

## جهت جدا سازی کادمیم با استفاده از GA-2009 جاذب جدید

## نانو تیوپ کربن و کربن فعال

حسین غفوریان<sup>\*</sup>، فاطمه احمدی<sup>۲</sup> و فریبا ملکیان<sup>۳</sup>

۱- دانشکده علوم و فنون دریایی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی

۳- دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی

تاریخ پذیرش: ۸۸/۱۱/۲۶

تاریخ دریافت: ۸۷/۱۰/۲۸

## چکیده

آلودگی منابع آب به فلزات سنگین یکی از مسائل مهم زیست محیطی در سطح جهانی است. به دلیل بالا بودن سطح سمیت کادمیم و تمایل آن به تجمع در بافت های زنده، حذف آن اهمیت زیادی دارد. درباره حذف یا کاهش یون کادمیم موجود در آب آلوده به وسیله نانو تیوپ چند لایه ای کربن (MWCNTs) مطالعات کمی انجام گرفته است. هدف از این تحقیق، تعیین میزان جذب کادمیم در شرایط دمائی ثابت در بستر آلزینات کلسیم کروی شکل حاوی نانو تیوپ کربن چند جداره و کربن فعال (پودر) با حفره های نانو می باشد. تغییرات pH نشان داد که با لاترین مقدار جذب در pH=۶ صورت می گیرد. زمان تعادل رسیدن جذب روی نانو تیوپ چند لایه کربنی در زمانهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. مطالعات بعدی روی مقدار جذب یون کادمیم بر روی گویچه های آلزینات کلسیم حاوی کربن فعال و گویچه های نانو تیوپ کربنی صورت گرفت و نتایج با یکدیگر مقایسه گردید. افزایش وزنی کربن فعال و گویچه های نانو تیوپ کربنی بر روی جذب کادمیم مطالعه گردید. نتایج بدست آمده نشان داد که در شریط مساوی میزان جذب نانو تیوپ چند لایه کربن و کربن فعال بترتیب برابر ۱/۲۸ و ۱/۱۲ میلی مول بازای هر گرم جاذب بدست آمد که بیانگر جذب با لاتر نانو تیوپ چند لایه کربن می باشد.

ظرفیت های جذب بدست آمده در مقایسه مقادیر گزارش شده بیشترین میزان جذب کادمیم را نشان میدهد (۴).

واژگان کلیدی: کادمیم، نانو تیوپ چند لایه کربن، کربن فعال، آلاینده های آب

\* مسئول مکاتبه: [ghaforian25@yahoo.com](mailto:ghaforian25@yahoo.com)

## مقدمه

کادمیم یکی از فلزات سنگین سمی است که از راه‌های مختلف نظیر پساب‌های صنعتی، خانگی، کشاورزی و مکانهای دفن غیر بهداشتی مواد زاید شهری و صنعتی وارد منابع آب می‌شود. حداکثر غلظت مجاز کادمیم در پساب‌های صنعتی تصفیه شده قابل تخلیه در آب شرب ۵ ppb است. بررسی‌ها نشان می‌دهد آب‌های سطحی یا زیر زمینی در بعضی از مناطق اطراف منابع آلاینده در مقادیر ۰/۱ تا ۱ میلی گرم بر لیتر یعنی ۲۰ تا ۲۰۰ برابر حد مجاز به کادمیوم آلوده می‌باشند (Greenberg and Clesceri, 2007). کادمیم یک عنصر سمی است که در کلیه‌ها ذخیره می‌شود. این عنصر با پروتئین‌های گوگرددار واکنش انجام داده و موجب بروز اختلالاتی در سیستم عصبی، لوزالمعده و گردش خون شده و تغییرات استخوانی و کم‌خونی را نیز در پی دارد (Sheng et al, 2004).

