

جذب یون سرب (+۲) از نمونه آبی به وسیله نانوکامپوزیت پلی اتر سولفون / نانولوله‌های کربنی آمین‌دار

پیام زاهدی^{۱*}، میلاد جمشیدیان^۲، امین سهرابی^۳، اسماعیل قاسمی^۴

۱- استادیار مهندسی پلیمر، دانشگاه تهران

۲- کارشناس ارشد مهندسی پلیمر، دانشگاه تهران

۳- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه تهران

۴- استاد مهندسی پلیمر، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

پیام‌نگار: phdzahedi@ut.ac.ir

چکیده

جذب سطحی یون فلز سرب (+۲) از نمونه‌های آبی به وسیله نانوکامپوزیت پلی اتر سولفون (PES)/نانولوله‌های کربنی (CNT) آمین‌دار شده با متغیرهای pH سرعت همزن، زمان تماس، مقدار جاذب و غلظت اولیه یون فلزی بررسی شد. نتایج FTIR و EDX برای نمونه اصلاح‌شده نشان داد که گروه‌های آمینی نوع اول (N-H2) و نوع دوم (N-H) روی سطح CNT قرار گرفتند. همچنین عکس‌های SEM گویای تغییر ساختار CNT، شکسته شدن آن‌ها و به دنبال آن ایجاد نظم بیشتر بود. سرعت جذب یون به وسیله نمونه نانوکامپوزیت نشان داد که تعادل سینتیکی جذب در ۱۰ دقیقه اول تماس رخ داده است. برای حذف بیشینه یون فلزی، مقادیر نانوجاذب برابر ۰/۱ g به ازای ۱۰۰ mL نمونه آبی، pH محیط خنثی و غلظت اولیه یون ۹۵ppm تعیین شد. همچنین مدل ایزوترم فرندلج و مدل سینتیکی شبه درجه دوم، بهترین همپوشانی را با داده‌های آزمایشگاهی داشت.

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۶/۲۷

تاریخ پذیرش: ۹۸/۱۰/۱۷

شماره صفحات: ۵۳ تا ۶۵

کلیدواژه‌ها: نانولوله‌های کربنی، عامل دار کردن، یون فلز سرب، پلی اتر سولفون، جذب سطحی، نانوکامپوزیت

۱. مقدمه

در سال‌های اخیر، آلودگی آب به یک مشکل فراگیر و معضل جهانی تبدیل شده که با افزایش روزافزون جمعیت و فعالیت‌های کشاورزی و صنعتی مختلف، میزان آن به‌طور چشم‌گیری افزایش یافته است [۱]. بیشتر صنایع با توجه به مشکلات اقتصادی، بدون رعایت ملاحظات زیست‌محیطی با تخلیه پساب‌های سمی و شیمیایی حاوی یون‌های

فلزات سنگین در چاه‌ها یا کانال‌های آب سطحی باعث آلودگی شدید سفره‌های آب زیرزمینی و سطحی شده و محدودیت‌های زیادی را برای شهروندان ایجاد کرده به‌طوری‌که حذف این آلودگی‌ها از فاضلاب‌های صنعتی به یکی از مهم‌ترین چالش‌های حال حاضر تبدیل شده است [۲ و ۳].

فلزات سنگین مانند نیکل، سرب، آرسنیک، کروم و غیره بیش از مقداری معین می‌توانند بسیار سمی و سرطان‌زا باشند. این فلزات که به صورت یون‌های سنگین در محیط‌های آبی وجود دارند،

* تهران، دانشگاه تهران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر، آزمایشگاه تحقیقاتی نانوبیوپلیمرها

زیست‌سازگار نبوده و در بدن موجودات زنده انباشته می‌شوند. تحقیقات نشان داده که فرایند جذب سطحی بهترین روش برای حذف آن‌ها است که مزیت‌هایی مانند کاربرد ساده و مؤثر، عدم نیاز به تجهیزات پیچیده، عدم تولید لجن، امکان احیاء ماده جاذب و هزینه کم نسبت به سایر روش‌ها دارد [۴ و ۵]. استفاده از فناوری نانو در حذف آلاینده‌های زیست‌محیطی با توجه به سهولت و اقتصادی بودن در مقایسه با روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی متداول، گسترش بیشتری یافته است [۶]. همچنین نانولوله‌های کربنی (CNT) ^۱ از دستاوردهای این فناوری است که در سال‌های اخیر به‌طور گسترده به عنوان یک جاذب کارآمد برای حذف یون‌های فلزات سنگین از نمونه‌های آبی (با توجه به مساحت سطح ویژه بسیار بالا، چگالی کم، ساختار متخلخل و برهم‌کنش قوی با مولکول‌های آلاینده‌ها)، همچنان در اولویت اول تحقیقات در این زمینه به شمار می‌رود [۷]. سطوح کربنی و آب‌گریز CNT در کاربردهای عملی، یک چالش است که پراکنده کردن آن‌ها در حلال‌ها و بسترهای پلیمری مختلف را مشکل و برهم‌کنش آن‌ها با دیگر مواد را دشوار می‌کند. در این دسته از مواد به علت نسبت سطح به حجم بالا، نیروهای واندروالسی قوی وجود دارد که باعث تجمع نانولوله‌ها و تشکیل دسته‌های CNT می‌شود. یکی از روش‌های مهم برای غلبه بر این مشکل، عامل‌دار کردن یا اصلاح سطح این مواد با استفاده از گروه‌های آب‌دوست است. اگر CNT عامل‌دار شده به‌طور یکنواخت در بستر پلیمر قرار گرفته و پراکنش خوبی داشته باشد، بازدهی بالایی خواهد داشت و تحقیقات نشان داده که به دلیل برهم‌کنش گروه‌های عاملی روی سطح، CNT برهم‌کنش بهتری با پلیمر داشته که سبب پخش بهتر این پرکننده می‌شود [۸]. عامل‌دار کردن به دو صورت کووالانسی و غیر کووالانسی انجام می‌شود که اولی شامل ایجاد پیوندهای کووالانسی گروه‌های عاملی بر ساختار CNT است که ممکن است در دو انتها یا روی سطح نانولوله‌ها و یا روی گروه‌های عاملی موجود مانند کربوکسیل ایجاد شود [۹]؛ روش دوم بیشتر شامل ترکیب مولکول‌ها به وسیله نیروهای جاذبه مختلف مانند نیروهای واندروالسی و پیوندهای هیدروژنی است. عامل‌دار کردن غیر کووالانسی CNT به این دلیل بسیار مورد توجه است که اتصال این اجزا به سطح نانولوله، روی شبکه الکتریکی آن تأثیری ندارد [۱۰]. متداول‌ترین روش عامل‌دار کردن، اکسید شدن CNT است که در آن

