JARC

# حذف یون سرب از آب با استفاده از نانوکامپوزیت نانورس/ کیتوسان/نانولوله کربنی چند دیواره

سجاد صداقت*

دانشیار شیمی کاربردی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ملارد، ملارد، ایران

دریافت: اردیبهشت ۱۳۹۳، بازنگری اول: خرداد ۱۳۹۳، بازنگری دوم: تیر ۱۳۹۳، پذیرش: مرداد ۱۳۹۳

**چکیده:** در این مقاله نانوکامپوزیت نانورس/ کیتوسان/ نانولوله کربنی چند دیواره به روشی ساده و از طریق اختلاط در حلال و نفوذ بین لایه‌ای تهیه شده و در فرایندی ناپیوسته و جهت حذف سرب از آب مورد بررسی قرار گرفته است. نتیجه‌ها حاکی از درصد جذب و ظرفیت جذب مناسب نانوکامپوزیت تهیه شده نسبت به نانورس خالص است که این نتیجه نشان دهنده اثر هم افزایی اجزا به کار رفته در تهیه نانوجاذب است. نتیجه‌های به دست آمده از ازمون‌های جذب نشان داد که غلظت یون‌های باقی مانده فلزی با استفاده از نانوکامپوزیت کاهش قابل ملاحظه‌ای داشته و در مدت زمان کمتر از ۱۸۰ دقیقه، pH برابر با ۷ و در دمای محیط، ۹۸ درصد از یون‌های سرب با استفاده از نانوکامپوزیت نسبت به نانورس خالص حذف شده است. برای بررسی ریخت شناسی این نانوکامپوزیت از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شده است، این بررسی نشان داد که حفرات در بین لایه‌های نانورس مشخش شده است.

**واژه‌های کلیدی:** نانوجاذب، مونت موریلونایت، کیتوسان، نانولوله کربنی چند دیواره، فلزات سنگین

## مقدمه

آب یک ماده ضروری جهت زندگی بر روی زمین و جزئی از بدن همه موجودات زنده است. گیاهان و جانوران برای زندگی خود به آبی به تقریب خالص نیازمندند و در صورت آلودگی آن به مواد شیمیایی و میکرو ارگانیسم‌های مضر ادامه حیات برایشان ناممکن خواهد گشت [۱]. موضوع حذف فلزات سنگین از آب با استفاده از نانولوله‌های کربنی توسط پژوهشگران در زمینه حذف یون کادمیوم، مس و روی [۲ و ۳] مورد بررسی قرار گرفته و وابستگی آن به pH محیط ارزیابی شده است. از جمله پژوهش‌های بسیار جالبی که صورت گرفته استفاده از نانولوله کربنی / نانوخاک رس بر روی پلیمرهایی بوده که به تشکیل مواد کامپوزیتی منجر شده است [۴ تا ۶]. پلیمرهای طبیعی مانند کیتوسان، به دلیل داشتن گروه‌های عاملی هیدروکسل و آمینو قابلیت‌های بسیاری را در زیست‌شناسی، پزشکی، صنعت غذا، الکتروشیمی، جداسازی غشایی و غیره دارند. به دلیل ویژگی‌های جالب توجه از جمله قیمت پایین، زیست سازگاری، آب دوستی، ویژگی‌های مکانیکی متوسط و تطبیق‌پذیری شیمیایی و غیره مورد توجه قرار گرفته‌اند [۷] پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر چند سالی است که مورد نظر پژوهشگران قرار گرفته از جمله می‌توان به سنتز نانوکامپوزیت‌هایی شامل اجزای زیست تخریب پذیر مانند نانورس و کیتوسان اشاره کرد که در ساخت نانوفیلترها مورد توجه زیادی قرار گرفته است [۸]. خاک رس‌های طبیعی از اجزای خاکسترهای آتشفشانی هستند و ناخالصی‌هایی از جمله سنگ‌آهک، سنگ رس، سنگ‌ریزه و ریگ دارند. این خاک رس‌های طبیعی، پس از خالص کردن و