روش‌های مختلفی برای حذف کادمیوم از آب و فاضلاب وجود دارد که مهمترین آنها روش‌های رسوب‌دهی با استفاده از هیدروکسید یا سولفید، اسمز معکوس، تبادل یونی، روش‌های بیولوژیکی و جذب سطحی روی مواد جاذب نظیر کربن فعال و نانوتیوپ کربنی چند لایه کربنی است. انتخاب نوع روش به عواملی نظیر غلظت کادمیوم در فاضلاب، درجه تصفیه مورد نیاز و مسایل اقتصادی بستگی دارد. در صورتی که غلظت کادمیوم کمتر از ۵ میلی گرم بر لیتر باشد، حذف آن از طریق رسوب‌دادن به صورت رسوب سولفید یا هیدروکسید مشکل و از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نیست (Papageorgiou et al., 2006). در یک پژوهش با استفاده از کربن فعال حاصل از چوب نارگیل ظرفیت جذب کادمیوم  $93/4 \text{ mg Cd(II)/g}$  گزارش شده است (Kadirvelu et al, 2003).

از مواد جاذبی که می‌تواند کادمیم را جذب کند می‌توان نانوتیوپ چند لایه کربنی و کربن فعال شده را نام برد

(Ghafourian et al, 2008., Li et al, 2003 & Rao et al, 2007).

هدف از این مطالعه بررسی ظرفیت جذب کادمیوم در بستر گلوله‌ای آلژیناتی حامل نانو تیوپ چند لایه ای کربن است.

در این تحقیق آلژینات سدیم بعنوان گلوله ساز بستر جاذب استفاده شده است. اسید آلژینک یک صمغ چسبناک است که در دیواره جلبک‌های قهوه‌ای به وفور یافت می‌شود. آلژینات سدیم در آب حل نشده ولی یک جاذب آب می‌باشد.

آلژینات سدیم از دیواره جلبک قهوه‌ای استخراج می‌شود که در آب محلول است، ولی نمک کلسیم آن بنام آلژینات کلسیم در آب حل نمی‌شود، و در گرما و سرما حالت ژله‌ای خود را حفظ می‌کند (Ibanez *et al.*, 2002).

طیف وسیع مصارف آلژینات در تولید فرآوردهایی با مصارف لاغری، تولید کاغذ و در صنایع غذایی به عنوان امولسی‌فایر و عامل سم‌زدا مانند جذب فلزات سنگین از خون در تهیه آنتی‌اکسیدها و غیره استفاده می‌شود. آلژینات سدیم با محلول کلرید کلسیم ۰/۵ مولار تولید آلژینات کلسیم گویچه مانند کرده که نمک غیر محلول آلژینک اسید است.

#### مواد و روش‌ها

کلیه آزمایش‌ها در سال ۱۳۸۷ در دانشکده شیمی واحد تهران شمال انجام گرفت. مواد مورد استفاده شامل، کربن فعال، آلژینات سدیم - کلرید کلسیم هیدروکسید سدیم، اسید نیتریک ۶۵ درصد ساخت کارخانه مرک آلمان و نانوتیوپ چندلایه کربنی تولید شده در پژوهشکده شرکت نفت ایران

#### تهیه گویچه‌های آلژیناتی

ابتدا با مخلوط کردن ۱ گرم آلژینات سدیم با ۵۰ میلی لیتر آب ترکیب ژلمانندی از آلژینات سدیم بدست آمد. این ژل دارای فرمول بسته  $\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_6$  میباشد. از سرنگ حاوی آلژینات سدیم متصل به نمونه بردار آلژینات وارد کلرید کلسیم نیم مولار شده و آلژینات کلسیم گویچه مانند بدست آمد. سپس به کمک کاغذ صافی، گویچه‌ها از داخل محلول جدا و دوبار با محلول کلرید کلسیم نیم مولار و دو بار با آب مقطر شستشو داده شد. گویچه‌ها در ظرف سربسته و در محلول نیم مولار کلرید کلسیم تا زمان آزمایش نگهداری گردید. گویچه‌ها پس از جدا

کردن از محلول با کمک کاغذ صافی و خشک کردن با سشوار مورد استفاده قرار گرفت. آنالیز کمی نمونه ها با استفاده از طیف سنج اتمی انجام گرفت.