1. Carbon Nanotubes

گروه کربوکسیل (COO-) به سطح آن اضافه می‌شود و این گروه عاملی می‌تواند قابلیت انحلال‌پذیری و پراکندگی CNT را در محیط آبی یا حلال‌های آلی افزایش دهد و همچنین کارایی آن‌ها را برای جذب یون فلزات سنگین بهبود ببخشد. اکسید کردن CNT می‌تواند به وسیله اکسندده‌های مختلفی مانند اسیدنیتریک، مخلوط آن با اسیدسولفوریک، اکسیژن گازی، آزون و اکسایش به وسیله پلاسما انجام شود که در همه این روش‌ها گروه عاملی کربوکسیل روی سطوح CNT ایجاد می‌شود. به‌طور کلی روش پلاسمایی در مقایسه با روش‌های شیمیایی دیگر مزیت‌های زیادی مانند کوتاه بودن زمان فرایند، آلودگی کمتر و آسیب‌دیدگی کمتر CNT‌ها را دارد [۱۱-۱۳]. برای افزایش کارایی CNT اکسید شده به عنوان جاذب از گروه‌های عاملی آمین‌دار، به سبب برخی خصوصیات آن‌ها استفاده می‌شود. این گروه‌ها نه تنها برای جذب یون‌های فلزی مناسب است، بلکه می‌تواند نقش مهمی در اتصال گروه‌های عاملی دیگر به سطح CNT داشته باشد [۱۴]. معمولاً آمین‌دار کردن پس از مرحله اکسیداسیون انجام می‌شود؛ هادون^۲ و همکاران اولین گروهی بودند که آمین‌دار کردن CNT تک‌دیواره را بعد از مرحله اکسید کردن به وسیله آلکیل آمین‌ها انجام دادند و نتایج آن‌ها نشان داد این فرایند باعث کوتاه شدن طول و افزایش حلالیت CNT آمین‌دار شده می‌شود [۱۵]. وی^۳ و همکاران از نانوذرات زیرکونیوم هیدروکسید بر پایه ماتریس پلی اتر سولفون (PES) ^۴ برای حذف مؤثر یون فلز سنگین سرب از نمونه‌های آبی استفاده کردند که باعث ایجاد بیشینه توانایی آن به میزان ۱۰۴ mg/g شد و در این فرایند درصد ماندگاری نانوذرات روی ماتریس پلیمری حدود ۹۴٪ ارزیابی شد [۱۶]. همچنین لی^۵ و همکاران از جاذب گرانولی PES آمیخته شده با منیزیم/آلومینیوم هیدروکسید دولایه کلسینه شده برای حذف فلزات سنگین آرسنیک و آنتیموان در نمونه‌های آبی استفاده کردند که به ترتیب بیشینه میزان ظرفیت جذب برابر ۷/۴۴ mg/g و ۲۲/۸ mg/g به دست آمد [۱۷].

در این پژوهش، ابتدا CNT چنددیواره با استفاده از گروه‌های آمینی به روش شیمیایی عامل‌دار می‌شود. سپس نانوکامپوزیت‌های بر پایه PES حاوی CNT عامل‌دار شده به روش تبخیر حلال برای جذب

2. Hadoon

3. Wei

4. Poly(Ether Sulfone) (PES)

5. Lee

در مرحله آمین‌دار کردن، ابتدا گروه‌های کربوکسیل روی سطح CNT از مرحله قبل به وسیله SOCl_2 تبدیل به آسید کلراید شد. به این منظور CNT کربوکسیل‌دار شده به مقدار ۱ g را با ۱۵۰ mL از SOCl_2 و DMF با نسبت حجمی ۱ به ۲۰ مخلوط کرده و برای همگن شدن اجزا به مدت ۴ ساعت در حمام فراصوت با شرایط بیان شده قرار گرفت. در مرحله بعد برای آمین‌دار کردن CNT آسیدل‌دار شده، CNT با ۲۴۰ mL از EDA در دمای 120°C ، به وسیله حمام روغن و همزن مغناطیسی، به مدت ۹۶ ساعت تحت رفلکس قرار داده شد تا واکنش میان CNT و EDA انجام شود. سپس محصول به دست آمده با استفاده از فیلتر، چندین مرتبه به وسیله THF شست‌وشو داده شد و ۲۴ ساعت در آن خلأ در دمای 30°C تا 40°C کاملاً خشک شد تا CNT آمین‌دار شده (NCNT) سنتز شود [۱۸].

۲-۳ تهیه نانوکامپوزیت PES/NCNT

ابتدا مقادیر ۰/۱۵ g، ۰/۰۳ g و ۰/۰۶ g پودر NCNT به ۲۵ mL حلال NMP اضافه شده و ۳ دقیقه در حمام فراصوت قرار داده شد. سپس ۳ g گرانول PES به محلول مورد نظر اضافه کرده و با پوشاندن درب ظرف، مخلوط مورد نظر ۲ ساعت هم زده شد. برای تولید نمونه‌های نانوکامپوزیتی بر پایه PES حاوی NCNT با درصد‌های وزنی ۰/۵، ۱ و ۲، مقدار ۲۵ mL آب مقطر به عنوان ضدحلال به سامانه اضافه شد و در نهایت برای تبخیر حلال باقیمانده و خشک شدن، نمونه‌ها یک شبانه‌روز در کوره حرارتی با دمای 80°C قرار گرفت (شکل (۱)). در پایان برای انجام آزمون‌های شناسایی، نمونه‌ها آسیاب شده و به دانه‌های ریز تبدیل شد.

۲-۴ مشخصه‌یابی CNT و NCNT

برای بررسی گروه‌های عاملی روی سطح CNT از آزمون طیف‌سنج مادون‌قرمز تبدیل فوریه (FTIR) مدل EQUINOX 55 ساخت شرکت Bruker (آمریکا) در محدوده عدد موجی 4000 cm^{-1} تا 400 cm^{-1} استفاده شد. همچنین ریزساختار CNT‌ها پیش و پس از اصلاح به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Tescan VEGA-II ساخت کشور جمهوری چک با بزرگ‌نمایی ۵۰۰۰۰ برابر بررسی شد. سپس توزیع انرژی پرتو ایکس (EDX) برای مطالعه عناصر موجود در سطح نمونه‌های سنتز شده آنالیز شد.

یون Pb(II) تهیه می‌شود. آزمون‌های مختلف برای مشخصه‌یابی CNT خالص و عامل‌دار شده و همچنین میزان جذب نمونه‌های نانوکامپوزیتی تهیه شده، ارزیابی می‌شود؛ از طرفی مدل‌های ایزوترم جذب برای نمونه نانوکامپوزیتی حاوی CNT آمین‌دار شده، همراه سینتیک جذب و ترمودینامیک سامانه مطالعه می‌شود.

