کاربرد آن‌ها در فرایند حذف مواد آلی، سبب جذب بسیاری از مواد آلی روی آن‌ها می‌شود، اما همچنان می‌بایست این نانولوله‌ها را در پایان فرایند جذب، از محلول جدا کرد و جداسازی آن‌ها مستلزم به‌کارگیری روش‌های دیگر است، به خصوص آنکه به علت خاصیت نانویی آن‌ها این امر پیچیده‌تر نیز می‌شود. بنابراین، در صورتی که بتوان این نانولوله‌ها را روی بستری ثابت پوشش داد و از پوشش آن‌ها اطمینان یافت، می‌توان مشکل آن‌ها را برطرف کرد. یک راه مناسب برای این کار، پوشش آن‌ها روی ذرات سیلیس استفاده‌شده در فیلترهای تند شنی است. ذرات سیلیس، دارای خاصیت جذب سطحی برای مواد معلق‌اند، اما با پوشش نانولوله‌های کربنی روی آن‌ها، پتانسیل حذف مواد آلی محلول را دارند و می‌توانند در فیلترهای تند شنی به صورت لایه‌های مجزا یا مخلوط با ذرات سیلیس بدون پوشش استفاده شوند.

ایجاد پوششی با این شرایط در تحقیقات گذشته وجود نداشته است، اما Gao و همکارانش (۲۰۱۱) مشابه این تحقیق گرافن اکساید را روی ذرات سیلیکاژل پوشش داده بودند که از نانوجاذب جدید (GO_{sand}) برای حذف جیوه و رودآمین B (رنگ سنتزی) استفاده شده بود. یکی از مشکلات این تحقیق، بررسی نکردن استحکام پیوند بین گرافن اکساید و سیلیکاژل بوده است، به‌خصوص آنکه از عامل حرارت که عاملی فیزیکی است، برای ایجاد پیوند استفاده شده بود (Gao, et al., 2011). در تحقیقی دیگر نانولوله کربنی خام تک‌دیواره (اکسیدنشده و بدون ایجاد گروه‌های عاملی) بدون ایجاد پیوند کوالانسی به ذرات سیلیکاژل چسبیده شد که بر اساس نتایج تحقیق، پیوند از استحکام کافی برخوردار بوده است (Fujigaya, et al.,

ناخالصی‌ها روی ذرات سیلیس نیروهای الکترواستاتیک و جاذبه جرمی است (Reynolds and Richard, 1995). گاهی برای ارتقای کمی و کیفی فیلترها، علاوه بر سیلیس از بسترهای دیگری مانند زغال آنتراسیت و کربن فعال نیز استفاده می‌شود که در این حالت فیلتر از حالت تک‌لایه خارج و به فیلتر دو یا چندلایه تبدیل می‌شود. کربن فعال جاذب سطحی مؤثری است که پتانسیل زیادی در حذف مواد آلی (محلول و ذره‌ای) از آب دارد، اما سینتیک کند و مشکلات احیا، سبب شده است که کاربرد آن محدود باشد (Liu, et al., 2013). سینتیک کند جذب به علت ساختار میکروپور^۱ مانند کربن فعال و فاصله زیاد برای جذب آلاینده به درون محیط متخلخل به وجود می‌آید (Liu, et al., 2013). در ساختارهای میکروپور قطر حفره‌ها کوچک‌تر از ۲ نانومتر است که سبب می‌شود همه آلاینده‌های آلی، پتانسیل حذف نداشته باشند (Ji, et al., 2009).

امروزه توسعه فناوری‌های نوین، به ساخت و تولید ساختارهای دیگر کربنی منجر شده است که پتانسیل بالایی در حذف مواد آلی و پاتوژن‌های مقاوم داشته‌اند و از مهم‌ترین این ساختارها، نانولوله‌های کربنی^۲ است (Venkata, et al., 2009). نانولوله‌های کربنی با ساختارهای مزوپوری^۳ و قطر حفره‌هایی در حدود ۲ تا ۵۰ نانومتر پتانسیل حذف دامنه وسیعی از آلاینده‌های آلی با وزن‌های مولکولی کم تا مقادیر بزرگ را دارند. حذف مواد آلی از طریق نانولوله‌های کربنی در تحقیقات گذشته با آلاینده‌های گوناگون اثبات شده است که حذف رنگ‌های آلی، مواد دارویی، آفت‌کش‌ها، فنول، آمین‌های آروماتیک، مواد سمی و مواد آلی طبیعی نمونه‌هایی از تحقیقات انجام‌شده در حذف مواد آلی با نانولوله‌های کربنی است (Jin Gang, et al., 2014). پتانسیل نانولوله‌های کربنی در حذف مواد آلی به علت مجموعه‌ای از عوامل مختلف مانند خاصیت هیدروفوبیک^۴، تشکیل پیوندهای هیدروژنی، برهمکنش $\pi - \pi$ ، الکترون‌دهندگی و گیرندگی پیوند $\pi - \pi$ و نیروهای واندروالس^۵ است که در جذب هر ماده روی

محدوده ۲ تا ۱۲ میلی گرم بر لیتر و غلظت جاذب در محدوده ۵ تا ۴۰ گرم بررسی شد. برای ساخت محلول با غلظت‌های مختلف از کل کربن آلی، از پودر هیومیک اسید (اکروس - آمریکا) استفاده شد به طوری که محلول اولیه ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر از کل کربن آلی آماده شد، سپس محلول‌های مورد نیاز با غلظت پایین تر از محلول استوک اولیه تهیه شد. زمان تماس نیز در محدوده ۱۰ تا ۶۰ دقیقه بررسی شد. برای اندازه گیری کل کربن آلی از دستگاه آنالایزر کل کربن آلی (model -VCSH, Shimadzu, Japan) استفاده شد.

برای بررسی قابلیت برگشت پذیری هیومیک اسید جذب شده روی نانوجاذب مهندسی جدید، در مراتب مورد نیاز حدود ۲۰ گرم از نانوجاذب مهندسی به ۲۰۰ میلی لیتر محلول با غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم بر لیتر هیومیک اسید اضافه شد. بعد از آنکه فرایند جذب به تعادل رسید، ظرفیت جذب اندازه گیری شد و نانوجاذب مهندسی برای احیا در محلول‌های ۲۰۰ میلی لیتر که pH آن‌ها با استفاده از NaOH با غلظت‌های ۰/۰۵ و ۲ مولار روی ۱۰ تا ۱۳ تنظیم شده بود قرار گرفت تا pH بهینه به دست آید. همچنین، مدت زمان واجذب برای زمان‌های ۱۰ تا ۵۰ دقیقه برای تعیین زمان بهینه بررسی شد. فرایند واجذب در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد با سرعت ۱۲۰ rpm و برای ۵ سیکل متوالی تکرار شد.