### روش اندازه گیری

با استفاده از روابط ۱ و ۲ شامل ضریب جذب و درصد جذب میزان جذب یون کادمیوم محاسبه شده است:

$$۱) q = \frac{(c_i - c_e) \times v}{M}$$

$$۲) y = \frac{c_i - c_e}{c_i} \times 100$$

$q$  = ضریب جذب فلز مورد نظر بر حسب  $m \text{ mol/g}$

$C_i$  = غلظت اولیه قبل از جذب (ppm)

$C_e$  = غلظت فلز باقی مانده در حالت تعادل بعد از جذب (ppm)

$M$  = جرم جاذب بر حسب گرم

$V$  = حجم برداشتی از استوک اولیه بر حسب میلی لیتر

$Y$  = درصد جذب

تهیه محلول های استاندارد استوک اولیه و ثانویه برای جذب

مقدار ۲/۲۸ گرم نمک سولفات کادمیم ۸ آب را به حجم ۱۰۰۰ میلی لیتر رسانیده، تامحلول استوک اولیه با غلظت ۱۰۰۰ ppm بدست آید. از این محلول استوک ثانویه با غلظت ۸۰۰ ppm تهیه شد.

### اثر pH

۶ نمونه ۲۰ میلی لیتری با غلظت ۸۰۰ ppm از استوک ثانویه تهیه و قبل از افزودن جاذب ، با کمک pH متر ، اسیدیته محلول ها را تعیین کرده و با افزودن اسید یا باز pH بین محدوده ۲-۷ تنظیم گردید . سپس جاذب را

خشک و وزن نموده و به هر یک از ۶ ارلن حاوی کادمیم ۰,۰۴ گرم آلزینات گلوله ای اضافه و بعد روی ارتعاش دهنده قرارداده تا جذب به طور یکنواخت انجام گیرد. برای رسم منحنی کالیبراسیون هر سه محلول با غلظت های مختلف از کادمیم تهیه گردید.

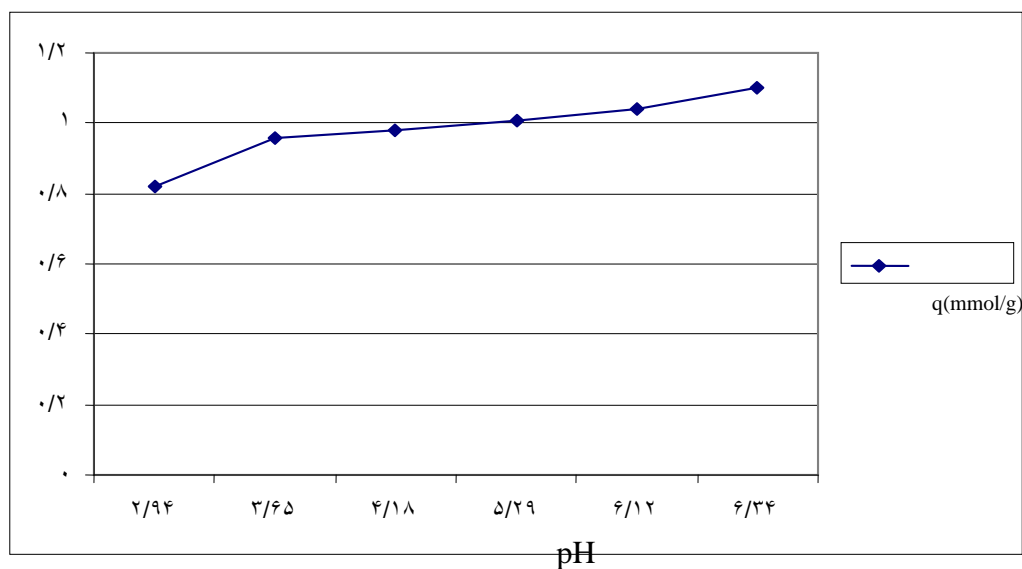
### نتایج:

از ۶ نمونه و ۳ محلول استاندارد با استفاده از طیف سنج جذب اتمی (Atomic Absorption Spectrometry) غلظت کادمیم اندازه گیری شد. نتایج بدست آمده در جدول و شکل شماره ۱ نشان می دهد که حداکثر جذب در محدوده  $\text{pH} = 6$  رخ میدهد.

