

## بررسی کارایی حذف آمونیاک توسط جاذب نانولوله کربنی چند دیواره اصلاح شده از نمونه آب سد اکباتان همدان

سهیل سبحان اردکانی<sup>۱</sup>، آزاده شیرزادی<sup>۲</sup>، رضا صحرائی<sup>۳</sup>

### چکیده

**مقدمه:** آمونیاک از آلاینده‌های مهم آب است که برای آبریان سمی بوده و به سلامت انسان نیز آسیب می‌رساند. لذا این مطالعه با هدف ارزیابی کارایی حذف آمونیاک توسط نانولوله کربنی چنددیواره اصلاح شده از نمونه حقیقی آب سد اکباتان همدان انجام شد.

**روش‌ها:** به منظور ارزیابی حذف آمونیاک از نمونه آب در مطالعه میدانی-آزمایشگاهی طی فصل تابستان ۱۳۹۱، تحت شرایط بهینه و به صورت ناپیوسته از نانولوله کربنی چنددیواره اصلاح شده استفاده و اثر متغیرهای pH، مقدار جاذب و سینتیک جذب بررسی گردید. غلظت آمونیاک نمونه‌ها توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۰۰ نانومتر اندازه‌گیری شد، همچنین به منظور تعیین ثابت سرعت فرآیند جذب، داده‌های آزمایشگاهی با دو مدل سینتیکی مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مقایسه و با ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیخ و تمکین مطابقت داده شد.

**نتایج:** نتایج بیانگر آن بود که در شرایط بهینه  $pH = 6$ ، کارایی حذف آمونیاک از نمونه آب به ۸۸/۳ درصد و در شرایط بهینه ۰/۰۱ گرم مقدار جاذب، کارایی جذب به ۸۸/۲ درصد رسید. همچنین تحت این شرایط فرآیند جذب از سینتیک شبه مرتبه دوم و ایزوترم جذب لانگمویر با ضریب همبستگی ۰/۹۹۵ پیروی کرده است.

**بحث و نتیجه‌گیری:** براساس نتایج، نانولوله کربنی چنددیواره اصلاح شده می‌تواند آمونیاک را در pH اسیدی به طور چشمگیری جذب نمایند. لذا می‌توان از نانولوله‌های کربنی چنددیواره برای حذف آلاینده‌های محیط زیستی بیش از پیش استفاده نمود.

**واژگان کلیدی:** نانولوله کربنی، آمونیاک، ایزوترم جذب، سد اکباتان

### مقدمه

اعماق زمین نفوذ کرده و سفره‌های آب زیرزمینی را آلوده می‌کنند، استفاده از کودهای شیمیایی و حیوانی، استفاده از آفت‌کش‌ها و حشره‌کش‌ها و غیره از جمله دلایل اصلی آلودگی منابع آب آشامیدنی انسان‌ها هستند (۲). در این میان آلاینده‌های شیمیایی از قبیل آمونیاک، نیتريت و نترات آهسته و پیوسته سلامتی انسان را تهدید می‌کنند. این آلاینده‌ها نه تنها

همزمان با رشد جمعیت در جهان و ایجاد توسعه در صنایع مختلف، آلودگی آب آشامیدنی، تبدیل به یکی از اساسی‌ترین مشکلات جهان شده است (۱). دفع نادرست فاضلاب‌های شهری از طریق چاه‌های جذبی، مصرف بی‌رویه مواد شوینده و پاک‌کننده‌های بهداشتی که از طریق چاه‌های جذبی فاضلاب به

۱- استادیار، گروه محیط زیست، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد همدان، همدان، ایران

۲- کارشناس ارشد، گروه محیط زیست، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد همدان، همدان، ایران

۳- استادیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ایلام، ایلام، ایران