۱.۲. پوشش دهی شیمیایی

پوشش‌ها لایه‌های نازکی هستند که بر بستر می‌نشینند و سبب ایجاد خواص فیزیکی، مکانیکی و الکتریکی جدیدی در سطح می‌شوند و به عبارتی خصوصیات زیر لایه را ارتقا می‌دهند (Chopra and Maini, 2010). برای ایجاد پوشش شیمیایی ابتدا سیلیس با اسید شست و شو شد. سپس گروه‌های آمین دار ۳- آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان با استفاده از حرارت روی سیلیس ایجاد شد. از طرف دیگر، نانولوله کربنی اکسید شد تا گروه‌های کربوکسیل، کربونیل

(2011). در تحقیق صبحی و بغدادی از گرافن اکساید پوشش داده شده روی ذرات سیلیکاژل برای حذف آلاینده دارویی کاربامازپین استفاده شد که میزان جذب کاربامازپین ۸۸/۵mg/g و pH بهینه حدود ۶ تا ۸ به دست آمد (صبحی و بغدادی، ۱۳۹۳). به طور کلی تحقیقات در خصوص پوشش نانوذرات، روی بسترهای ثابت و به خصوص با قابلیت استفاده روی ذرات سیلیس و مشابه آن کم است. هدف این تحقیق ارتقای فیلترهای شنی فرایندهای متعارف با تکنولوژی‌های نوین برای افزایش کارایی حذف مواد آلی است. به عبارت دیگر، با پوشش نانولوله‌های کربنی روی ذرات سیلیس، می‌توان پتانسیل فیلترهای تند ماسه‌ای را در حذف مواد آلی افزایش داد.

۲. مواد و روش‌ها

برای پوشش نانولوله‌های کربنی روی ذرات سیلیس، هم می‌توان از روش‌های فیزیکی و هم از روش‌های شیمیایی پوشش دهی استفاده کرد. روش فیزیکی استفاده شده در این تحقیق، استفاده از حرارت و روش شیمیایی با ایجاد پیوند کوالانسی قوی بین ذرات سیلیس و نانولوله‌های کربنی است. مواد استفاده شده شامل نانولوله‌های کربنی خام (خریداری شده از شرکت نانوساو)، ذرات سیلیس (تهیه شده از تصفیه‌خانه ۳ و ۴ تهرانپارس)، اسید هیدروکلریک ۳۷ درصد (مرک آلمان)، اسید نیتریک ۶۵ درصد (مرک آلمان)، تولوئن (مرک آلمان) و محلول ۳- آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (مرک آلمان) است که در ادامه روش‌های پوشش شیمیایی و فیزیکی ارائه شده است.

برای بررسی اثر جذب ۴ پارامتر pH، غلظت جاذب (نانولوله کربنی پوشش داده شده روی ذرات سیلیس)، غلظت جذب شونده (هیومیک اسید) و زمان تماس بررسی شد. آزمایش‌های اولیه برای به دست آوردن زمان تعادل بیانگر لخته شدن هیومیک اسید در محیط‌های اسیدی و افزایش ظرفیت جذب است؛ از این رو، pH در محدوده خنثی بررسی شد. غلظت جذب شونده (کل کربن آلی) در

۳.۲. آمین‌دار کردن سیلیس شسته‌شده

برای آمین‌دار کردن سیلیس نیز مانند شست‌وشوی آن از روش Fujigaya و همکارانش استفاده شد (Fujigaya, et al., 2011). ۱۰۰ میلی‌لیتر تولوئن حدود نیم ساعت حرارت داده شد تا اینکه آب آن کاملاً بخار شد، زیرا آب می‌تواند با گروه OH سیلان واکنش دهد و هیدرولیز شود. ۱۰۰ گرم سیلیس شسته‌شده با اسید و ۱ میلی‌لیتر محلول آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان با تولوئن حرارت داده‌شده مخلوط و به مدت ۴۸ ساعت در حرارت ۱۰۰ تا ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد. برای جلوگیری از خارج شدن بخارات آمینو پروپیل از کندانسور استفاده شد تا عمل رفلاکس انجام شود. بعد از مدت زمان آمین‌دار کردن، سیلیس با استفاده از متانول شست‌وشو و در محیط بیرون خشک و در ظرف مخصوص نگهداری شد.

۴.۲. اکسید کردن نانولوله کربنی چنددیواره^۱

برای حذف ناخالصی‌ها (کاتالیست‌های فلزی، کربن آمورف و ...) و اکسید کردن سطوح نانولوله‌های کربنی از اسیدشویی استفاده می‌شود. اسیدشویی اغلب با اسید نیتریک انجام می‌گیرد، زیرا اثر آن در نانولوله‌های کربنی کمتر از اسید کلریدریک است (Kitamura, et al., 2011). با توجه به اینکه روش‌های تولید نانولوله‌های کربنی متنوع و ناخالصی‌های متفاوتی دارند، باید آثار دما و زمان به‌منزله عوامل تأثیرگذار بررسی شوند، زیرا دماهای بالاتر و زمان‌های بیشتر می‌توانند ساختار نانولوله‌های کربنی را تحت تأثیر قرار دهند، به طوری که از مزایای آن‌ها کاسته می‌شود (Nadia, et al., 2013). برای بررسی اثر اکسیداسیون، دماهای ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰ و ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد و به ترتیب زمان‌های ۲۰، ۱۲، ۸ و ۵ ساعت به‌منزله زمان‌های اکسیداسیون انتخاب شدند. مقدار یک گرم نانولوله کربنی چند لایه (خریداری شده از شرکت نانسو) با ۷۵ میلی‌لیتر اسید نیتریک ۶۵ درصد مخلوط و در دماهای مختلف حرارت داده شد. همچنین، کندانسوری

و به طور کلی گروه‌های اکسیژن‌دار روی آن به وجود آیند. در مرحله پایانی، نانولوله کربنی اکسیدشده و سیلیس‌های آمین‌دار، با حرارت مستقیم با یکدیگر ترکیب و نانولوله کربنی روی سیلیس پوشش یافت.

۲.۲. شست‌وشوی سیلیس با اسید

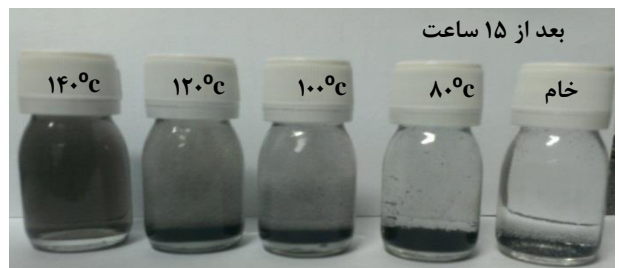
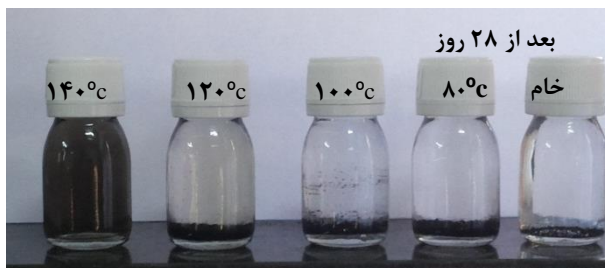
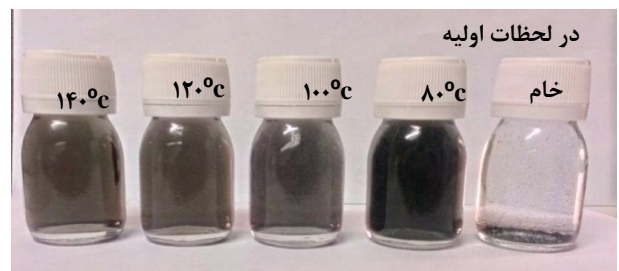
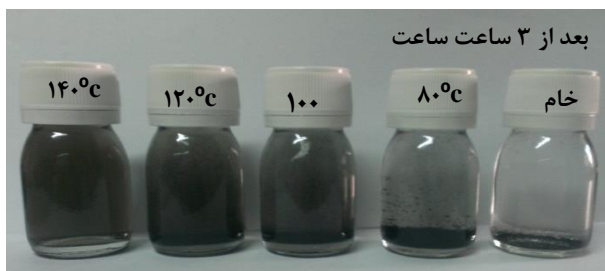
سیلیس استفاده‌شده (براساس اطلاعات کارخانه سازنده - شرکت تأمین ماسه ریخته‌گری فیروزکوه) شامل ۹۷/۵ درصد اکسید سیلیسیم (SiO_2) و مابقی ناخالصی‌هایی مانند اکسیدهای آهن، آلومینیوم، پتاسیم، کلسیم و منیزیم است. برای شست‌وشوی سیلیس از روش Fujigaya و همکارانش استفاده شد (Fujigaya, et al., 2011). ۵۰۰ گرم سیلیس، ۲۵۰ میلی‌لیتر آب شهر و ۲۵۰ میلی‌لیتر اسید هیدروکلریک ۳۷ درصد مخلوط و محتویات به خوبی به هم زده شدند تا کاملاً مخلوط شوند. مخلوط حاصل به مدت ۳ ساعت در حرارت ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد. در واقع با این کار سیلیس با اسید شست‌وشو می‌شود که سبب می‌شود، علاوه بر حذف ناخالصی‌های سیلیس، گروه‌های OH نیز فعال شوند. بعد از مدت زمان شست‌وشو، سیلیس باقیمانده چندین مرتبه، با آب مقطر شست‌وشو و آب روی آن بیرون ریخته شد. سپس، بشر محتوی سیلیس مرطوب در خشک‌کن^۷ به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا کاملاً خشک شود. مقایسه سیلیس اسید واش شده با سیلیس خام (شکل ۱)، نشان‌دهنده روشن و شفاف شدن رنگ سیلیس و از بین رفتن ناخالصی‌های آن بعد از شست‌وشو است.