۲. بخش آزمایشگاهی

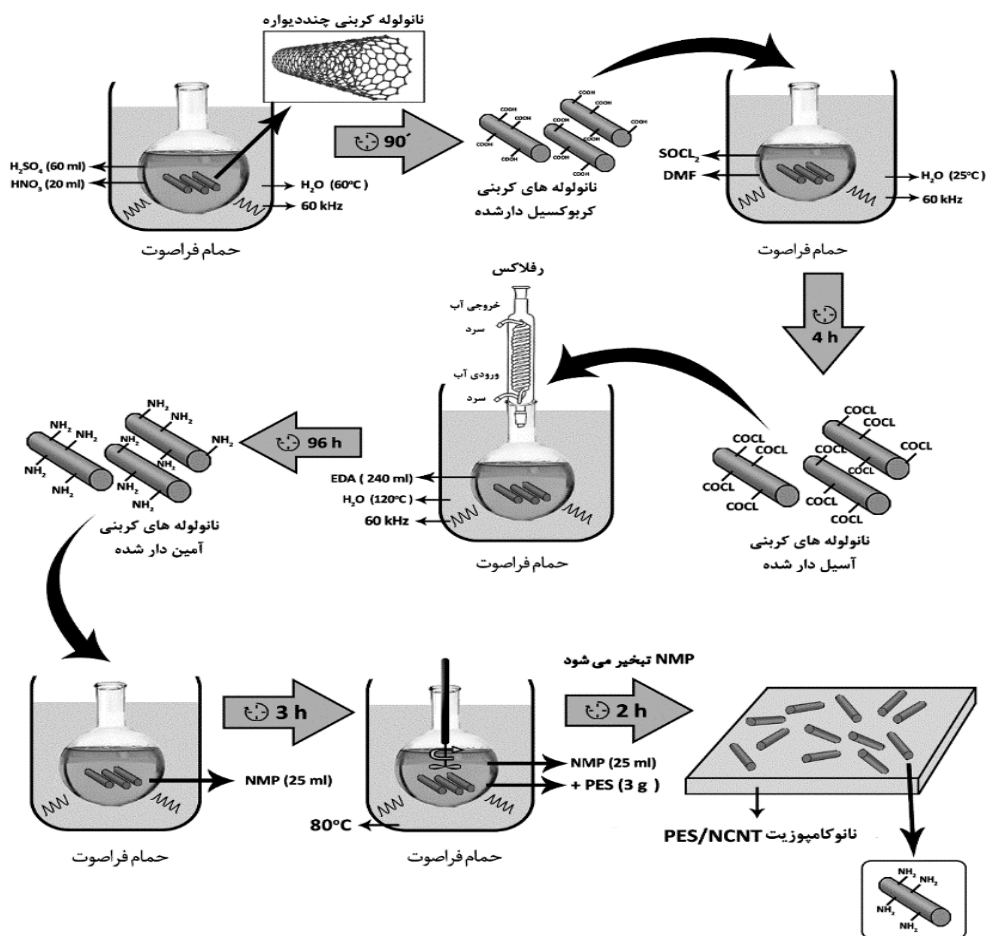
۲-۱ مواد مورد استفاده

در این پژوهش، PES (گرید Ultrason[®]) از شرکت BASF آلمان و CNT‌های چنددیواره (گرید NC 7000، خلوص بالای ۹۸٪) از شرکت Nanocil بلژیک خریداری شد. دی‌متیل فرم آمید (DMF) ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$)، اسیدنیتریک (HNO_3)، اسیدسولفوریک (H_2SO_4)، تتراهیدروفوران (THF) ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) و حلال N-متیل-۲-پیرولیدون ($\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$) (NMP^۱) و اتیلین دی‌آمین (EDA) ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$) از شرکت Merck آلمان تهیه شد. همچنین تیونیل کلراید (SOCl_2) و نیترات سرب [$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$] از شرکت Sigma-Aldrich هلند تأمین شد.

۲-۲ سنتز CNT آمین‌دار شده

در مرحله اکسید کردن CNT، برای این که کمترین نقص روی سطوح نانولوله‌ها ایجاد شود و در عین حال غلظت گروه کربوکسیل کافی باشد، در یک بالن ته‌گرد ۲g از CNT تک‌جداره خالص را با ۶۰ mL از H_2SO_4 ۹۸٪ و ۲۰ mL از HNO_3 ۶۵٪، به نسبت ۱ به ۳ مدت ۹۰ min در حمام فراصوت با توان ۶۰W، فرکانس ۶۰ kHz و دمای 60°C قرار گرفت. این کار برای توزیع مناسب CNT در حلال، جلوگیری از تجمع آن‌ها و ایجاد گروه‌های کربوکسیل ($-\text{COOH}$) بر سطح و انتهای باز آن‌ها انجام شد. سپس مخلوط به دست آمده با استفاده از فیلترهای غشای پلی کربنات با اندازه تخلخل $0.54\text{ }\mu\text{m}$ ، چندین مرتبه با آب مقطر شست‌وشو داده شد تا جایی که pH سامانه به ۷ رسید و محیطی خنثی ایجاد شد. در نهایت CNT اصلاح شده به وسیله اسید به صورت ذرات سیاه‌رنگ روی سطح فیلتر پلی کربنات باقی ماند که بعد از جدا شدن در دمای 60°C به مدت ۲۴ ساعت در محفظه خلأ خشک شد.

1. N-Methyl-2-pyrrolidone



شکل ۱. شماتیک کلی از روند تهیه نمونه نانوکامپوزیتی PES/NCNT.

۲-۵ آزمون‌های جذب Pb(II)

پس از شناسایی ساختاری و مورفولوژیکی نمونه‌های سنتز شده با آنالیزهای مختلف، کارایی آن‌ها برای حذف فلز سنگین سرب از نمونه‌های آبی ارزیابی شد و اثر پارامترهای مهم شامل مقدار جاذب، pH، زمان تماس، غلظت اولیه سرب، دما و همچنین ایزوترم‌ها، سینتیک و ترمودینامیک جذب مطالعه شد. برای تخمین توانایی جاذب در حذف آلاینده سرب از فاضلاب‌ها، آزمایش‌های جذب به صورت ناپیوسته درون ارلن‌هایی سر بسته حاوی نمونه‌های سنتزی دارای غلظت‌های مشخصی از سرب و جرم مشخصی از جاذب‌ها انجام شد. پیش از ورود جاذب به نمونه آبی، pH اولیه نمونه‌ها با افزودن مقادیر اندکی از محلول‌های اسید و باز تنظیم شد. اختلاط سوسپانسیون‌ها در دور ثابت ۱۸۰ rpm انجام شده و در نهایت برای جداسازی جاذب‌ها از نمونه‌های تصفیه شده از فیلتراسیون استفاده شد. اندازه‌گیری غلظت‌های اولیه و نهایی نمونه‌ها پیش و

پس از تماس با جاذب، با استفاده از دستگاه جذب اتمی مدل AA300 ساخت شرکت Varian آمریکا انجام شد.