می‌توانند به طور مستقیم به سلامت انسان آسیب برسانند، بلکه به طور غیرمستقیم و از راه تجمع در بدن آبریان هم می‌توانند بر انسان اثرگذار باشند (۱). آمونیاک مهمترین ترکیب هیدروژنه ازت بوده و در طبیعت از تجزیه مواد آلی ازت‌دار حاصل می‌گردد. گاز آمونیاک از هوا سبک‌تر بوده، به سهولت به مایع تبدیل شده و در آب بسیار محلول است (۳). مقدار آمونیاک آب یک شاخص عالی از آلودگی آب به فاضلاب است. مطابق استاندارد سازمان جهانی بهداشت غلظت آمونیاک آزاد و املاح آن در آب آشامیدنی نباید از ۱/۵ میلی‌گرم در لیتر بیشتر باشد (۴). بدین ترتیب وجود نیتروژن در شکل آمونیاک به دلیل برخورداری از توان بالا برای تولید بو، اثرات منفی بر کیفیت آب، هوا و سلامت حیوانات و انسان ها یک نگرانی مهم محسوب می‌شود، لذا بایستی مقدار آن در آب و پساب کاهش یافته و یا در صورت امکان حذف گردد (۵). بنابراین، برنامه‌ریزی و صرف هزینه در جهت تامین آب سالم، سرمایه‌گذاری اثر بخش برای آینده و یکی از مؤثرترین راهبردها برای ارتقای سلامت جامعه است.

روش‌های حذف نیترات و آمونیاک از آب مشتمل بر فرآیندهای فیزیکی، زیستی و احیای شیمیایی است. تبادل یونی، اسمز معکوس، دنیتریفیکاسیون زیستی و احیای شیمیایی روش‌هایی هستند که تاکنون برای حذف نیترات از آب مورد استفاده قرار گرفته است. روش‌های فوق ضمن آن که اثرات احتمالی جانبی بر روی آب دارند از نظر اقتصادی نیز بعضاً گران قیمت هستند، در حال حاضر جذب به عنوان روش مناسب برای حذف نیترات به دلیل کم هزینه بودن، سادگی و راهبری آسان مورد توجه قرار گرفته است (۵).

امروزه با ورود فناوری‌های نوین از قبیل زیست فناوری و نانوفناوری، مواد و راهکارهای جدید برای تصفیه آب و فاضلاب‌های صنعتی و کشاورزی معرفی شده است، که از این میان می‌توان به استفاده از نانوذرات، زئولیت‌ها، نانوفتوکاتالیست‌ها، نانوذرات مغناطیسی و نانوسنسورها اشاره نمود. یکی از عناصر پایه فناوری نانو، نانولوله کربنی است. این لوله‌ها در اندازه‌های متفاوت هستند و می‌توانند تک‌دیواره یا چنددیواره باشند. کاربردهای این لوله‌ها به واسطه خواص بسیار جالبی همچون اندازه کوچک، چگالی کم، سختی و استحکام بالا و خواص عالی الکتریکی بسیار متفاوت است. از این رو با توجه به توانمندی‌های فناوری نانو در حذف و کنترل آلاینده‌های محیطی و تصفیه و جلوگیری از انتشار آن‌ها، می‌توان این فناوری را به عنوان یک فناوری نوین و ابزاری مؤثر برای دستیابی به توسعه پایدار در نظر گرفت (۶). هدف از این مطالعه ارزیابی کارایی حذف آمونیاک از نمونه آب سد اکباتان که در پنج کیلومتری جنوب شرقی شهر همدان و به منظور تامین بخشی از آب شرب این شهر و نیز تامین آب کشاورزی برای زمین‌های پایاب سد احداث گردیده است، با استفاده از جاذب نانولوله کربنی چنددیواره اصلاح شده بوده است.