شکل ۱. سیلیس خام و شسته‌شده با اسید

اولتراسونیک برای این نمونه‌ها تکرار شد. در پایان نمونه‌های به دست آمده از هر مرحله در ظروف شیشه‌ای ریخته و محتویات آن‌ها به خوبی مخلوط شد. شکل ۲ نمونه‌ها را در زمان‌ها و دماهای مختلف نشان می‌دهد. مطابق شکل در نمونه خام، نانولوله‌های کربنی در همان لحظه اولیه ته‌نشین می‌شوند و اساساً به علت خاصیت هیدروفوبیک (آب‌گریز بودن)، این ماده در آب حل نمی‌شود. در نمونه‌های با دمای ۸۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد، در لحظات اولیه ته‌نشین نمی‌شوند، اما با گذشت زمان، این نمونه‌ها نیز ته‌نشین می‌شوند و حتی نمونه‌ای که در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد، حرارت داده شده است، بعد از مدت زمان ۲۸ روز، ته‌نشین می‌شود که نشان‌دهنده نبود اکسیداسیون مناسب است. اما نمونه اکسیدشده در دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد، بعد از مدت زمان ۱۵ ساعت و حتی بعد از ۲۸ روز و بیشتر نیز پایدار است که نشان می‌دهد نانولوله کاملاً اکسید شده است. با توجه به شکل مشاهده می‌شود که دمای مناسب برای اکسید شدن نانولوله‌های کربنی ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد و مدت زمان مناسب ۵ ساعت است.

نیز برای تبدیل بخارات به مایع استفاده شد. در اولین مرحله دما روی ۸۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم و به مدت ۲۰ ساعت محتویات گرم شد. بعد از مدت زمان حرارت داده شده، مقدار بسیار کمی از محتویات به ظروف پلاستیکی مخصوص دستگاه سانتریفوژ منتقل و در ۵۰۰۰ rpm به مدت ۱۰ دقیقه قرار داده شدند. بعد از ۱۰ دقیقه محتویات ظرف پلاستیکی با آب مقطر شست‌وشو شدند و نمونه به مدت ۱۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک (HWASHIN, Power Sonic 420, 50HZ, 700W, Seoul, Korea) قرار گرفت تا کاملاً همگن شود. مشاهده نمونه بعد از مدت زمان یک ساعت بیانگر چسبندگی و ته‌نشین شدن ذرات به یکدیگر است. این ته‌نشینی نشان می‌دهد که نانولوله کربنی اکسید نشده است، زیرا در صورت اکسید شدن و وجود گروه‌های OH، به علت خاصیت هیدروفیلی (آب دوست شدن)، در آب حل می‌شود. با توجه به اینکه محلول پایدار نیست، مجدداً این کار برای دماهای ۱۰۰، ۱۲۰ و ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد با زمان‌های ۱۲، ۸ و ۵ ساعت انجام گرفت و عمل سانتریفوژ، شست‌وشو با آب مقطر و قرارگیری در حمام



شکل ۲. نانولوله‌های کربنی خام و اکسیدشده در دما و زمان‌های مختلف

۵.۲. پوشش دادن شیمیایی نانولوله کربنی روی

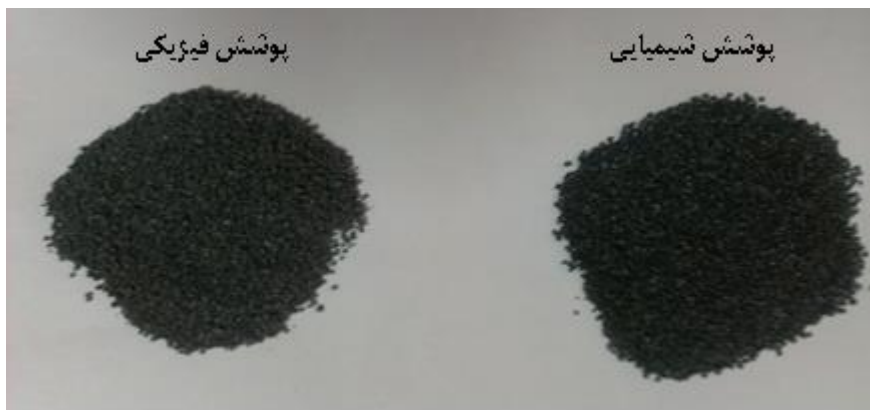
سیلیس آمین دار

پوشش نانولوله روی سیلیس به کمک حرارت مستقیم انجام می شود. مقدار ۰/۰۱ گرم نانولوله کربنی اکسید شده و ۲۵ میلی لیتر آب مقطر به مدت ۲۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار گرفت تا محلول کاملاً همگن شود. همچنین، مقدار ۱۰ گرم ماسه سیلیسی آمین دار به بشر ۱۰۰ میلی لیتر ریخته شد. ظرف محتوی سیلیس روی دستگاه حرارت دهنده (Heater and Stirrer, ALPHA) قرار گرفت. حدود ۵ میلی لیتر از محلول حاوی نانولوله کربنی به ظرف محتوی سیلیس ریخته شد تا سطح سیلیس مرطوب شود. لازم است همچنان که ظرف محتوی سیلیس در حال حرارت دیدن است، با استفاده از میله شیشه‌ای، محتویات به هم زده شود تا رطوبت سیلیس از بین برود. سپس ۵ میلی لیتر دیگر از محلول نانولوله را به ظرف وارد

و این مرحله مجدد انجام می شود. با توجه به محلول ۲۵ میلی لیتری نانولوله کربنی، ۵ بار این عمل تکرار می شود تا نانولوله کربنی به ذرات سیلیس آمین دار بچسبد. با توجه به میزان ۱۰ گرم سیلیس و محلول ۲۵ میلی لیتری نانولوله کربنی، این کار مدت زمانی در حدود ۱/۵ تا ۲ ساعت زمان می برد.