*عهده‌دار مکاتبات: sajjadsedaghat@yahoo.com

انجام عملیات فیزیکی، برای تبدیل ذراتی در ابعاد نانو، با مواد آلی بهینه‌سازی، اصلاح و مصرف می‌شوند. نانوکامپوزیت‌های پلیمر – خاک رس از ترکیب دو ماده به طور کامل متفاوت آلی و معدنی تهیه می‌شوند [۹ و ۱۰] استفاده از نانورس مونت موریلونیت و ترکیبات اصلاح شده آن برای حذف فلز روی، کادمیم، کبالت، سرب و کروم از آب مورد بررسی قرار گرفته است [۱۱ تا ۱۴]. لی و جانگ خواص جذبی مونت موریلونیت را به واسطه اصلاح سطح آن با ترکیبات آلی از جمله سدیم دو دسیل سولفات اصلاح و توانستند میزان حذف مس و روی را از آب افزایش دهند [۱۵]. هم‌چنین گروه فناوری دیگری در سال ۲۰۱۱ با اصلاح نانورس و تهیه آمینو نانورس، موفق به حذف آلودگی فلزات سنگین از خاک شدند [۱۶].

در این پژوهش با توجه به اهمیت تکنولوژی نانوو لزوم بهره گیری از آن در زندگی روزمره و به منظور حذف یون‌های فلزات سنگین از جمله سرب از آب، نانوجاذب نانوکامپوزیت نانورس/ کیتوسان/نانولوله کربنی چند دیواره با استفاده از مونت موریلونایت که نوعی کانی رسی است و با توجه به ساختار لایه‌ای و خواص تبادل کاتیونی آن و هم‌چنین با افزودن کیتوسان و نانولوله‌های کربنی چند دیواره به روش اختلاط فیزیکی و به دور از واکنش‌های مخرب زیست محیطی شیمیایی و از طریق روشی ساده تهیه و مقدار جذب و ریخت شناسی آن بررسی شده است.

## بخش تجربی

*مواد شیمیایی و تجهیزات*

مواد به کار گرفته شده برای تولید نانوکامپوزیت نانورس/کیتوسان/ نانولوله کربنی چند دیواره همگی دارای درجه خلوص تجزیه‌ای و تهیه شده توسط شرکت مرک و فلوکا بوده‌اند. نانولوله کربنی چند دیواره از شرکت nanotech تهیه شده و برای بررسی رفتارهای جذبی فلزات سنگین از نمک‌های مربوط از جمله سرب نیترات استفاده شده است. از دستگاه جذب اتمی مدلAA-240 Varian، دستگاه فراصوت مدل S15H elmasonic ساخت کشور آلمان و هم‌چنین دستگاه میکروسکوپ الکترونیکی روبشی SEM مدل LEO 1455VP ساخت کشور انگلستان، استفاده شده است.

*روش‌ها*

*تهیه نانوکامپوزیت نانورس/کیتوسان/نانولوله کربنی چند دیواره*

۰٫۳ گرم کیتوسان را به ۷ میلی لیتر استیک اسید افزوده و به مدت یک ساعت بر روی همزن مغناطیسی هم زده شد. سپس با استفاده ازکاغذ صافی مواد ناخالص موجود جدا شد. در یک بشر دیگر ۰٫۴ گرم مونت موریلونیت را در ۱۰ میلی لیتر آب مقطر ریخته و در دستگاه امواج فراصوت به مدت ۱۵ دقیقه قرار داده شد. در ادامه محلول کیتوسان در حین هم زدن با فراصوت به آن افزوده و هم زدن با فراصوت به مدت ۲ ساعت ادامه پیدا کرد [۱۷]. سپس ۰٫۰۵ گرم از نانولوله کربنی چند دیواره را به محلول کیتوسان/ خاک رس افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه هم زدن به وسیله‌ی فراصوت ادامه داده شد. این محلول بر روی همزن مغناطیسی و در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۵ ساعت نگه داشته شد. خمیر مرطوب به دست آمده روی شیشه ساعت ریخته و در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت نیم ساعت در آون قرار داده شده تا باقی مانده حلال تبخیر شود. فیلم را به دقت برداشته و به آرامی در یک ظرف در بسته نگه داری شد. فیلم به دست آمده که نانوکامپوزیت نانورس/کیتوسان/ نانولوله کربنی چند دیواره است.

*بررسی مقدار جذب نانوجاذب ها*

به منظور ارزیابی فرایند جذب یون‌های مورد نظر از محلول، ۰٫۱ گرم از هر کدام از نانوجاذب‌ها به ۵ میلی لیتر از محلول ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر از نمک فلزات مورد نظر افزوده شد. پس از تنظیم pH محیط و هم زده شدن در زمان‌های مورد نظر با هم زن مغناطیسی، محلول صاف و مقدار فلز موجود در محلول زیر کاغذ صافی با استفاده از دستگاه جذب اتمی بررسی شد [۱۸ و ۱۹].