### مواد و روش‌ها

در مطالعه میدانی-آزمایشگاهی انجام شده در تابستان سال ۱۳۹۱، نانولوله کربنی چند دیواره با خلوص ۹۵ درصد ساخت پژوهشگاه صنعت نفت ایران به عنوان جاذب با مشخصات مندرج در جدول ۱ انتخاب گردید. اسیدکلریدریک، اسیدنیتریک و

جدول ۲: برخی ویژگی های فیزیکی و شیمیایی نمونه حقیقی مورد مطالعه بر مبنای سه تکرار

انحراف معیار $\pm$ میانگین غلظت/مقدار	پیراسنجه
۱۰/۳±۰/۱۰	دما (درجه سانتی گراد)
۷/۶۸±۰/۱۲	pH
۱۶۲±۷	هدایت الکتریکی (میکروزیمنس بر ثانیه)
۰/۱۸±۰/۰۵	آمونیاک (میلی گرم بر لیتر)
۰/۱±۰/۰۳	نیتрат (میلی گرم بر لیتر)
۰/۱۲±۰/۰۶	نیتريت (میلی گرم بر لیتر)

به منظور عامل دار کردن نانولوله‌ها، پس از شستشوی آن‌ها با اسیدنیتريك ۱۰ درصد و آب دوبار تقطير، نانولوله‌ها در محلولی حاوی اسیدنیتريك ۶۵ درصد، در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۸ ساعت اکسید شدند. چنین شرایطی منجر به خالص سازی، حذف کاتالیزور از نانولوله‌های کربنی و باز شدن لوله‌ها و تشکیل حفره در دیوار آن‌ها و همچنین باعث تشکیل گروه‌های عاملی کربوکسیل و غیره در سایت های نانولوله شده و قدرت جذب را افزایش می‌دهد (۹). نانولوله‌های اکسید شده چندین بار توسط آب دوبار تقطير و با استفاده از پمپ خلاء به میزانی شستشو داده شدند که pH آن‌ها با pH آب دوبار تقطير مورد استفاده جهت شستشو، برابر گردید. سپس نانولوله‌ها در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت در آون خشک شدند (۹، ۱۰). در نهایت، طیف گرفته شده از نانولوله کربنی توسط دستگاه اسپکتروفتومتر FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) مدل Perkin 10.01.00 Elmer نشان دهنده تشکیل گروه‌های عاملی کربوکسیل، کربونیل و هیدروکسیل به ترتیب در

هیدروکسید سدیم ساخت شرکت مرک آلمان مورد استفاده قرار گرفت. از دستگاه اسپکتروفتومتر - Perkin Elmer مدل CT06484 و دستگاه pH متر Jenway مدل ۳۵۱۰ و ترازوی دیجیتال آزمایشگاهی با دقت ۰/۱ میلی‌گرم برای سنجش پیراسنجه‌ها استفاده شد. از آب دوبار تقطير برای عاری بودن از یون مزاحم در آزمایشات و از آب سد اکباتان به عنوان نمونه حقیقی استفاده شد.

جدول ۱: ویژگی های فیزیکی و شیمیایی نانولوله کربنی چنددیواره

قطر خارجی DP	کمتر از ۱۰ نانومتر (به طور متوسط ۸ نانومتر)
سطح مقطع	۲۸۰ مترمربع بر گرم
درصد خلوص	۹۵
طول CNTs	۵۱۵ میکرومتر

برای نمونه برداری آب سد اکباتان طبق منابع موجود، از ظروف پلی اتیلنی درب دار استریل استفاده شد. نمونه‌ها از قسمت میانی سد و در شرایط بدون تلاطم برداشت شدند. بدین صورت که ظروف را پس از چند بار شستشو با آب سد، در عمق ۳۰ سانتی متری از سطح آب قرار داده و نسبت به برداشت ۴ نمونه از آب سد اقدام گردید (۷). برخی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آب مانند دما، pH و هدایت الکتریکی توسط دستگاه قابل حمل (Multi-Parameter) مدل Multiline/Set3 ساخت شرکت WTW در محل قرائت گردید (۸). سپس نمونه‌ها را در یخدان قرار داده و در اسرع وقت به منظور ادامه مراحل اجرای پژوهش به آزمایشگاه منتقل شد. در جدول ۲، برخی از مشخصات نمونه حقیقی ارائه شده است.