۶.۲. پوشش دهی فیزیکی

برای ایجاد پوشش فیزیکی، باید سیلیس، شست و شو و نانولوله کربنی نیز اکسید شود، اما نیازی به آمین دار کردن سیلیس نیست، بنابراین باید همان مراحل پیوند شیمیایی، غیر از آمین دار کردن سیلیس انجام گیرد. شکل ۳ پوشش فیزیکی و شیمیایی نانولوله کربنی را روی ذرات سیلیس نشان می دهد.



شکل ۳. پوشش فیزیکی و شیمیایی نانولوله کربنی روی سیلیس

ترتیب در درجه حرارت ۱۰۰ و ۲۰۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت؛ سپس نمونه‌ها از خشک کن بیرون آورده شد. بنابر این، ۶ ظرف مخصوص تهیه شد که ۳ عدد برای نمونه‌های فیزیکی و ۳ عدد باقی مانده برای نمونه‌های شیمیایی است و هر کدام برای حالت‌های بدون حرارت، حرارت ۱۰۰ و حرارت ۲۰۰ درجه سانتی گراد تهیه شده است.

۷.۲. تقویت پیوند با اعمال حرارت

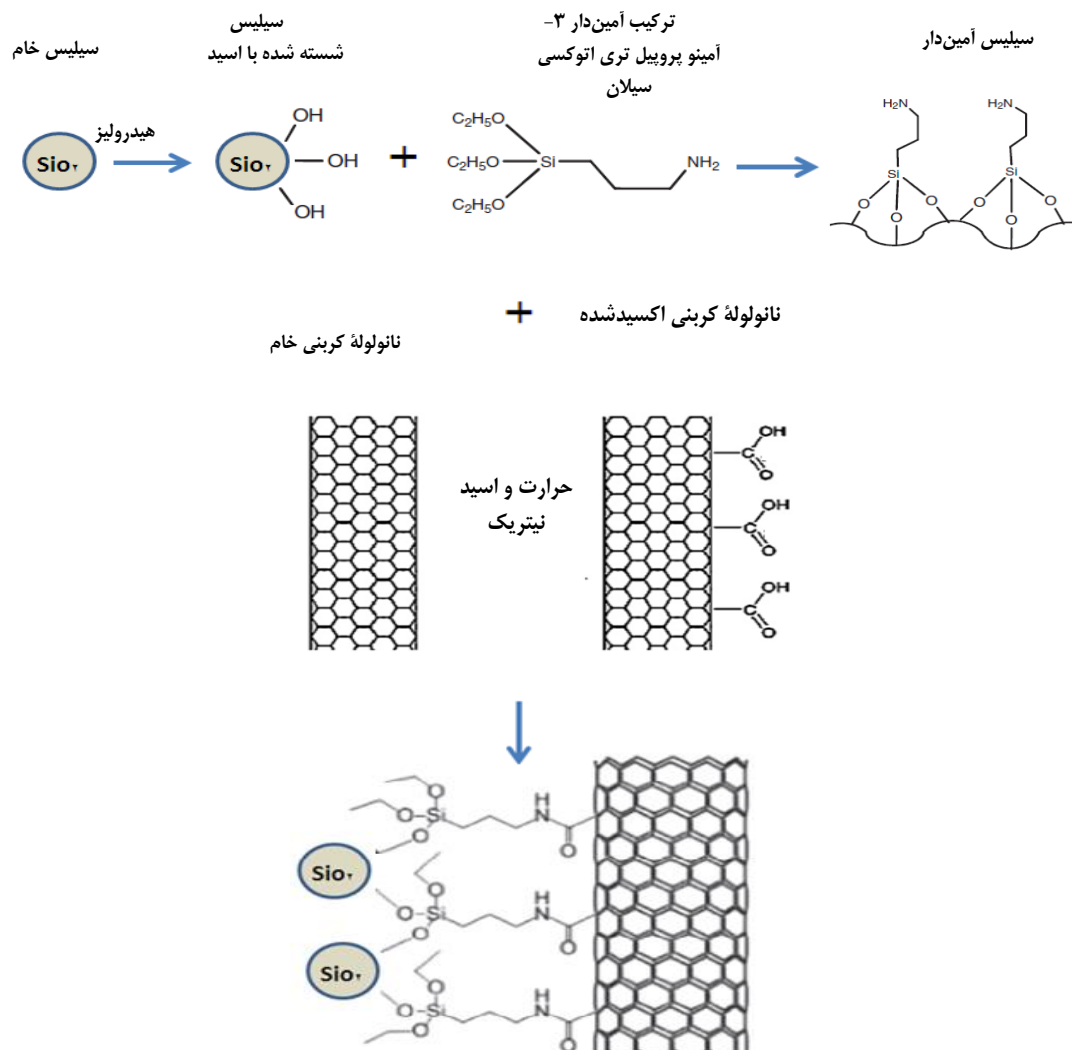
از آنجا که ممکن است حرارت مجدد به منزله عاملی مؤثر در تقویت پیوند عمل کند، بعد از آنکه سیلیس‌های پوشش یافته از روش فیزیکی و شیمیایی تهیه شد، مقداری از CNT_{sand} (نانوجاذب تهیه شده) به دست آمده از روش شیمیایی و همین مقدار، از روش فیزیکی در بشرهای ۱۰۰ میلی لیتری ریخته شد و در خشک کن به مدت ۲ ساعت به

ترکیب می‌شوند تا گروه‌های عاملی آمین‌دار به گروه‌های اکسیژن‌دار ترکیب شوند و پیوند کوالانسی قوی برقرار شود. شکل ۴ نحوه ایجاد این پیوند کوالانسی را نشان می‌دهد. در واقع نانولوله کربنی از یک طرف با ایجاد پیوند کوالانسی به سیلیس چسبیده است و از طرف دیگر، آزاد است و سمت آزاد نانولوله کربنی، نه تنها دارای گروه‌های اکسیژن‌دار آبدوست، حتی دارای گروه‌های آب‌گریز است. به عبارت دیگر، نانوجاذب ساخته‌شده جدید، هم دارای خاصیت هیدروفیلی و هم دارای خاصیت هیدروفوبی است.

۳. نتایج و بحث

۱.۳. بررسی نحوه پیوند

نحوه پیوند شیمیایی ایجادشده بین نانولوله کربنی و سیلیس بدین ترتیب است که ابتدا سیلیس خام هیدرولیز می‌شود تا گروه‌های هیدروکسید آن فعال شود. سپس، ترکیب آمین‌دار ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان با سیلیس هیدرولیزشده ترکیب و با اعمال حرارت سیلیس آمین‌دار ایجاد می‌شود. از طرف دیگر، نانولوله کربنی خام اکسید می‌شود تا گروه‌های اکسیژن‌دار روی آن فعال شوند. در مرحله نهایی نانولوله کربنی اکسیژن‌دار و سیلیس آمین‌دار