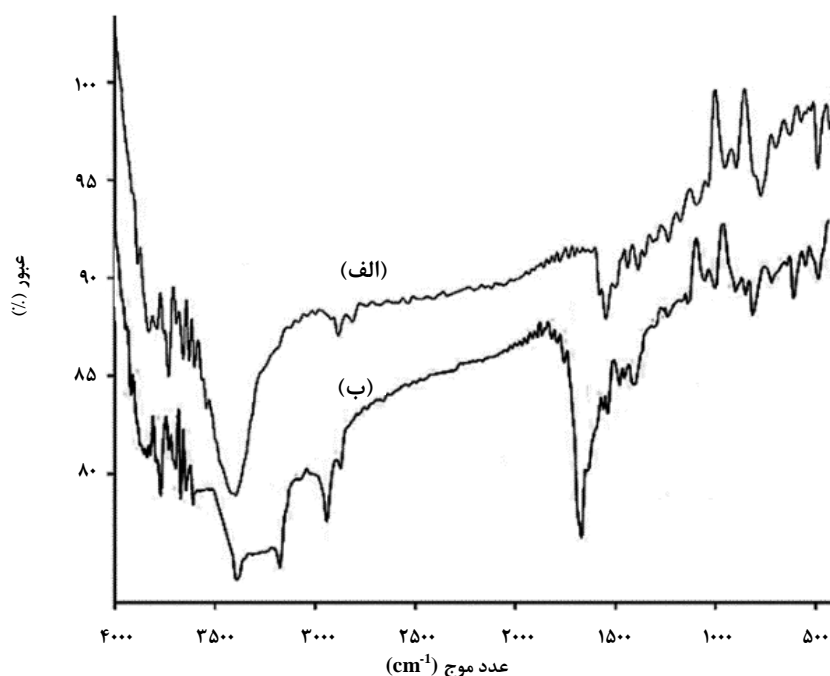
۳. نتایج و بحث

۳-۱ مطالعات FTIR، SEM و EDX نمونه‌های CNT و NCNT

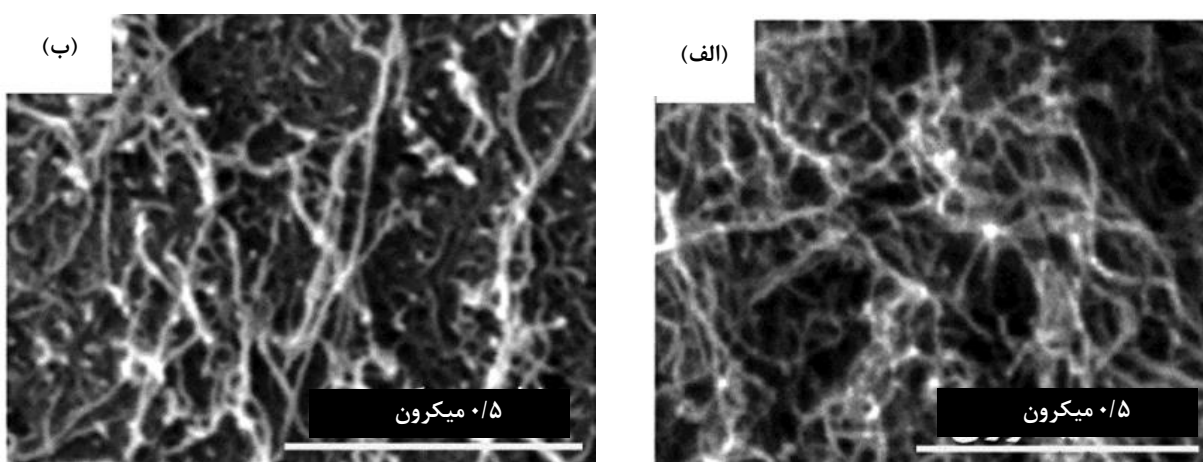
شکل (۲) طیف‌های FTIR نمونه‌های CNT و NCNT را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشخص است در نمونه CNT (شکل (۲) - الف) پیک‌های مشخص در محدوده 3425 cm^{-1} و 1621 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات گروه‌های عاملی هیدروکسیل (OH -) و پیوند دوگانه کربن-کربن ($\text{C}=\text{C}$) است با عامل‌دار شدن CNT‌ها پیک مربوط به گروه هیدروکسیل از تک‌قله‌ای به دوقله‌ای در نواحی 3158 cm^{-1} و 3371 cm^{-1} که با پیوند کششی گروه آمین (NH_2 -) انطباق دارد، منتقل شد. این نشان می‌دهد برخی از گروه‌های هیدروکسیل طی فرایند شیمیایی به گروه‌های آمین

اصلاح شده با گروه‌های آمینی را نشان می‌دهد. با مقایسه عکس‌های میکروسکوپی نمونه‌های CNT (شکل ۳ الف) و NCNT (شکل ۳-ب) ملاحظه شد که در اثر اصلاح شیمیایی، سطوح NCNT ناهمگن‌تر شده که گویای نشانه شدن گروه‌های عاملی مورد نظر است [۲۱].

تبدیل شده است. همچنین پیک مربوط به پیوند دوگانه کربن-کربن به مقادیر بالاتر عدد موجی در محدوده 1650 cm^{-1} جابه‌جا شد و شدت آن افزایش یافت که این مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های عاملی آمید نوع اول ($-\text{CONH}_2$) در نمونه NCNT است [۱۹ و ۲۰]. شکل (۳) عکس‌های ریزساختار نمونه‌های CNT بدون اصلاح و



شکل ۲. طیف‌های FTIR: (الف) CNT و (ب) NCNT.



شکل ۳. تصاویر SEM با مقیاس ۰/۵ میکرون: (الف) CNT و (ب) NCNT.

می‌شود درصد حذف Pb(II) به وسیله سه نمونه با افزایش pH از ۲ تا ۷ روند افزایشی داشته است. علت درصد جذب پایین سرب در مقادیر کم pH را می‌توان به افزایش قابل توجه غلظت کاتیون‌های H^+ در محلول و تشدید رقابت میان کاتیون‌های Pb(II) و H^+ برای قرار گرفتن روی مکان‌های فعال جاذب نسبت داد [۲۳]. نتایج آزمایش گویای بالاترین درصد حذف یون سرب در $pH=7$ با مقادیر $81 \pm 2\%$ ، $86 \pm 3\%$ و $79 \pm 1.5\%$ به ترتیب برای نمونه‌های حاوی ۰/۵، ۱ و ۲ درصد NCNT بود که با افزایش pH میزان پروتون‌ها (H^+) کم شده و رقابت میان این دو کاتیون برای قرار گرفتن روی مکان‌های فعال جاذب کاهش یافته و سبب افزایش میزان حذف یون سرب از نمونه آبی می‌شود. از طرفی در pHهای بالای ۷، سرب اکسید شده و به حالت رسوبی تبدیل شد که افزایش مقادیر بالای pH را غیرممکن ساخت. بنابراین نمونه PES/1%NCNT به دلیل عملکرد بهتر در حذف یون فلزی در pH ۷ برای بررسی متغیرهای دیگر انتخاب شد.

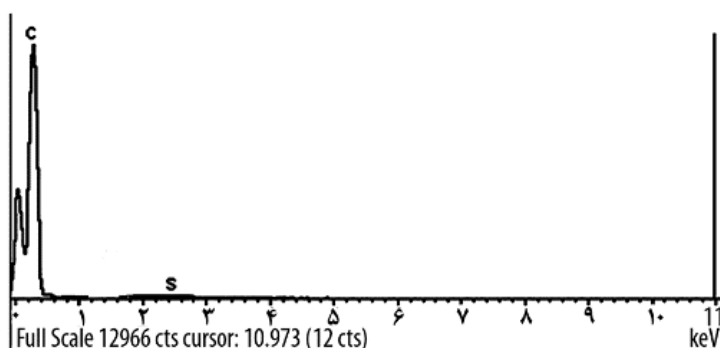
شکل (۴) الگوهای آنالیز عنصری سطحی برای نمونه‌های CNT و NCNT را نمایش می‌دهد. در الگوی شکل (۴) - (ب) پیک‌های مربوط به عناصر نیتروژن (N) و اکسیژن (O) به دلیل ایجاد گروه‌های آمینی و آمیدی روی سطح NCNT ایجاد شده است. همچنین عناصر گوگرد (S) و کلر (Cl) نیز حضور داشته که به دلیل وجود مواد استفاده‌شده در اصلاح شیمیایی است [۲۲].