جدول شماره ۱- اثر پ- هاش در جذب کادمیم با گویچه های ساده آلزیناتی و تعیین مقدار

ضریب جذب (q) بر حسب میلی مول بر گرم

شماره نمونه	Ci(ppm) غلظت اولیه	Ce(ppm) غلظت ثانویه	مقدار جاذب g	pH	q mmol/gr
۱	۸۰۰	۶۲۵/۴	۰/۰۴	۲/۹۴	۰/۸۲
۲	۸۰۰	۶۲۷/۱	۰/۰۴	۳/۶۵	۰/۹۶
۳	۸۰۰	۶۲۲/۶	۰/۰۴	۴/۱۸	۰/۹۸
۴	۸۰۰	۶۱۷/۳	۰/۰۴	۵/۲۹	۱/۰۱
۵	۸۰۰	۶۱۲/۷	۰/۰۴	۶/۱۲	۱/۰۴
۶	۸۰۰	۶۰۱/۴	۰/۰۴	۶/۳۴	۱/۱۰



شکل ۱ : ضریب جذب  $q$  بس ح رب pH

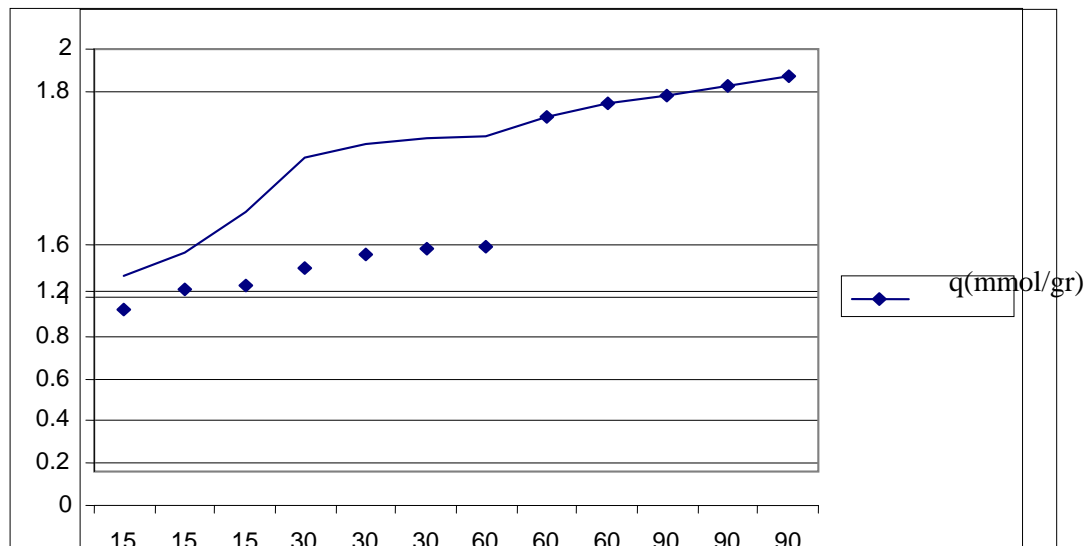
#### اثر سرعت جذب یون کادمیوم بر روی جاذب

برای ساخت گویچه آلژیناتی حاوی نانو تیوپ کربن مقدار ۰/۲ گرم درون بشر حاوی ۱۰ میلی لیتر کلرید کلسیم نیم مولار ریخته و آلژینات سدیم قطره قطره با آن اضافه شد تا گویچه های محتوی نانوتیوپ کربن بدست آید. میزان  $q$  برای هر آزمایش ۳ بار تکرار و میزان میانگین آن گزارش شد.

برای بدست آوردن سرعت جذب تعداد ۱۲ محلول باحجم ۲۵ سی سی از محلول سولفات کادمیم ۸ آبه در pH بهینه ۶ با مقدار ۰/۰۲۱ گرم از جاذب در زمانهای ۱۵ دقیقه ، ۳۰ دقیقه ، ۶۰ دقیقه و ۹۰ دقیقه روی ارتعاش دهنده قرار داده و سپس میزان جذب کادمیم این محلول ها اندازه گیری شد که نتایج در جدول و شکل شماره (۲) قابل مشاهده است.