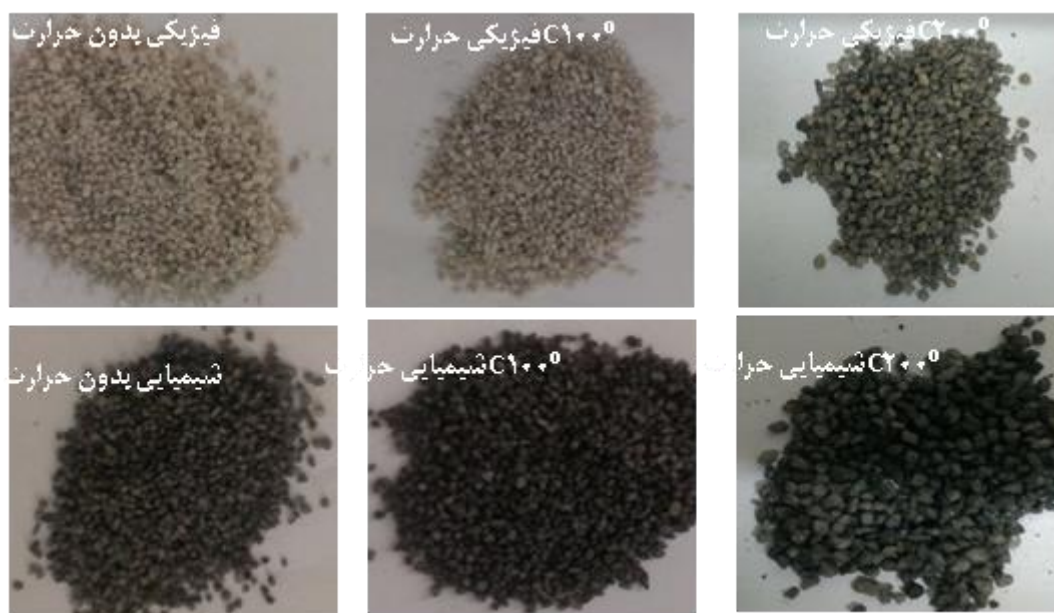


شکل ۴. نحوه اتصال نانولوله کربنی به سیلیس

۲.۳. بررسی استحکام پیوند

برای اطمینان از استحکام پیوند از روش اولتراسوند کردن نمونه استفاده شده است. امواج اولتراسونیک، امواج مکانیکی اند که با قدرت بالا در نمونه‌های نانوجاذب مهندسی جدید منتشر می‌شوند تا نانولوله‌های کربنی را از سطح سیلیس جدا کنند. در حمام اولتراسونیک (HWASHIN, Power Sonic 420,) (50HZ, 700W, Seoul, Korea) استفاده شده که فرکانس انرژی انتشار یافته ۴۰ کیلوهرتز است ذرات سیلیس به مدت ۳۰ دقیقه در معرض تابش‌های مافوق صوت قرار گرفتند. انتظار می‌رود نانولوله‌های کربنی که استحکام ضعیفی دارند، بعد از این مدت از سطح سیلیس کنده شوند و در صورتی که استحکام پیوند زیاد باشد، این ذرات باقی بمانند. مطابق شکل ۵ نمونه‌های با پیوند فیزیکی، پوشش خود را از دست داده‌اند و تنها در نمونه‌ای که با حرارت ۲۰۰ درجه در خشک‌کن قرار گرفته، مقداری از پوشش باقی مانده است، اما در نمونه‌های شیمیایی سیلیس‌های پوشش یافته پیوند خود را نسبتاً حفظ کرده‌اند و عامل حرارت، به‌منزله عامل مؤثر در تقویت و استحکام پیوند عمل کرده است. در نمونه سیلیس با پیوند شیمیایی بعد از اعمال حرارت ۲۰۰ درجه، پیوند دارای استحکام بالایی است و نقطه‌ای وجود دارد که بعد از آن هر

مدت زمانی که سیلیس‌های پوشش یافته در معرض امواج ۴۰ کیلوهرتز اولتراسونیک قرار گیرند، پوشش از بین نمی‌رود و مشاهده ظاهری نشان می‌دهد که هیچ نانولوله‌ای به محیط وارد نشده است و این استحکام از رنگ کاملاً شفاف نمونه حاوی سیلیس پوشش یافته با نانولوله مشخص است. بنابراین، هر نمونه‌ای که بخواهد در فیلترها استفاده شود، لازم است قبلاً با انرژی بالای اولتراسونیک‌های قدرت، ارزیابی شود. استفاده از اولتراسونیک‌های قدرت شاخصی است که می‌تواند بیانگر استحکام پیوند بعد از عملیات بک‌واش در فیلترها باشد. باید توجه داشت آب شست‌وشوی بک‌واش در فیلترها عمده‌تاً دفع می‌شود و در صورتی که ذره‌ای از نانولوله‌های کربنی از بستر سیلیسی جدا شود، عملاً در آب دفعی است. همچنین، در تصفیه‌خانه‌ها می‌توان این سیلیس‌های پوشش یافته را در برخی فیلترها و قبل از فیلترهای حاوی سیلیس خام قرار داد تا در صورتی که ذره‌ای از این نانوذرات تجمع یافته از بستر جدا شوند، در فیلترهای حاوی سیلیس خام گرفته و با عملیات بک‌واش، از فیلتر جدا شوند. این روش‌ها به‌منزله راهکارهایی برای استحکام و شکست‌ناپذیری پیوند است، اگرچه لازم است تحقیقات آینده نیز به این مسئله توجه ویژه‌ای داشته باشد.

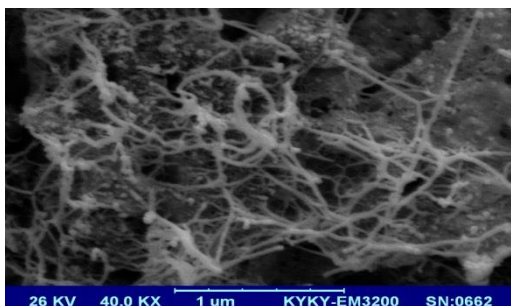
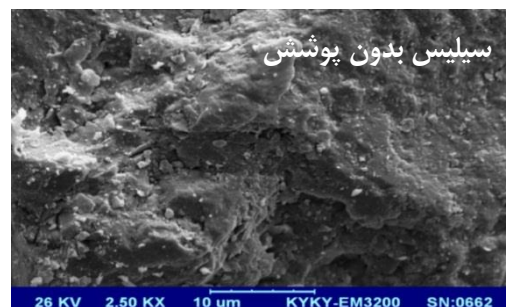


شکل ۵. پوشش‌های سیلیس با نانولوله‌های کربنی در حالت‌های مختلف دمایی بعد از اولتراسوند

غیریکنواخت روی سیلیس پوشش یافته‌اند. علت غیریکنواختی پوشش به اولتراسوند کردن نمونه‌ها برمی‌گردد که احتمالاً پوشش‌های با مقاومت کمتر یا تجمع یافته روی نانولوله‌های دیگر از روی سیلیس کنده شده‌اند. این در حالی است که در سطح سیلیس خام چنین پوششی مشاهده نمی‌شود. همچنین، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانولوله کربنی اکسیدشده در مقایسه با نانولوله کربنی خام، بیانگر کوتاه شدن طول نانولوله‌های اکسیدشده است.