## نتیجه‌ها و بحث ها

*ریخت شناسی نانوکامپوزیت نانورس/ کیتوسان/ نانولوله کربنی چند دیواره*

تصویر SEM نمونه نانوکامپوزیت نانورس/ کیتوسان/ نانولوله کربنی چند دیواره تهیه شده در شکل ۱ با اجزای متفاوت

تشکیل‌دهنده آن نشان داده شده است.

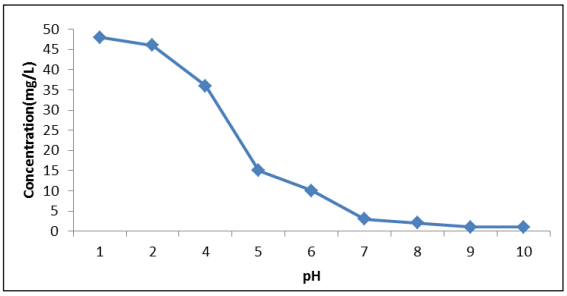
همان‌گونه که در شکل ۱ نشان داده شده است، چگونگی توزیع کیتوسان و نانولوله‌های کربنی در بستر مونت موریلونیت دیده می‌شود که چگونگی توزیع یکنواخت ذرات در سطح و بین لایه‌های نانورس مشخص بوده و تجمعی از نمونه مشاهده نمی‌شود که حاکی از پراکنش مناسب ذرات در بستر مونت موریلونیت است. لذا این نوع ریخت نمونه می‌تواند اثر هم افزایی داشته باشد که در بخش‌های بعدی در توانایی آن در جذب یون‌های فلزی از آب بحث شده است.

### *بررسی اثر pH بر فرایند جذب فلز سرب روی جاذب نانوکامپوزیت نانورس/ کیتوسان/ نانولوله کربنی چند دیواره*

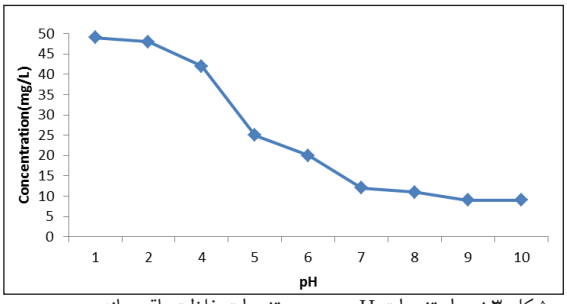
بررسی تغییرات pH در حضور ۰/۱ گرم نانوجاذب در ۵۰ میلی لیتر از محلول موردنظر و زمان بهینه ۱۸۰ دقیقه و غلظت اولیه یون فلزی ۵۰ میلی گرم بر لیتر انجام شد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که غلظت باقی‌مانده یون فلزی با افزایش pH کاهش یافته است. به بیان دیگر، درصد جذب افزایش یافته است. در نتیجه تغییرات pH برای فلز سرب در pH > ۷ به اکسید سرب تبدیل شده و لذا بررسی تغییرات جذب در pH بالاتر از این مقدار برای فلز سرب امکان پذیر نیست. بنابراین، بهترین pH که در آن بالاترین مقدار جذب یون‌های فلزی (۹۸ درصد) را داشته است، برابر ۷ است.