۳-۲ بررسی اثر پارامترها، سینتیک، ایزوترم و ترمودینامیک

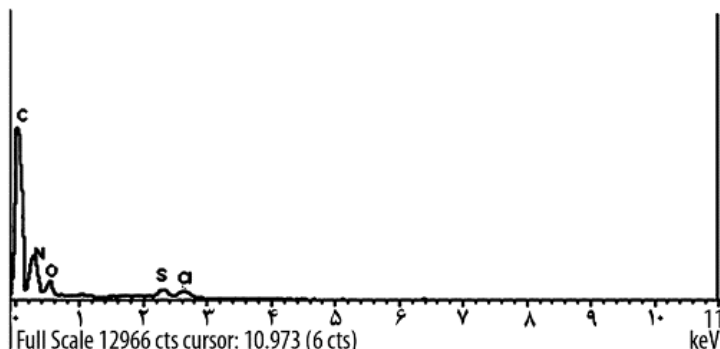
جذب Pb(II)

۳-۲-۱ اثر pH

شکل (۵) تأثیر تغییرات pH در محدوده ۲ تا ۸ بر میزان درصد حذف Pb(II) از نمونه آبی نیترات سرب را برای نمونه‌های نانوکامپوزیتی PES حاوی ۰/۵٪ (الف)، ۱٪ (ب) و ۲٪ (ج) NCNT نشان می‌دهد. در این آزمایش، غلظت اولیه نمونه ۵۰ ppm، زمان تماس ۶۰ min و دما $20^\circ C$ انتخاب شد. همان‌طور که مشاهده

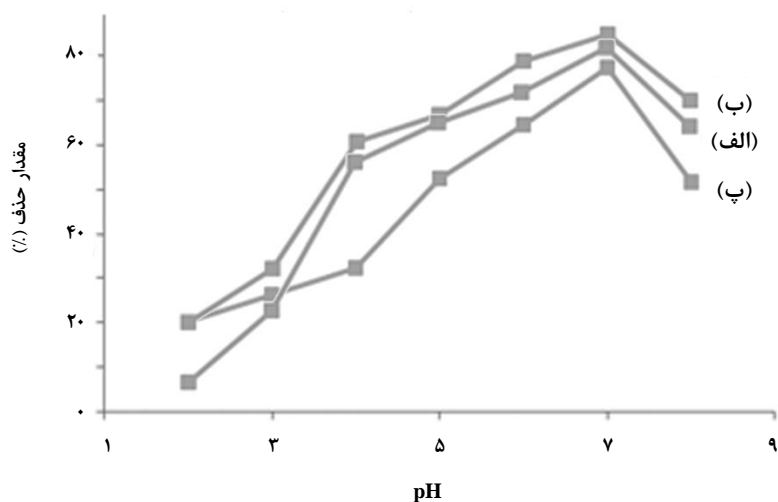


(الف)



(ب)

شکل ۴. الگوهای آنالیز عنصری سطحی برای نمونه‌های (الف) CNT و (ب) NCNT.



شکل ۵. اثر تغییرات pH بر میزان حذف Pb(II) به وسیله نمونه‌های نانوکامپوزیتی PES حاوی (الف) ۰/۵٪ NCNT، (ب) ۱٪ NCNT و (پ) ۲٪ NCNT.

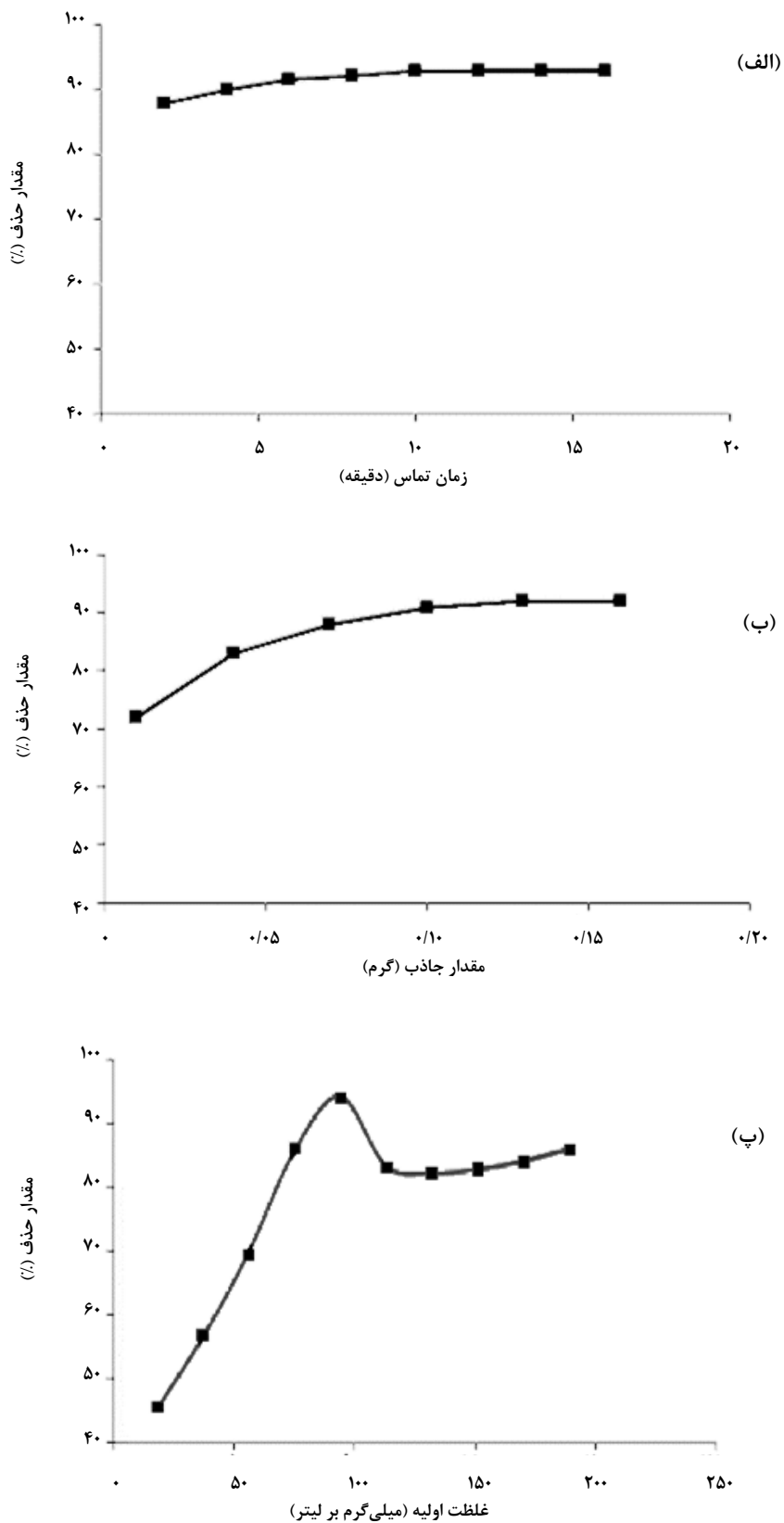
۳-۲-۲ اثر زمان تماس، میزان جاذب و غلظت اولیه نمونه آبی
 شکل (۶-الف) اثر زمان انجام واکنش را روی حذف یون سرب به وسیله نمونه PES/1% NCNT در شرایط آزمایش، pH=7، غلظت اولیه ۵۰ ppm، میزان جاذب ۰/۱ g در ۱۰۰ mL نشان می‌دهد. طبق شکل، روند حذف Pb(II) به وسیله نمونه تا ۱۰ min، افزایش تدریجی داشته است که پس از این مدت با گذشت زمان، تغییری در میزان جذب مشاهده نشد. بنابراین زمان تماس بهینه، ۱۰ min برای آزمایش‌های بعدی در نظر گرفته شد.