۳.۳. مشاهده پوشش با عکس برداری میکروسکوپ الکترونی روبشی^۹

بعد از آنکه نمونه‌ها اولتراسوند شدند، باید پوشش روی ذرات سیلیس، با یکی از تکنیک‌های عکس برداری، با بزرگنمایی زیاد، بررسی شود. بدین منظور با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (KYKY EM3200, China) از سطح نمونه‌های سیلیسی شسته شده با اسید و نمونه پوشش یافته با نانولوله کربنی، عکس برداری شد. مطابق شکل ۶ ملاحظه می‌شود که سطح سیلیس پوشش یافته، حاوی نانولوله‌هایی است که به صورت



شکل ۶. مقایسه سطح سیلیس پوشش یافته و بدون پوشش و نانولوله خام و اکسیدشده با عکس‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی

(Montgomery, et al., 2009). در روش شناسی رویه پاسخ نیز از طرح مرکب مرکزی^{۱۱} برای طراحی آزمایش استفاده شده است (Myers, et al., 2001). در روش CCD براساس نتایج بررسی‌های قبلی و آزمایش‌های اولیه بازه‌ای برای تغییرات عوامل تحت بررسی تعیین شد و به طور کلی از سه متغیر مستقل (غلظت جاذب، غلظت جذب‌شونده و زمان تماس)، ۲۰ نقطه آزمایش (۸ نقطه عاملی، ۶ نقطه مرکزی و ۶ نقطه محوری) به دست آمد.

۴.۳. بررسی پتانسیل حذف مواد آلی با سیلیس پوشش یافته

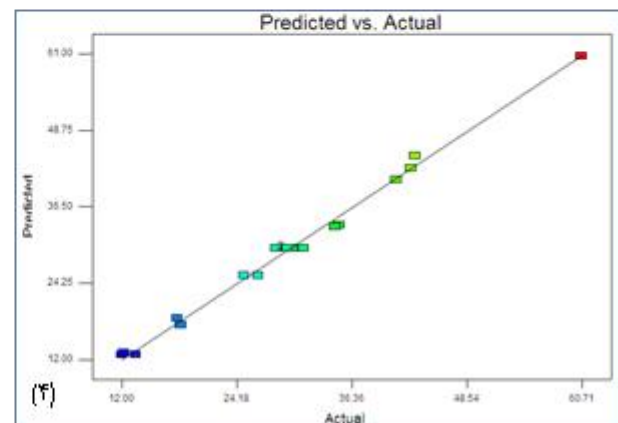
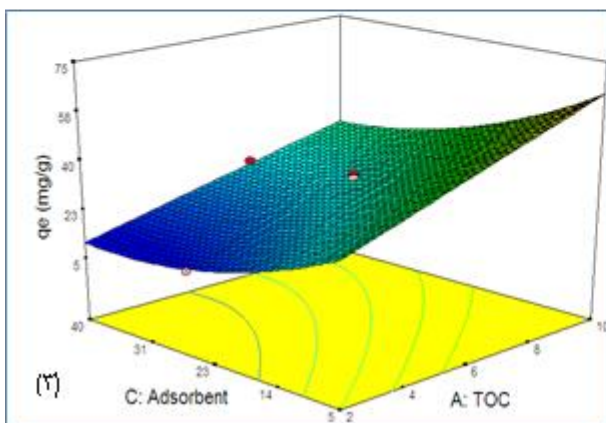
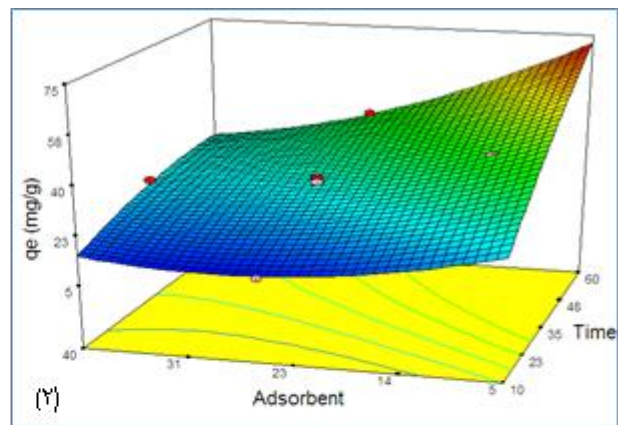
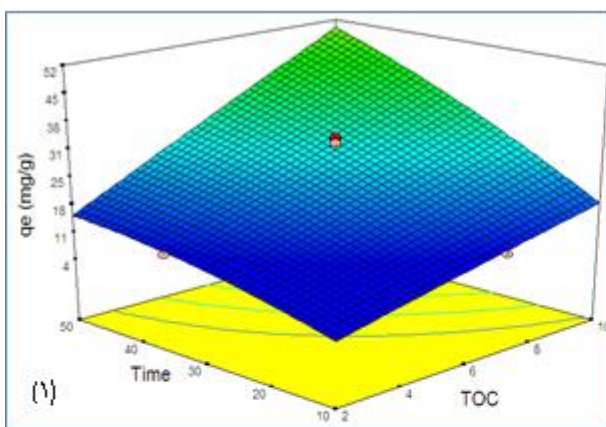
برای بررسی پتانسیل حذف نانوجاذب مهندسی (نانولوله کربنی پوشش داده شده روی ذرات سیلیس) از روش شناسی رویه پاسخ^{۱۱} و مدل نرم‌افزاری Design Expert 7.0 استفاده شده است. در روش شناسی رویه پاسخ مجموعه‌ای از روش‌های ریاضی و آماری برای مدل‌سازی و تحلیل فرایندهایی که از چندین متغیر اثر می‌پذیرند، به کار می‌رود

پتانسیل جذب دارند استفاده شده است، در حالی که در غلظت‌های بالای جاذب، با افزایش زمان، سرعت جذب کاهش یافته است. همچنین شکل ۷ نشان می‌دهد که در غلظت‌های بالای کل کربن آلی و غلظت‌های پایین جاذب، ظرفیت جذب به حداکثر مقدار خود رسیده است. ظرفیت بالای جذب در غلظت‌های بالا نشان می‌دهد که در غلظت‌های بالا برخورد مولکول‌های جذب‌شونده با سطح جاذب افزایش یافته و همین امر به افزایش ظرفیت جذب منجر شده است.

شکل ۷ همچنین نمودار مقادیر پیش‌بینی شده و واقعی را براساس مدل توصیفی در روش‌شناسی رویه پاسخ نشان می‌دهد.

همچنین، پارامتر غلظت جذب‌شونده به غلظت جاذب (q_e) بر حسب میلی‌گرم به گرم) به‌منزله پاسخ از رویه دریافت شد. مطابق شکل ۷ اثر پارامترهای تحت بررسی به صورت دوگانه در فرایند جذب بررسی شده است.

مطابق شکل ۷ اثر پارامترهای زمان و غلظت جذب‌شونده (کل کربن آلی)، در فرایند جذب به صورت توأمان بررسی شده است که نشان می‌دهد با افزایش غلظت کل کربن آلی و افزایش زمان تا حدود ۵۰ دقیقه، میزان جذب افزایش یافته است. همچنین، براساس شکل ۷ بیشترین جذب در غلظت حداقل جاذب و حداکثر زمان حدود ۶۰ دقیقه به وجود می‌آید. با توجه به پارامتر غلظت جاذب می‌توان نتیجه گرفت که در غلظت‌های پایین جاذب از ظرفیت آن بیشتر استفاده شده و اغلب سایت‌هایی که



شکل ۷. بررسی اثر پارامترهای مختلف در فرایند جذب و مقایسه مقادیر واقعی با مقادیر پیش‌بینی