جدول شماره ۲- سینتیک جذب کادمیم در زمانهای مختلف

نمونه ها	Ci (ppm)	Ce (ppm)	مقدار جذب g	pH	زمان بر حسب دقیقه	q ( mmol/gr)
گویچه نانوتیوبی	۸۰۰	۷۱۱/۹	۰/۰۲۱	۶/۲۵	۱۵	۱/۰۶±۰/۱
"	۸۰۰	۶۹۸/۱	۰/۰۲۱	۶/۲۵	۱۵	
"	۸۰۰	۶۸۳/۱	۰/۰۲۱	۶/۲۵	۱۵	
"	۸۰۰	۶۵۸/۵	۰/۰۲۱	۶/۲۵	۳۰	۱/۵۴±۰/۰۳
"	۸۰۰	۶۵۳/۲	۰/۰۲۱	۶/۲۵	۳۰	
"	۸۰۰	۶۵۰/۴	۰/۰۲۱	۶/۲۵	۳۰	
"	۸۰۰	۶۴۹/۳	۰/۰۲۱	۶/۲۵	۶۰	
"	۸۰۰	۶۴۱/۱	۰/۰۲۱	۶/۲۵	۶۰	
"	۸۰۰	۶۳۴/۸	۰/۰۲۱	۶/۲۵	۶۰	۱/۶۷±۰/۰۵
"	۸۰۰	۶۳۱/۵	۰/۰۲۱	۶/۲۵	۹۰	
"	۸۰۰	۶۲۷/۱	۰/۰۲۱	۶/۲۵	۹۰	
"	۸۰۰	۶۲۲/۸	۰/۰۲۱	۶/۲۵	۹۰	
"	۸۰۰	۶۲۲/۸	۰/۰۲۱	۶/۲۵	۹۰	



زمان بر حسب دقیقه

شکل ۲: سینتیک جذب با استفاده از نانو تیوپ کربن



## اثر غلظت نانو تیوپ کربن و کربن فعال بر روی مقدار جذب یون کادمیوم

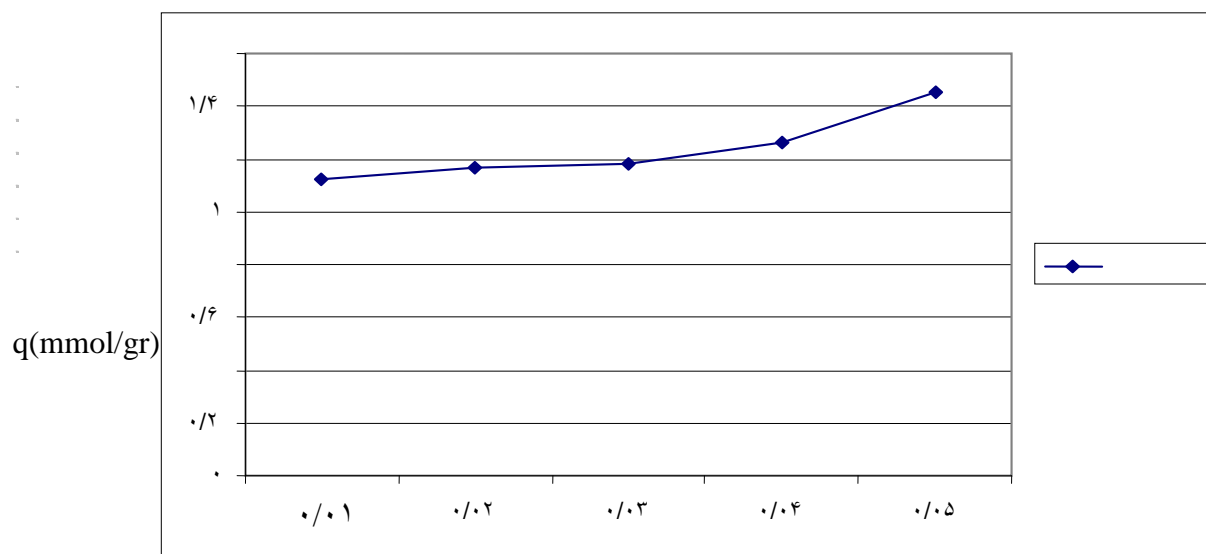
مقادیر ۰/۰۱، ۰/۰۲، ۰/۰۳، ۰/۰۴ و ۰/۰۵ گرم از نانو تیوپ کربن و کربن فعال را وزن کرده و گویچه سازی را انجام و مقدار جذب کادمیم را بدست می آوریم. نتایج در جداول و شکل های شماره ۳ و ۴ آمده است.