شکل (۶-ب) تأثیر مقدار جاذب PES/1% NCNT (۰/۱-۰/۰۱-۰/۰۰۱ گرم) در ۱۰۰ mL نمونه آبی در غلظت اولیه ۵۰ ppm از یون سرب در pH و زمان تماس تعیین شده از قسمت قبل را نشان می‌دهد. همان‌طور که در نمودار مشخص است، درصد جذب با افزایش مقدار جاذب موجود در محلول، تا مقدار جاذب ۰/۱ g به ازای ۱۰۰ mL محلول، روند افزایشی داشته و سپس در مقادیر بیشتر نانوجاذب، تغییری در میزان حذف یون فلزی مشاهده نشد. افزایش درصد جذب ناشی از بالاتر رفتن مقدار جاذب تا مقداری مشخص را می‌توان به افزایش تعداد مکان‌های فعال موجود روی سطح جاذب نسبت داد [۲۴].

۳-۲-۳ بررسی مدل‌های سینتیک جذب
 برای بررسی سینتیک جذب در سامانه مورد نظر از مدل‌های شبه‌درجه اول و شبه‌درجه دوم برای تخمین سرعت ابتدایی جذب استفاده شد. معادله شبه‌درجه اول به شکل زیر است [۲۶]:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (1)$$

برای بررسی اثر غلظت اولیه روی درصد حذف نمونه



شکل ۶. (الف) اثر زمان تماس، (ب) مقدار جاذب و (پ) غلظت اولیه بر درصد حذف Pb(II) به وسیله نمونه PES/1%NCNT.

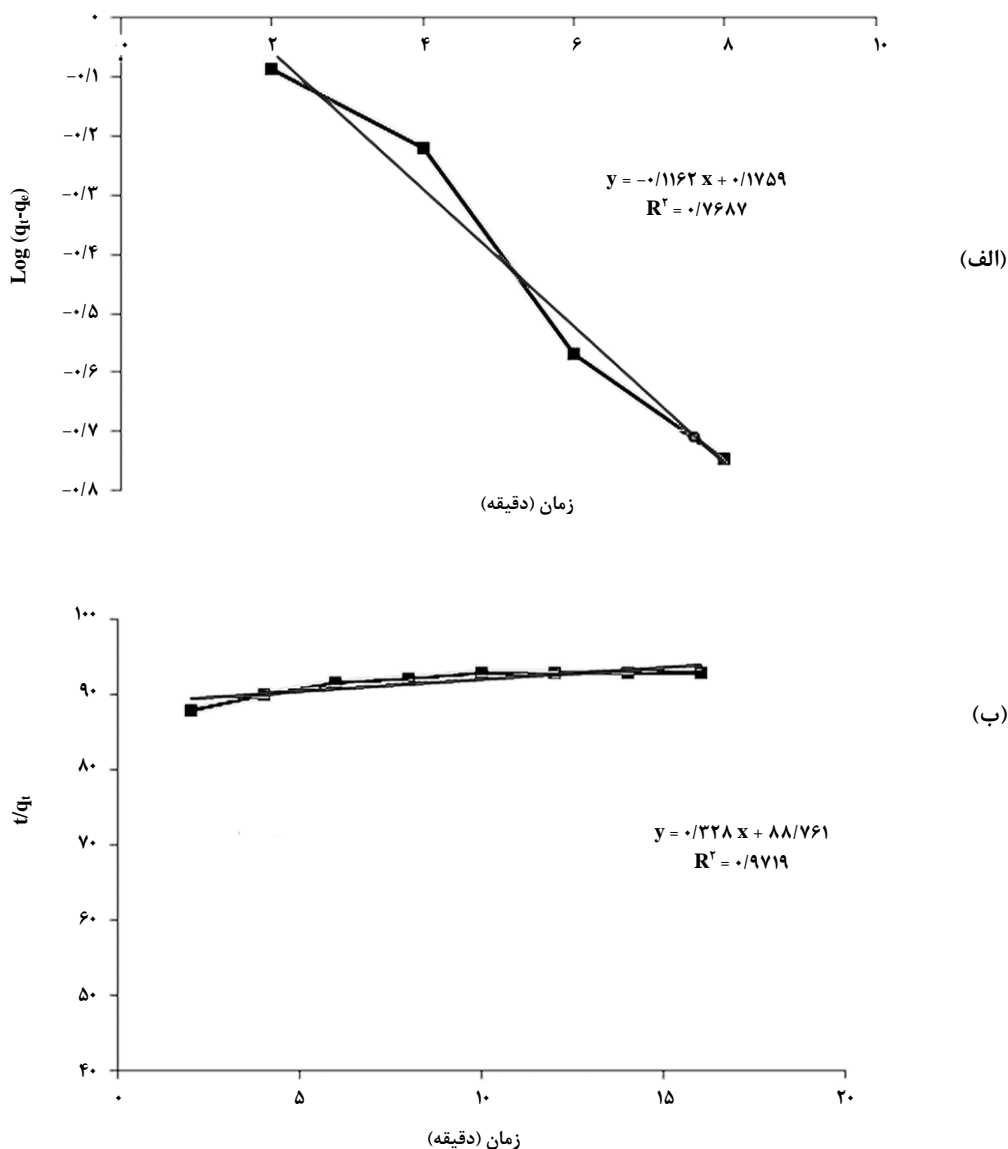
پارامترهای k_2 و q_e با رسم نمودار خطی $\frac{t}{q_t}$ بر حسب t به دست می‌آید.

تطابق داده‌های آزمایشگاهی با فرم خطی این مدل‌ها در شکل (۷) برای نمونه PES/1%NCNT نشان داده شده است. طبق نتایج، مقادیر ضریب همبستگی برای معادلات شبه‌درجه اول (شکل (۷) - الف) و شبه‌درجه دوم (شکل (۷) - ب) به ترتیب 0.9719 و 0.7687 به دست آمده است که نشان‌دهنده انطباق مناسب داده‌های آزمایشگاهی با معادله شبه‌درجه دوم است که نشان می‌دهد جذب شیمیایی، مرحله کندکننده سرعت است [۲۸].

t (min)، k_1 (mgg^{-1})، ثابت معادله درجه اول است. در این معادله، شدت پر شدن سایت‌های جاذب متناسب با تعداد سایت‌های خالی بوده و نیروی محرکه، خطی در نظر گرفته می‌شود. پارامترهای k_1 و q_e با رسم نمودار خطی $\log(q_e - q_t)$ بر حسب t به دست می‌آید. معادله شبه‌درجه دوم به شکل زیر است [۲۷]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

t (min)، k_2 ($\text{gmg}^{-1} \text{min}^{-1}$)، ثابت معادله درجه دوم است.



شکل ۷. رسم معادله خطی شده (الف) شبه‌درجه اول و (ب) شبه‌درجه دوم برای جذب یون سرب به وسیله نمونه PES/1%NCNT.

۳-۲-۴ بررسی ترمودینامیک جذب

با بهره‌گیری از روابط ترمودینامیکی و معادله وانتهوف (معادله ۱)، مقادیر تغییرات انرژی آزاد گیبس سامانه (ΔG^0)، تغییرات آنتالپی (ΔH^0) و تغییرات آنتروپی (ΔS^0) هنگام جذب، محاسبه شده و در جدول (۱) گزارش شده است.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_D \quad (3)$$

K_D ضریب توزیع بوده و از نسبت بدون بعد بار تعادلی به غلظت تعادلی، به دست می‌آید. در نهایت معادله (۳) را می‌توان به صورت معادله (۴) تغییر داده و مقادیر ΔH^0 و ΔS^0 را با رسم $\ln K_D$ بر حسب $1/T$ و محاسبه شیب و عرض از مبدأ نمودار محاسبه کرد.

$$\ln K_D = -\Delta H^0/R \times (1/T) + \Delta S^0/R \quad (4)$$

R ، ثابت عمومی گازها ($8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$) و T درجه حرارت مطلق (K) است. با توجه به مقادیر جدول ۱، ΔG^0 منفی در همه موارد نشان‌دهنده ذات خودبه‌خودی بودن فرایند جذب است؛ مقادیر ΔH^0 مثبت بیانگر گرماگیر بودن فرایند جذب است که انتظار می‌رود با افزایش دما، مقدار جذب بیشتر شود. مقدار ΔS^0 مثبت نیز نشان داد که یون‌های سرب، درجه آزادی بالایی در فرایند جذب روی سطح نانوجاذب را داشتند و به عبارتی برهم‌کنش‌های ضعیف میان جاذب و جذب‌شونده برقرار شده است [۲۹ و ۳۰].