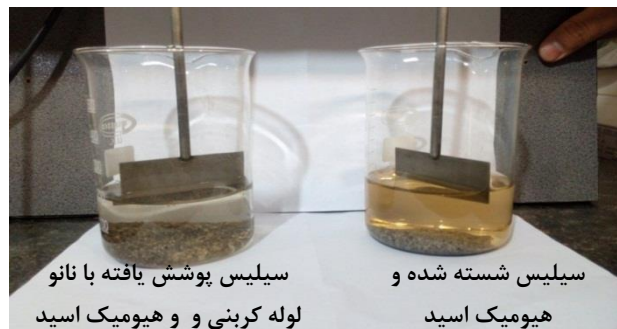
۵.۳. احیای نانوجاذب مهندسی

با توجه به اینکه تولید نانوجاذب‌های مهندسی مستلزم صرف زمان و هزینه است، لذا احیای آن‌ها از اهمیت بالایی برخوردار است. به خصوص اینکه هزینه‌های اولیه زیاد نانولوله‌های کربنی می‌تواند کاربرد آن‌ها را در مقیاس‌های واقعی تا حدود زیادی محدود کند. براساس نتایج مطالعات انجام‌شده قبلی (Baglieri, et al., 2014) و براساس آزمایش‌های انجام‌گرفته در بخش جذب، اسیدهای هیومیک در محیط‌های با pH اسیدی رسوب می‌کنند و ته‌نشین می‌شوند. pH_{zpc} نانوجاذب مهندسی جدید براساس روش Clark انجام شده (Clark, et al., 2011) که حدود ۷/۴ به دست آمده است؛ بنابراین در pH بالاتر از ۷/۴ سطح نانوجاذب دارای بار منفی است. بنابراین، وجود هیومیک اسید در محیط قلیایی و بار منفی نانوجاذب در این محیط‌ها سبب دفعه الکترواستاتیکی می‌شود و عملاً هیومیک اسید به محیط محلول برمی‌گردد. بنابراین، در این تحقیق برای احیای نانوجاذب مهندسی جدید، از محیط‌های قلیایی استفاده و اثر pH، زمان و سیکل‌های احیا بررسی شده است. در اولین مرحله احیا در pH برابر ۱۰، ۱۱، ۱۲ و ۱۳ بررسی شد. در محیط با pH برابر ۱۳ رنگ شفاف اولیه بعد از مدتی به رنگ هیومیک اسید تغییر می‌کند که نشان‌دهنده آزاد شدن هیومیک اسید از سطح جاذب و برگشت آن به محیط است. نتایج آزمایش‌های کل کربن آلی نشان می‌دهد که میزان هیومیک اسید احیاشده از ۲۶/۳ درصد در pH=10 به ۷۵/۷ درصد در pH=13 رسیده که نشان می‌دهد بهترین pH برای واجذب ۱۳ بوده است (شکل ۹: ۱). در مرحله بعد مدت زمان واجذب با pH بهینه به دست آمده از مرحله قبل (pH=13) بررسی شد و میزان هیومیک اسید احیاشده طی زمان‌های مختلف بررسی و مشخص شد که مدت زمان ۳۰ دقیقه برای احیا مناسب است به طوری که در مدت ۱۰ دقیقه بعد از احیا میزان هیومیک اسید احیاشده ۳۶/۱ درصد بوده و بعد از مدت ۳۰ دقیقه به حدود ۷۵ درصد رسیده است (شکل ۹: ۲). در

مطابق این نمودار مقادیر پیش‌بینی و واقعی تا حدود بسیار زیادی به هم نزدیک است و مقدار غلظت جذب‌شونده به غلظت جاذب براساس پارامترهای مستقل، ترکیب آن‌ها و توان دوم هر متغیر از رابطه ۱ به دست می‌آید. در این رابطه غلظت TOC بر حسب mg/l، غلظت جاذب بر حسب gr و زمان بر حسب دقیقه است. غلظت جذب‌شونده به جاذب (X/M) نیز بر حسب mg/g است.

$$X/M = 4.81 + 2.05 \text{ TOC} + 0.9 \text{ Time} - 0.91 \text{ Adsorbent} + 0.06 \text{ TOC} \cdot \text{Time} - 0.03 \text{ TOC} \cdot \text{Adsorbent} - 0.02 \text{ Time} \cdot \text{Adsorbent} + 9.93 \text{ TOC}^2 - 4.68 \text{ Time}^2 + 0.02 \text{ Adsorbent}^2 \quad (1)$$

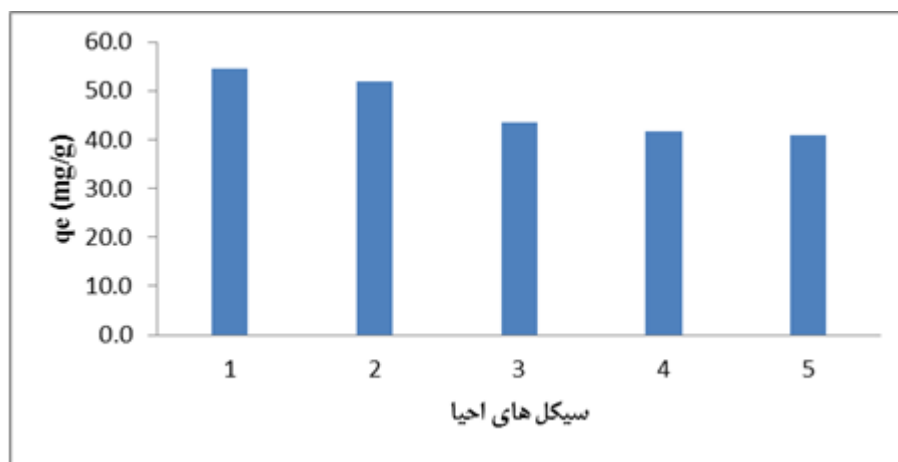
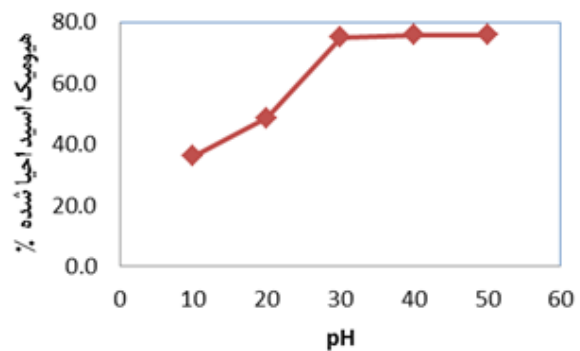
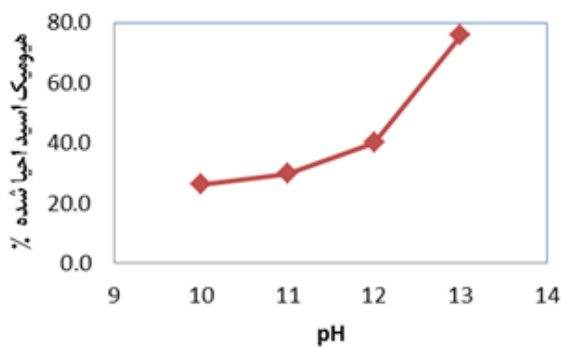
همچنین در این تحقیق مقایسه‌ای بین اثر جذب سیلیس شسته‌شده با اسید و سیلیس پوشش‌یافته با هیومیک اسید انجام گرفت که نتایج جذب نشان می‌دهد که سیلیس شسته‌شده با اسید قابلیت جذب بسیار کمی داشته و در آزمایش‌های ناپیوسته کمتر از ۱ درصد بوده است، اما در سیلیس پوشش‌یافته با نانولوله کربنی در مدت زمان تعادل و غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، بالای ۷۰ درصد رسیده است. شکل ۸ سیلیس‌های اسید‌واش و پوشش‌یافته حاوی محلول هیومیک اسید ۱۰ ppm را بعد از زمان تعادل نشان می‌دهد. رنگ هیومیک اسید در هر دو نمونه قبل از آزمایش، مطابق هیومیک اسید موجود در سیلیس شسته شده است. مطابق شکل ملاحظه می‌شود که بعد از زمان تعادل رنگ محلول هیومیک اسید موجود در ظرف محتوی سیلیس پوشش‌یافته کاملاً شفاف و به عبارتی هیومیک اسید جذب نانولوله کربنی شده است.