### *بررسی اثر pH بر فرایند جذب فلز سرب بر روی جاذب نانورس خالص*

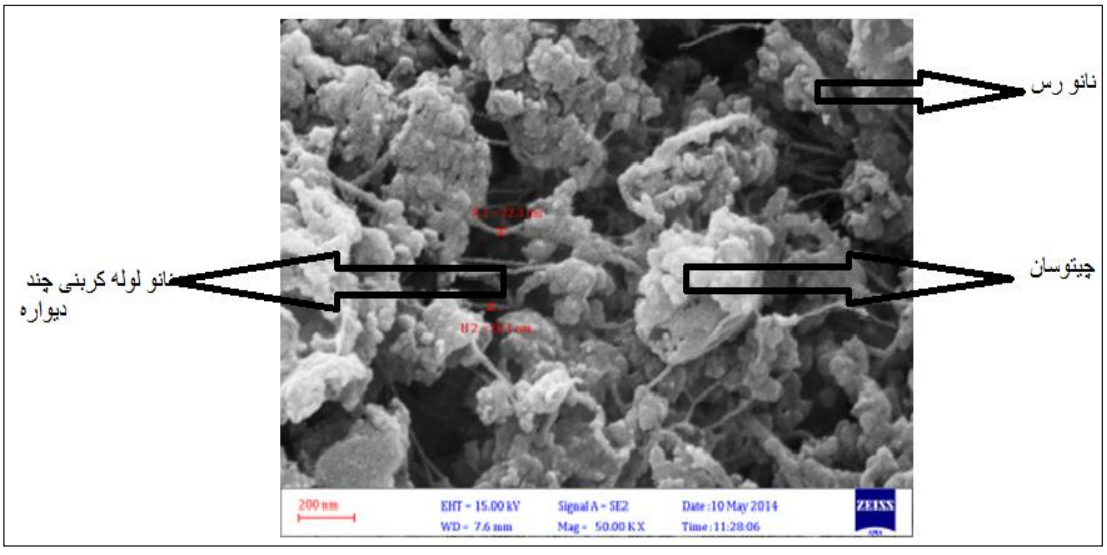
برای بررسی تغییرات pH، شرایط مورد استفاده در قسمت قبل در نظر گرفته شده با این تفاوت که از نانورس مونت موریلونیت خالص به عنوان جاذب جهت مقایسه استفاده شده است. در شکل ۳ نمودار مربوط نشان دهنده بیشترین میزان حذف در pH برابر ۷ است.




شکل ۲ نمودار تغییرات pH برحسب تغییرات غلظت باقی مانده سرب و در حضور نانو کامپوزیت نانورس/کیتوسان/نانولوله کربنی چند دیواره



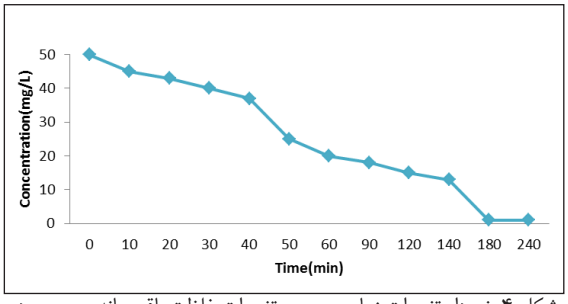

شکل ۳ نمودار تغییرات pH برحسب تغییرات غلظت باقی مانده سرب و در حضور نانورس خالص




شکل ۱ تصویر SEM نانوکامپوزیت نانورس/ کیتوسان/ نانولوله کربنی چند دیواره

*بررسی اثر زمان بر مقدار جذب سرب با استفاده از جاذب نانوکامپوزیت نانورس/ کیتوسان/ نانولوله کربنی چند دیواره*

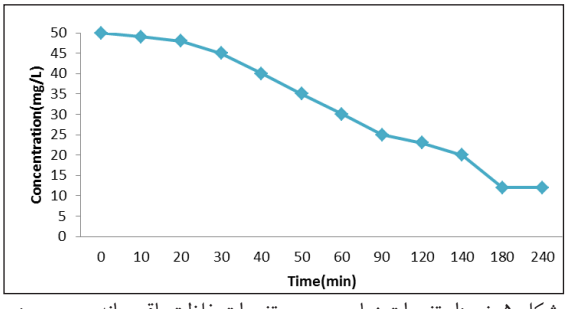
به‌منظور ارزیابی اثر زمان بر فرایند جذب یون‌های سرب از محلول با استفاده از نانوکامپوزیت نانورس/کیتوسان/نانولوله کربنی چند دیواره مقدار جذب در pH برابر با ۷ و در بازه زمانی ۲۴۰ دقیقه در حضور ۰/۱ گرم جاذب، غلظت اولیه یون فلزی ۵۰ میلی گرم بر لیتـر و حجم ثابت ۵۰ میلی‌لیتر انجام شده است. نتیجه‌های به دست آمده از نمودار شکل۴ نشان می‌دهد که در شرایط ذکر شده و در زمان ۱۸۰ دقیقه به بعد مقدار جذب ثابت بوده، لذا زمان بهینه ۱۸۰ دقیقه در نظر گرفته شد.




شکل ۴ نمودار تغییرات زمان برحسب تغییرات غلظت باقی مانده سرب و در حضور جاذب نانو کامپوزیت نانورس/کیتوسان/ نانولوله کربنی چند دیواره در pH برابر با ۷

*بررسی اثر زمان بر مقدار جذب سرب با استفاده از جاذب نانورس خالص*

برای بررسی تغییرات زمان شرایط مورد استفاده در قسمت قبل در نظر گرفته شده با این تفاوت که از نانورس مونت موریلونیت خالص به عنوان جاذب جهت مقایسه استفاده شده است. نمودار مربوط در شکل ۵ نشان داده شده است.