جدول شماره ۳--تعیین مقدار جذب کادمیم با افزایش مقدار گویچه های کربن فعال

نمونه	Ci (ppm)	Ce (ppm)	pH	q mmol/gr	جذب g
۰/۰۱g کربن فعال ساخت گویچه	۸۰۰	۶۹۳/۷۲۰	۵,۹۲	۱/۱۲	۰/۰۲۱
۰/۰۲g کربن فعال ساخت گویچه	"	۶۸۹/۴۲۷	۵,۹۲	۱/۱۷	۰/۰۲۱
۰/۰۳g کربن فعال ساخت گویچه	"	۶۸۸,۲۵۵	۵,۹۲	۱/۱۸	۰/۰۲۱
۰/۰۴g کربن فعال ساخت گویچه	"	۶۸۰,۱	۵,۹	۱/۲۶	۰/۰۲۱
۰/۰۵g کربن فعال ساخت گویچه	"	۶۶۲,۹	۵,۹	۱/۴۵	۰/۰۲۱

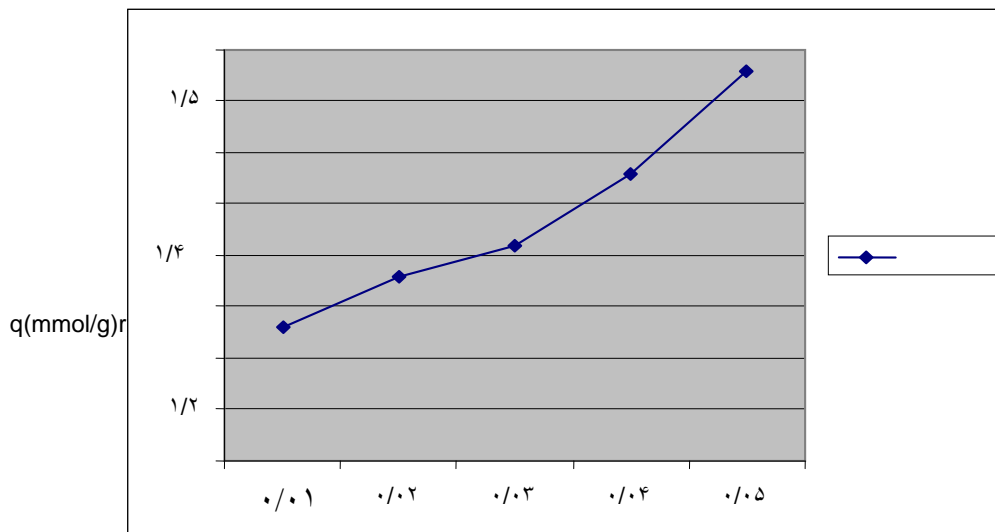
جدول شماره ۴- تعیین مقدار جذب کادمیم با افزایش مقدار گویچه های نانوتیوپ

نمونه	Ci (ppm)	Ce (ppm)	pH	q mmol/gr	جذب G
۰/۰۱g نانوتیوپ ساخت گویچه		۶۷۹/۱	۵/۹۲	۱/۲۸	۰/۰۲۱
۰/۰۲g نانوتیوپ ساخت گویچه		۶۷۴/۱	"	۱/۳۳	۰/۲۱
۰/۰۳g نانوتیوپ ساخت گویچه		۶۷۰/۸	"	۱/۳۶	۰/۰۲۱
۰/۰۴g نانوتیوپ ساخت گویچه		۶۶۷/۳	"	۱/۴۳	۰/۰۲۱
۰/۰۵g نانوتیوپ ساخت گویچه		۶۵۵/۳	"	۱/۵۳	۰/۰۲۱



جرم کربن فعال در گلوله های آلزیناتی بر حسب گرم

شکل ۳ : ضریب جذب q بر حسب جرم کربن فعال



جرم نانوتیوپ کربن در گلوله های آلزیناتی بر حسب گرم

شکل ۴ : ضریب جذب  $q$  بر حسب جرم نانو تیوپ کربن

### بحث و نتیجه گیری

اثر pH در محدوده ۲-۷ و در غلظت ۸۰۰ ppm مورد بررسی قرار گرفت و نتایج (جدول ۱) به وضوح بیان کننده با لاترین درصد جذب با نانوتیوپ کربن در pH محدوده ۶ است. در pH پایین تر (اسیدی) غلظت یون  $H^+$  در محلول بالاست و این کاتیون با کاتیون Cd برای نشستن روی مکانهای جذب رقابت می کند و باعث غلظت بالای یون  $H^+$  جذب کاتیون فلزی توسط گلوله های جاذب کاهش می یابد. در pH بالاتر در محیط قلیایی غلظت  $OH^-$