شکل ۸. نمونه‌های حاوی هیومیک اسید و ذرات سیلیس بدون پوشش و با پوشش بعد از زمان تعادل

ثابتی (حدود ۴۰ میلی‌گرم بر گرم) رسیده است. این شرایط می‌تواند به علت یکنواختی سطح نانولوله‌های کربنی باشد که سبب می‌شود فاصله واجذب کوتاه باشد و ضرورتی به حرکت ماده جذب‌شونده از سطوح داخلی به سطوح خارجی نباشد به عبارت دیگر، واجذب نیز مانند جذب سریع اتفاق می‌افتد.

مرحله سوم فرایند احیا با ۵ سیکل متوالی انجام و ظرفیت جذب (q_e) بررسی شد. براساس شکل ۹:۳، میزان جذب اولیه نانوجاذب مهندسی که بالاتر از 70 mg/g بوده، بعد از اولین احیا به $54/5$ و در پنجمین احیا به $40/8$ میلی‌گرم به گرم رسیده است. روند تغییرات جذب نشان می‌دهد که در سیکل‌های پایانی میزان جذب هیومیک اسید به میزان تقریباً



شکل ۹. نمودارهای احیا: ۱. اثر pH در واجذب هیومیک اسید؛ ۲. اثر زمان در واجذب هیومیک اسید و ۳. میزان جذب بعد از سیکل‌های احیا

دارای استحکام بالایی است. عکس‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی روی سیلیس پوشش‌یافته، وجود نانولوله‌های کربنی را اثبات می‌کند که به صورت غیریکنواخت پوشش یافته‌اند. بررسی اثر جذب در شرایط مختلف راهبری (pH، زمان تماس، غلظت جاذب و جذب‌شونده) نشان می‌دهد که در pHهای اسیدی هیومیک اسید لخته و ته‌نشین می‌شود. در pHهای حدود خنثی در

۴. نتیجه‌گیری

ذرات سیلیس فیلترهای تند شنی، پتانسیل بسیار کمی برای حذف مواد آلی دارند، اما با پوشش نانولوله‌های کربنی روی آن‌ها می‌توان کارایی آن‌ها را افزایش داد. پوشش انجام‌شده در حالت فیزیکی از استحکام قوی برخوردار نیست، اما پوشش شیمیایی که در آن یک پیوند کوالانسی بین بستر سیلیس و پوشش نانولوله کربنی ایجاد می‌شود،

یادداشت‌ها

1. Micropore
2. Carbon Nanotube
3. Mesopore
4. Hydrophobic
5. Van der Waals
6. Total Organic Carbon
7. Oven
8. Multi Wall Carbon Nanotube
9. Scanning Electron Microscopy
10. Response Surface Methodology
11. Central Composite Design

مدت زمان حدود یک ساعت محلول به تعادل می‌رسد و با افزایش جاذب میزان ظرفیت جذب کاهش و با افزایش جذب‌شونده میزان جذب افزایش می‌یابد. بررسی احیای نانوجاذب مهندسی، بیانگر شرایط بهینه واجذب در pH حدود ۱۳ و زمان ۳۰ دقیقه است.

منابع

- ترا بیان، ع. قدیم‌خانی، ع. ا. ۱۳۸۷. طراحی و راهبری جامع تأسیسات تصفیه آب، چاپ دوم، انتشارات دانشگاه تهران، تهران.
- صبحی، م. بغدادی، م. ۱۳۹۳. پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده محیط‌زیست، دانشگاه تهران.
- Baglieri, A., Vindrola, D., Gennari, M and Negre, M. 2014. Chemical and spectroscopic characterization of insoluble and soluble humic acid fractions at different pH values, *Chemical and Biological Technology in Agriculture*, 1(1): pp.1-9.
- Chopra, K.N., Maini, A.K. 2010. Thin Film and Their Applications in Military and Civil Sectors, Defense Research and Development Organization.
- Clark, M.D., Subramanian, S and Krishnamoorti, R. 2011. Understanding surfactant aided aqueous dispersion of multi-walled carbon nanotubes, *J Colloid Interface Sci*, 354 : pp. 144-151.
- Crittenden, J.C., Trusell, C R.R., Hand, D.W., Howe, K. J., Tchobanoglous, G. 2012. Water treatment, principles and design.
- Fujigaya, T., Yoo, J.T., Nakashima, N. 2011. A method for the coating of silica spheres with an ultrathin layer of pristine single-walled carbon nano tubes, *Carbon*, 49: pp. 468-476.
- Gao, W., Majumder, M., Alemany, L.B., Nanyang T.N., Ibara, M.A and Paradhan, B.K. 2011. Engineered graphite oxide materials for application in water purification, *ACS Applied Material & Sciences*, 3: pp. 1821-1826
- Jin-Gang Y., Xiu-Hui, Z., Hua, Y., Xiao-Hong, C., Qiaoqin, Y., Lin-Yan, Yu., Jian-Hui J and Xiao-Qing, C. 2014. Aqueous adsorption and removal of organic contaminants by carbon nanotubes, *Science of the Total Environment*, 482: pp. 241-251
- Ji, L.L., Chen, W., Duan, L and Zhu, D.Q. 2009. Mechanisms for strong adsorption of tetracycline to carbon nanotubes: A comparative study using activated carbon and graphite as adsorbents, *Environmental Science and Technology*, 43(7): pp. 2322-2327
- Kitamura, h., Sekido, M., Takeuchi, H and Ohno, M. 2011. The method for surface functionalization of single walled carbon nano tubes with fuming nitric acid, *Carbon*, 49: pp.3851-3856.
- Liu, X., Wang, M., Zhang S.H and Pan Bi. 2013. Application potential of carbon nanotubes in water treatment, *Journal of Environmental Science*, 25(7) 1263-1280.
- Montgomery, D.C., Runger, G.C., Hubele, N.F. 2009. *Engineering Statistic*, John Wiley & Sons.
- Myers, R.H., Montgomery, D.C., Anderson-cook, C.M. 2011. *Response Surface Methodology*, Third Edition, Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons.
- Nadia, F., Diego, T., Amauri, J., Jose, V., Antonia, G. 2013. Temperature effects on the nitric acid oxidation of industrial grade multiwall carbon nano tubes, *Journal of Nanopart Res*, 15: pp. 1761-1768.
- Reynolds, T.D., and Richards, P.A. 1995. *Unit Operation and Processes in Environmental Engineering*.

Venkata, K.K., Upadhyayul, A., Shuguang, D., Martha, C., Geoffrey, B. 2009. Application of carbon nanotube technology for removal of contaminants in drinking water, Science of the Total Environment, 408: pp.1-13

Xiaolei Qu., Pedro J.J., Alvarez, Q. 2013. Application of nanotechnology in water and wastewater treatment, Water Research, 47: pp. 3931-3946.