جدول ۱. متغیرهای ترمودینامیکی جذب یون سرب روی نمونه PES/1%NCNT.

R^2	ΔG (kJ/mol)	T (°C)	ΔS (kJ/mol K)	ΔH (kJ/mol)
	- ۵/۷۶	۲۳		
۰/۹۸	- ۶/۹۲	۳۸	۰/۰۹	۲۱/۶۷
	- ۸/۱۸	۴۹		

۳-۲-۵ بررسی مدل‌های ایزوترم جذب

مطالعات تعادلی جذب یون سرب روی نمونه جاذب PES/1%NCNT با بررسی میزان انطباق داده‌های آزمایشگاهی با فرم خطی دو گونه از ایزوترم‌های متداول جذب، بررسی شد (جدول (۲) و شکل (۸)). فرم خطی رابطه لانگمویر به شکل رابطه زیر است:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 \cdot K_L} + \frac{1}{q_0} C_e \quad (5)$$

q_e مقدار ماده جذب‌شونده بر مقدار جاذب (mg/g)، C_e میزان غلظت تعادلی و q_0 بیشینه میزان ماده جذب‌شونده بر حسب مقدار جاذب است.

رابطه فرندلیچ به شکل زیر تعریف می‌شود:

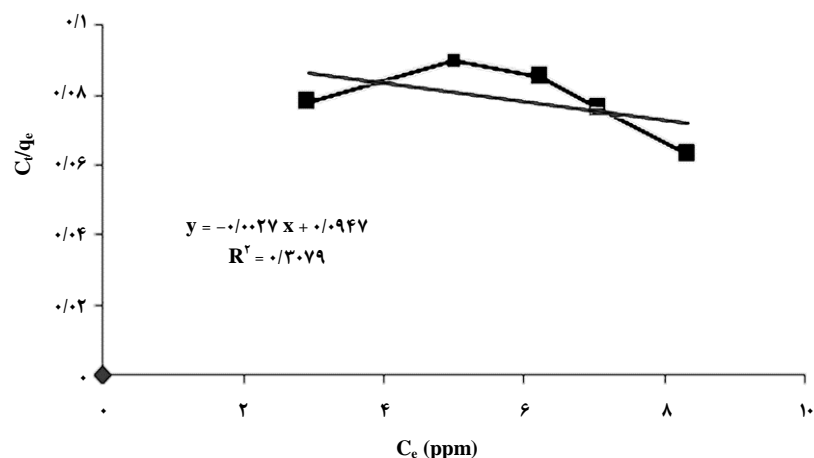
$$q_e = K_F (C_e)^{1/n} \quad (6)$$

K_F و $(1/n)$ ثابت‌های معادله است و به ترتیب بیانگر ثابت فرندلیچ و شدت جذب است.

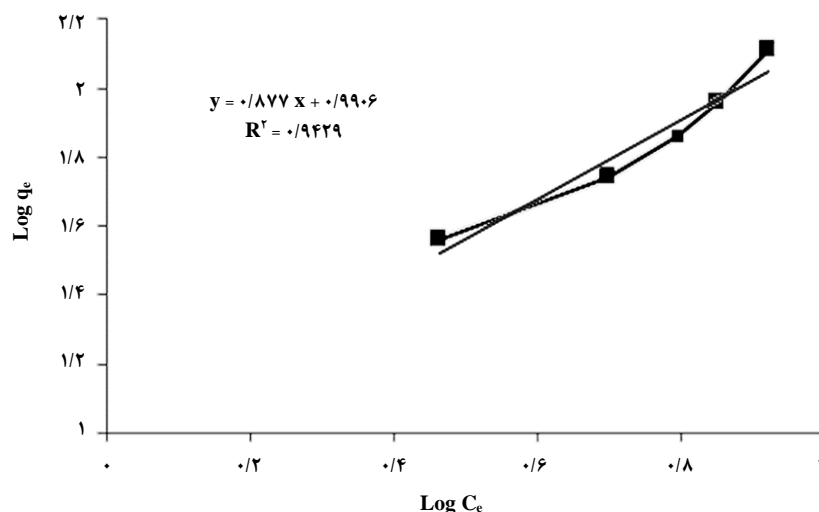
جدول ۲. متغیرهای معادله‌های ایزوترم جذب یون سرب روی نمونه PES/1%NCNT.

R^2	متغیرها		ایزوترم
۰/۳۰	q_0 (mg/g)	K_L (L/mg)	لانگمویر
	۳۷۰/۳۷	۰/۰۲۸۵	
۰/۹۴	K_F (mg/g). (L/mg) $^{1/n}$	n	فرندلیچ
	۹/۷۸	۱/۱۴	

مقادیر قابل توجه ضریب همبستگی (R^2) و ظاهر نمودارها نشان‌دهنده انطباق بهتر مدل ایزوترم فرندلیچ (شکل (۸) - ب) نسبت به مدل لانگمویر (شکل (۸) - الف) برای توصیف داده‌های جذب بود. اندازه ثابت n در مدل فرندلیچ ($n > 1$) نشان‌دهنده مطلوب بودن فرایند جذب سطحی است [۳۱].



(الف)



(ب)

شکل ۸. رسم معادله خطی شده (الف) لانگمویر و (ب) فرندلیچ برای جذب یون سرب روی نمونه PES/1%NCNT

۴. نتیجه گیری کلی

در این پژوهش نمونه نانوکامپوزیت PES حاوی ۱٪ NCNT به روش محلولی تهیه و برای جداسازی Pb(II) از آن استفاده شد. نتایج آزمون FTIR به خوبی نشان داد که گروه‌های عاملی به صورت موفقیت‌آمیز با CNT وارد واکنش شده است. نتایج آزمون EDX مقادیر این گروه‌ها را نشان داد که در این دو آزمون نیز کمی شاهد گروه‌های عاملی اسیدی و آمینی بود. زمان تعادل برای جذب سرب به وسیله نمونه PES/1%NCNT، ۱۰ دقیقه به دست آمد. دور همزن

مناسب برای فرایند جذب سرب ۴۰۰ rpm و مقدار pH بهینه برای فرایند جذب سرب ۷ است. داده‌های سینتیکی فرایند جذب تطابق خوبی را با معادله شبه‌درجه دوم نشان دادند. همچنین داده‌های تعادلی فرایند جذب، تطابق خوبی با ایزوترم فرندلیچ داشت. بررسی اثر غلظت اولیه بر ظرفیت جذب نشان داد که در فرایند جذب سرب در غلظت اولیه ۹۵ ppm، درصد حذف به بیشینه مقدار خود رسید. با بررسی اثر دما بر میزان جذب و بررسی ترمودینامیک فرایند مشخص شد که فرایند جذب، خودبه‌خودی و گرماگیر است.