بالاست و رسوب فلز کادمیم مشاهده می شود. مقایسه بین کربن فعال با حفره های نانو و نانو تیوپ کربن در غلظت ppm ۸۰۰ و با وزن های ۰/۰۱ و ۰/۰۲ گرم از هر دو نوع جاذب بررسی شد. نتایج حاکی از قدرت جذب بیشتر نانوتیوپ بود، زیرا میزان حفرات در نانوتیوپ نسبت به کربن فعال بیشتر بوده و نانوتیوپ ها ساختار توخالی استوانه ای مانند دارند که جاذب خوبی برای کاتیون فلزی کادمیم است. در مورد سرعت جذب مشخص شد که با افزایش زمان درصد جذب افزایش می یابد و ۷۰ درصد جذب در ۳۰ دقیقه اول رخ می دهد. این پدیده میتواند بخاطر مکانهای خالی در آلزینات حامل نانوتیوپ با کادمیم باشد و پس از این زمان جای خالی کمتری در اختیار یون کادمیوم قرار دارند. بنابراین می توان گفت که در دو مرحله تند و کند جذب کادمیم صورت می گیرد. بررسی مقادیر مختلف نانوتیوپ افزوده شده به گلوله های آلزیناتی در هنگام ساخت نشان می دهد که در مورد نانوتیوپ کربن ضریب جذب گلوله های آلزینات کلسیم تا ۱/۵۳ میلی مول بر گرم معادل ۱۷۲ میلی گرم بر گرم با افزایش مقدار ۰,۰۵ گرم می باشد در صورتیکه همین روش برای کربن فعال با افزایش مقدار ۰,۰۵ گرم برای ساخت گویچه ۱/۴۵ میلی مول بر گرم معادل ۱۶۳ میلی گرم بر گرم نشان می دهد و بیانگر برتری نانوتیوپ کربن نسبت به کربن فعال است. علت این پدیده باید در تغییرات افزایش جذب سطحی در سطح گلوله ها جستجو کرد. استفاده از گلوله های آلزینات کلسیم که در آن نانوتیوپ کربن تثبیت شده از نظر سهولت انجام کار و کاهش هزینه ها از نانو تیوپ مناسب تر است.

ظرفیت های جذب بدست آمده در مقایسه مقادیر گزارش شده بیشترین میزان جذب کادمیوم را نشان میدهد (۴). هم چنین نتایج بدست آمده بیانگر برتری نانوتیوپ کربن نسبت به کربن فعال چه به تنهایی و چه با ساخت گویچه می باشد.

## منابع

- Ghafourian, H.; Mehraban, M.; Sadatipour, M. T. & Amirafshar, H. 2008. New activated carbon adsorber with nano pores GM-AC-87 for separation of cadmium. *Journal of Marine Science & Technology* : 55-62) 3 (Research , 3

- 
- for the examination of water and methods Greenberg, A.E. & Clesceri, L.S. 2007. Standard and WER, USA. wastewater, APHA, AWWA
- Ibanez, J.P. & Umetsu, potential, Y. 2002. Protonated alginate beads for heavy metal uptake. ,Hydro metallurgy., 14 :1488-99.
- Namasivayam C.elsevier.2003. Advances in Environmental Research 7, (2) : 471-&Kadirvelu K. 477.
- Li, Y.H.; Wang, S.; Luan, Z. ; Ding, J. ; Xu, C. & Wu, D. 2003. Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotubes. Carbon. 41:1057-1062.
- Papageorgiou, S.K.; Katsaros, F.K.; Kouvelos, E.P.; Nolan, J.W.; Le, H. & Kanellopoulos, N.K. 2006. Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitate*. J.Hazard.Mater., 137 :1765-1772
- Rao, G.R.; Lu, C. & Su, F. 2007. Adsorption of divalent heavy metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes, a review. Purif.Technol., 58 : 224-231
- Sheng, P.X.; Ting, Y.P.; Chen, J.P. & Hong, L. 2004. Sorption of lead, copper, cadmium, zinc and marine algal biomass: characterization of bio sorption capacity and investigation nickel by mechanism. J.Collod.Inter.Sci. , 275:131-141.