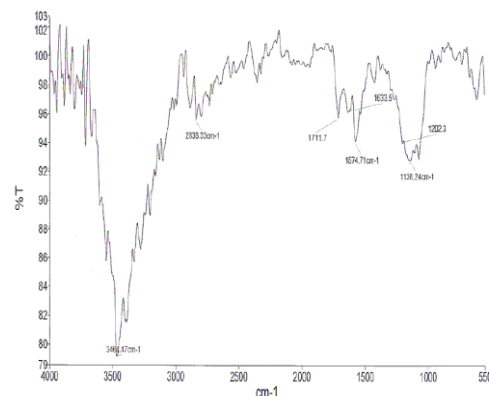
با استفاده از محلول‌های ۰/۰۱ مولار اسیدکلریدریک و هیدروکسیدسدیم در دامنه ۳ تا ۸ تنظیم گردید. سپس با اضافه کردن ۰/۰۲ میلی گرم نانولوله کربنی به هر محلول، نمونه‌ها به مدت ۷ دقیقه درون همزن با سرعت ۱۸۰ دور در دقیقه در دمای محیط قرار داده شدند. پس از اتمام زمان همزدن و جداکردن جاذب توسط دستگاه سانتریفیوژ، آمونیاک موجود در محلول باقیمانده توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۰۰ نانومتر قرائت و در نهایت نرخ جذب آمونیاک توسط جاذب با استفاده از رابطه ۱ محاسبه گردید (۱۱،۱۲).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{M} \times V \quad \text{رابطه ۱}$$

در رابطه ۱،  $q_e$  نرخ حذف ماده جذب شونده،  $C_0$  غلظت اولیه آمونیاک بر حسب میلی گرم بر لیتر،  $C_e$  غلظت تعادلی آمونیاک بر حسب میلی گرم بر لیتر،  $M$  میزان جاذب مصرف شده بر حسب گرم و  $V$  حجم نمونه بر حسب لیتر است.

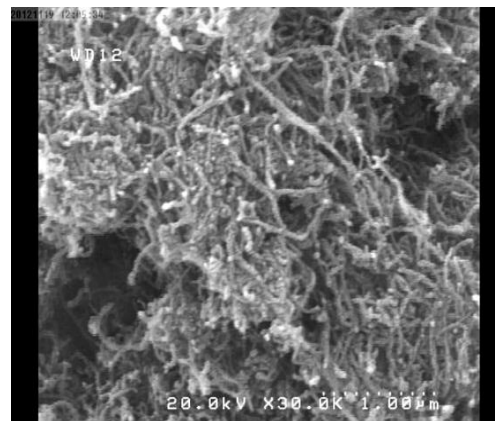
برای بررسی اثر مقدار جاذب بر جذب سطحی آمونیاک، در pH بهینه و دمای محیط، وزن‌های مختلف از نمونه جاذب در دامنه ۰/۰۱ تا ۰/۱ گرم با غلظت ۳ میلی گرم بر لیتر از آمونیاک تهیه شد. محلول‌ها به مدت ۷ دقیقه درون همزن با سرعت ۱۸۰ دور در دقیقه در دمای محیط قرار داده شدند. پس از اتمام زمان همزدن و جداکردن جاذب توسط دستگاه سانتریفیوژ، میزان آمونیاک باقیمانده موجود در محلول، توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۰۰ نانومتر قرائت شد. به منظور محاسبه درصد حذف ماده جذب شونده از رابطه ۱ استفاده گردید (۱۳). بدین ترتیب، اضافه شدن ۰/۰۱ گرم از جاذب به

نواحی  $1574.71 \text{ cm}^{-1}$ ،  $1711.7 \text{ cm}^{-1}$  و  $1711.7 \text{ cm}^{-1}$  در شکل ۱ نشان داده شده است، که با توجه به آب دوست بودن گروه‌های عاملی، نانولوله‌های کربنی اصلاح شده، راحت‌تر در آب حل می‌شوند.



شکل ۱: تصویر طیف IR نانولوله کربنی چند دیواره اصلاح شده

تصویر SEM در شکل ۲ جاذب توسط میکروسکوپ الکترونی تابشی مدل S 360 در پژوهشگاه صنعت نفت تهیه شد.