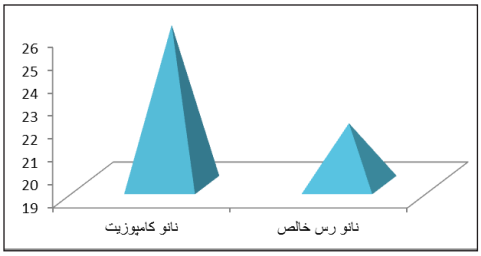

شکل ۵ نمودار تغییرات زمان برحسب تغییرات غلظت باقی مانده سرب و در حضور جاذب نانو رس خالص در pH برابر با ۷

*مقایسه مقدار ظرفیت جذب و درصد جذب نانوجاذب‌های مورد استفاده*

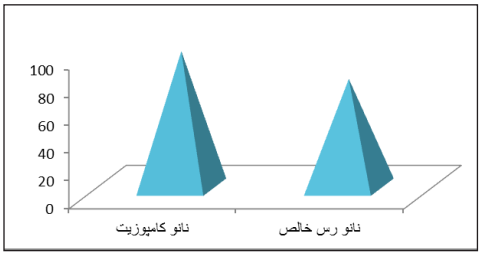
برای مقایسه ظرفیت جذب و درصد جذب نانوجاذب‌ها در شرایط بهینه به دست آمده در pH برابر با ۷، زمان ۱۸۰ دقیقه و با مقدار وزنی ۰/۱ گرم از جاذب‌های مورد استفاده قرار گرفته و نتیجه‌های به دست آمده از شکل‌های ۶ و ۷ نشان دهنده اثرات هم افزایی نانوجاذب سنتز شده در مقابل نانورس مونت موریلونیت است. همان‌طور که از نمودارهای مقایسه‌ای نیز مشخص است در شرایط یکسان ۲۰ درصد بر مقدار جذب نانوکامپوزیت نسبت به نانورس خالص افزوده شده است که نشان از اثر هم افزایی اجزاء سازنده نانوکامپوزیت است. در جدول ۱ نیز مقدارهای عددی ظرفیت و درصد جذب دو نوع جاذب با یکدیگر مقایسه شده است.

جدول ۱ مقایسه عددی درصد و ظرفیت جذب نانو جاذب ها

| نوع جاذب | مقدار وزنی نانو جاذب (g) | Pb(II) درصد جذب | ظرفیت جذب q(mg/g) |
|---|---|---|---|
| نانو رس خالص | ۰/۱ | ۷۸ | ۲۱/۷ |
| نانو کامپوزیت | ۰/۱ | ۹۸ | ۲۶/۰ |




شکل ۶ مقایسه مقدار ظرفیت جذب نانو کامپوزیت (۲۶) نانو رس خالص (۲۱/۷) در pH برابر با ۷




شکل۷ مقایسه مقدار جذب نانو کامپوزیت (۹۸ درصد) نانو رس خالص (۷۸درصد) در pH برابر با ۷

## نتیجه گیری

با توجه به بررسی‌های انجام شده می‌توان نتیجه گرفت که ساختار و ویژگی‌های قابل توجه کانی رسی مونت موریلونیت این امکان را فراهم کرده است تا بتوان از آن به عنوان جاذب، برای جذب فلزات سنگین و سمی استفاده کرد. از این رو با استفاده از ویژگی جذبی نانوکامپوزیت نانورس/کیتوسان/ نانولوله کربنی چند دیواره تهیه و برای جذب فلز سنگین سرب در مقایسه با نانورس خالص مورد بررسی قرار گرفته است. فضای خارجی و لایه لایه ذرات کانی رسی مونت موریلونایت این امکان را فراهم آورده تا کیتوسان و نانولوله‌های کربنی چند دیواره با موفقیت در میان فضای بین لایه‌ای آن به عنوان یک بستر جامد قرار گرفته و با توجه به اثر هم افزایی آن در زمان ۱۸۰ دقیقه در مقایسه با نانورس خالص ۲۰ درصد بیشتر، از فلز سرب را از آب حذف کند و ظرفیت جذب از ۲۱٫۷ به ۲۶ درصد در نانوکامپوزیت افزایش یابد. هم چنین تغییرات pH نشان داد که فرایند جذب می‌تواند در محیط خنثی و دمای محیط بیشترین میزان جذب را نشان دهد که حاکی از قابلیت و سرعت استفاده از جاذب در کاربردهای عمومی است. با توجه به سادگی روش تهیه شده می‌توان نتیجه گرفت که استفاده از کیتوسان و نانولوله کربنی چند دیواره باعث افزایش فاصله بین لایه‌های مونت موریلونیت شده و سطح موثر جذب افزایش یافته و نتیجه‌های به دست آمده با استفاده از دستگاه جذب اتمی نیز نشان داده است که این جاذب ظرفیت جذب بالایی در مقایسه با نانورس برای جذب یون فلزی سرب دارد که می‌توان از آن در صنعت و کمک به جلوگیری از ورود فلزات سنگین و سمی به محیط زیست استفاده کرد.