- [1] Fan, C., Li, K., Li, J., Ying, D., Wang, Y., Jia, J., "Comparative and competitive adsorption of Pb (II) and Cu (II) using tetraethylenepentamine modified chitosan/CoFe₂O₄ particles", *Journal of Hazardous Materials*, 326; 211-220, (2017).
- [2] Igberase, E., Osifo, P., Ofomaja, A., "Chromium (VI) ion adsorption by grafted crosslinked chitosan beads in aqueous solution: A mathematical and statistical modeling study", *Environmental Technology*, 38; 24: 3156-3166, (2017).
- [3] Reddy, D. H. K., Lee, S. M., "Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions", *Advances in Colloid and Interface Science*, 201; 68-93, (2013).
- [4] Nithya, R., Gomathi, T., Sudha, P. N., Venkatesan, J., Anil, S., Kim, S. K., "Removal of Cr (VI) from aqueous solution using chitosan-g-poly (butyl acrylate)/silica gel nanocomposite", *International Journal of Biological Macromolecules*, 87; 545-554, (2016).
- [5] Rahimi, S., Moattari, R. M., Rajabi, L., Derakhshan, A. A., "Optimization of lead removal from aqueous solution using goethite/chitosan nanocomposite by response surface methodology", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 484; 216-225, (2015).
- [6] Kashitarash, Z. E., Samadi, M. T., Naddafi, K., Afkhami, A., Rahmani, A., "Application of iron nanoparticles in landfill leachate treatment-case study: Hamadan landfill leachate. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 9; 36, (2012).
- [7] Al-Hakami S. M., Khalil A. B., Laoui, T., Atieh, M. A., "Fast disinfection of Escherichia coli bacteria using carbon nanotubes interaction with microwave radiation", *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2013; 458943, (2012).
- [8] Moniruzzaman, M., Winey, K. I., "Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes", *Macromolecules*, 39; 16: 5194-5205, (2006).
- [9] Spitalsky, Z., Tasis, D., Papagelis, K., Galiotis, C., "Carbon nanotube-polymer composites: chemistry, processing, mechanical and electrical properties", *Progress in Polymer Science*, 35; 3: 357-401, (2010).
- [10] Gogotsi, Y., "Nanotubes and Nanofibers", CRC Press, New York, (2006).
- [11] Rosca, I. D., Watari, F., Uo, M., Akasaka, T., "Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid", *Carbon*, 43; 15: 3124-3131, (2005).
- [12] Vast, L., Mekhalif, Z., Fonseca, A., Nagy, J. B., Delhalle, J., "Preparation and electrical characterization of a silicone elastomer composite charged with multi-wall carbon nanotubes functionalized with 7-octenyltrichlorosilane", *Composite Science and Technology*, 67; 5: 880-889, (2007).
- [13] Chen, C., Ogino, A., Wang, X., Nagatsu, M., "Oxygen functionalization of multiwall carbon nanotubes by Ar/H₂O plasma treatment", *Diamond and Related Materials*, 20; 2:153-156, (2011).
- [14] Vuković, G. D., Marinković, A. D., Škapin, S. D., Ristić, M. Đ., Aleksić, R., Perić-Grujić, A. A., Uskoković, P. S., "Removal of lead from water by amino modified multi-walled carbon nanotubes". *Chemical Engineering Journal*, 173; 3: 855-865, (2011).
- [15] Hirsch, A., Vostrowsky, O., "Functionalization of Carbon Nanotubes. In: *Functional Molecular Nanostructures*", Springer, Heidelberg, (2005).
- [16] Wei, G., Qi, J., Lin, P., Pan, S., Sun, X., Shen, J., Li, J., "Polyethersulfone enwrapped hydrous zirconium oxide nanoparticles for efficient removal of Pb (II) from aqueous solution", *Chemical Engineering Journal*, 349; 500-508, (2018).
- [17] Lee, S. H., Choi, H., Kim, K. W., "Removal of As (V) and Sb (V) in aqueous solution by Mg/Al-layered double hydroxide-incorporated polyethersulfone polymer beads (PES-LDH) ", *Environmental Geochemistry and Health*, 40; 5: 2119-2129, (2018).
- [18] Zhang, K., Lim, J. Y., Choi, H. J., "Amino functionalization and characteristics of multi-walled carbon nanotube/poly (methyl methacrylate) nanocomposite", *Diamond and Related Materials*, 18; 2: 316-318, (2009).
- [19] Kuan, H., Ma, C. M., Chang, W., Yuen, S., Wu, H., Lee, T., "Synthesis, thermal, mechanical and rheological properties of multiwall carbon nanotube/waterborne polyurethane nanocomposite", *Composites Science and Technology*, 65; 1703-1710, (2005).
- [20] Shen, J., Huang, W., Wu, L., Hu, Y., Ye, M., "Study on amino-functionalized multiwalled carbon nanotubes", *Materials Science and Engineering: A*, 464; 151-156, (2007).
- [21] Holzinger, M., Abraham, J., Whelan, P., Graupner, R., Ley, L., Hennrich, F., Kappes, M., Hirsch, A., "Functionalization of single-walled carbon nanotubes with (R-) oxycarbonyl nitrenes". *Journal of the American Chemical Society*, 125; 28: 8566-8580, (2003).
- [22] Dutta, D., Dubey, R., Yadav, J., Shami, T. C., Rao, K. U. B., "Preparation of spongy microspheres consist of functionalized multiwalled carbon nanotubes", *New Carbon Materials*, 26; 2: 98-102, (2011).
- [23] Zaghbani, N., Hafiane, A., Dhahbi, M., "Separation of methylene blue from aqueous solution by micellar enhanced ultrafiltration", *Separation and Purification Technology*, 55; 117-124, (2007).

- [24] Saeed, A., Sharif, M., Iqbal, M., "Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption", *Journal of Hazardous Materials*, 179; 564-572, (2010).
- [25] Katal, R., Hasani, E., Farnam, M., Baei, M. S., Ghayyam, M. A., "Charcoal ash as nanoadsorbent for Ni(II) adsorption and its application for wastewater treatment", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57; 2: 374-383, (2012).
- [26] Cui, Y., Meng, M., Sun, D., Liu, Y., Pan, J., Dai, X., Yan, Y., "Facile synthesis of imprinted submicroparticles blend polyvinylidene fluoride membranes at ambient temperature for selective adsorption of methyl p-hydroxybenzoate", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34; 3: 600-608, (2017).
- [27] Hubbe, M. A., Azizian, S., Douven, S., "Implications of apparent pseudo-second-order adsorption kinetics onto cellulosic materials: A review", *Bioresources*, 14; 3: 7582-7626, (2019).
- [28] Gómez, V., Larrechi, M. S., Callao, M. P., "Kinetic and adsorption study of acid dye removal using activated carbon", *Chemosphere*, 69; 1151-1158, (2007).
- [29] Butt, H. J., Graf, K., Kappl, M., "Physics and Chemistry of Interfaces", Wiley-VCH Verlag, Weinheim, (2003).
- [30] Bulgariu, L., Rățoi, M., Bulgariu, D., Macoveanu, M., "Equilibrium study of Pb(II) and Hg(II) sorption from aqueous solution by moss peat", *Environmental and Engineering Management Journal*, 7; 511-516, (2008).
- [31] Asasian, N., Kaghazchi, T., "Comparison of dimethyl disulfide and carbon disulfide in sulfurization of activated carbons for producing mercury adsorbents", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51; 12046-12057, (2012).