شکل ۲: تصویر SEM از جاذب

به منظور بررسی اثر pH بر جذب سطحی آمونیاک، محلول‌هایی با غلظت اولیه ۳ میلی گرم بر لیتر از ماده جذب شونده تهیه شد، و سپس pH آن‌ها

پس از جدا کردن جاذب توسط دستگاه سانتریفیوژ، میزان آمونیاک باقیمانده موجود در محلول، توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۰۰ نانومتر قرائت و در نهایت برای محاسبه درصد حذف ماده جذب شونده از رابطه ۱ استفاده شد. نتایج در جدول ۳ ارائه شده است.

جدول ۳: کارایی حذف آمونیاک از نمونه سد اکباتان (بر مبنای سه تکرار)

نمونه	آمونیاک اضافه شده (میلی گرم بر لیتر)	کارایی حذف (درصد)
۱	۱/۴	۹۸/۶±۰/۱۵
۲	۲/۹	۹۸/۳±۰/۲۴
۳	۳/۴	۹۸±۰/۱۳
۴	۵/۷	۹۷±۰/۲۱

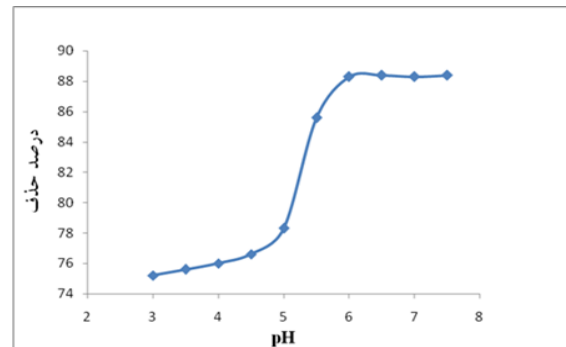
با مطالعه سینتیک جذب سطحی می‌توان درباره سازوکار واکنش‌های جذب سطحی، سرعت جذب و واجذب اطلاعاتی به دست آورد. لذا آگاهی از سرعت جذب و واجذب به منظور طراحی و ارزیابی سیستم جذب سطحی مورد نیاز است (۱۴). بدین منظور داده‌های آزمایشگاهی با دو مدل سینتیکی مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مقایسه گردید.

همچنین به منظور بررسی ایزوترم‌های جذب تعادلی آمونیاک توسط جاذب، سه مدل لانگمویر، فروندلیخ و تمکین مورد مطالعه قرار گرفت و نسبت به رسم نمودارهای مربوطه و پردازش داده‌های حاصل به ترتیب از ویرایش ۱۰ نرم افزار سیگماپلات و از نرم افزار آماری SPSS نسخه ۱۸ استفاده شد.

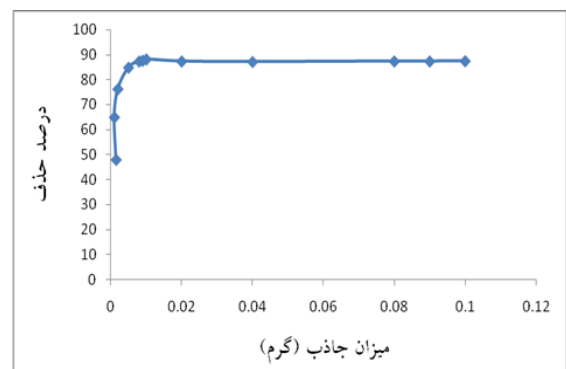
### نتایج

نتایج ارزیابی اثر pH بر کارایی حذف آمونیاک نشان

محلول، منجر به بیشترین کارایی جذب آمونیاک از نمونه حقیقی توسط جاذب شده بود که در نمودار ۲ نشان داده شده است.



نمودار ۱: تاثیر pH اولیه محلول بر نرخ جذب آمونیاک توسط جاذب نانولوله کربنی (غلظت اولیه آمونیاک ۳ میلی گرم بر لیتر بوده است).