## مراجع


[1] Sud, D.; Mahajan, G.; Kaur, M.P.; Biores. Technd., 99, 6017-6027, 2008.

[2] Hsieh, S.H.; Horng, J.J.; Tsai, C.K.; J. Mater Res., 21,1269-1273, 2006.

[3] Demarco, M.J.; sen Gupta, A.L.; Greenleaf, J.E.; J. water Research., 37, 164-176, 2003.

[4] Shevade, S.; ford, R.G.; J. water research, 38, 3197-3204, 2004.

[5] Maiti, A., Svizhenko,; Anantram, MP; 88, 126905, 2002.

[6] Agag, T.; T suchiya, H.; Tukeichi, T.; Polymer, 45 ,7903, 2004.

[7] Utraki, L.A.; Rapre technology limited, UK, 2004.

[8] Tzong-Ming, Wu.; Cheng-Yang, Wu.; Polymer Degradation and Stability, 91, 2198-2204, 2006.

[9] S. Kantevari; S.V.; Vuppalapti, L; Catalysis Communications; 8, 1857–1862, 2007.

[10] Grabowska-Olszewska, B.; Applied Clay Science; 22, 251– 259, 2003.

[11] Naseem, R.; Tahir, S.S.; Water Res., 35, 3982, 2001.

[12] Mellah, A.; Chegrouche, S.; Water Res., 31, 621, 1997.

[13] Khan, S.A.; Rehman, R.; Khan, M.A.; Waste Manage., 15 , 271, 1955.

[14] Bhattacharyya, K.G.; Gupta, S.S.; J. Colloid and Interface Science, 310, 411–424, 2007.

[15] Lin, S.H.; Juang, R.S.; J. Hazard. Mater. B., 92, 315, 2002.

[16] Lee, Y.C.; Kim, E.J.; Ko, D.A.; Yang, J.W.; J. Hazard Mater, 196, 101-108, 2011.

[17] Zhang, W.; Yang, T.; Huang, D.; Jiao, K.; Li, G.; J. Membrane Science, 325, 245–251, 2008.

[18] Zhao, G.; Wu, X.; Tan, X.; Wang, X.; J. The Open Colloid Science, 4, 19-31, 2011.

[19] Bhattacharyya, K.G.; Gupta S.S.; J. Colloid and Interface Science, 310, 411–424, 2007.

JARC

# Removal of lead from water, using clay/chitosan/multi wall carbon nanotube nanocomposite

S. Sedaghat*

Associate prof. of Applied Chemistry, Department of Chemistry, College of Science, Malard branch, Islamic azad university, Malard, Iran

Recieved: April 2014, First Revised: May 2014, Second Revised: June 2014, Accepted: August 2014

**Abstract:** In this paper, clay/chitosan/multi wall carbon nanotube nanocomposite was prepared by a simple method via solution mixing and influence in the interlayers of clay. The synthesized nanocomposite was then used in a batch process for removal of Lead from water. The results showed that the remaining concentration of metal ions decreased significantly by using the nanocomposite at room temperature and pH=7 for 180 minutes. Also in comparison with pure nanoclay, the synthesized nanocomposite showed enhanced effects ( percent of adsorption and adsorption capacity) in the removal of Lead. This nanocomposite was also characterized by scanning electron microscopy(SEM) to evaluate the morphology.

**Keywords:** Nano adsorbent, Montmorilonite, Chitosan, Nanocomposite, Multi walled carbon nanotube, Heavy metals

*Corresponding author Email: sajjadsedaghat@yahoo.com