نمودار ۲: تاثیر مقدار جاذب بر کارایی جذب آمونیاک توسط جاذب نانولوله کربنی (غلظت اولیه آمونیاک ۳ میلی گرم بر لیتر و جاذب ۰/۰۱ گرم بوده است).

به منظور ارزیابی کارایی حذف آمونیاک از نمونه حقیقی، از روش افزایش استاندارد استفاده شد. بدین ترتیب که تحت شرایط بهینه پیراسنجه‌ها، مقدار ۵ میلی‌لیتر از نمونه آب سد اکباتان در بالن‌های ۲۵ میلی‌لیتری ریخته شد، سپس مقادیر متفاوتی از آمونیاک با غلظت‌های ۱/۴، ۲/۹، ۳/۴ و ۵/۷ میلی‌گرم بر لیتر با سمپلر برداشت و به بالن‌ها اضافه شد.

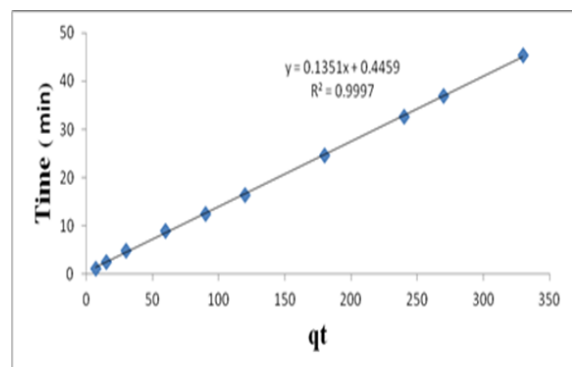
داد که کارایی جذب آمونیاک با افزایش pH محلول از ۳ به ۶ افزایش یافته و در نهایت در pH های بالاتر ثابت شده است. به همین علت ۶ به عنوان pH بهینه انتخاب گردید که در نمودار ۱ نشان داده شده است. همچنین نتایج بیانگر آن بود که اضافه شدن ۰/۰۱ گرم از جاذب به محلول، منجر به بالاترین کارایی جذب آمونیاک از نمونه حقیقی توسط جاذب شده است، که در نمودار ۲ نشان داده شده است. نتایج ارزیابی کارایی حذف آمونیاک از نمونه حقیقی توسط جاذب در شرایط بهینه، بیانگر آن بود که با افزایش غلظت ماده جذب شونده به دلیل محدود بودن سایت های جذب سطح جاذب و اشباع شدن

آن‌ها در غلظت‌های بالای آمونیاک موجود در محیط، کارایی حذف تا حدودی (از  $0/15 \pm 98/6$  به  $0/21 \pm 97$ ) کاهش یافته است. نتایج مقایسه دو سینتیک جذب آمونیاک توسط جاذب، بیانگر آن بود که فرآیند جذب آمونیاک توسط جاذب از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. به طوری که ضرایب همبستگی سینتیک شبه مرتبه دوم برابر با  $R^2=0/999$ ،  $K^2=0/041$  و  $Q_e=7/40$  بود، که در مقایسه با ضرایب همبستگی سینتیک مرتبه اول  $R^2=0/609$ ،  $K^2=0/013$  و  $Q_e=3/30$  از میزان همبستگی بیشتری برخوردار بوده است. نتایج در جدول ۴ و نمودار ۳ ارائه شده است.

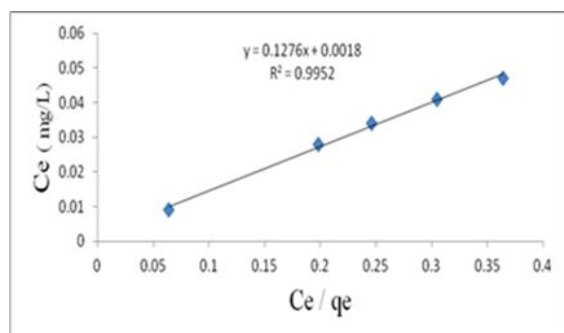
جدول ۴: ثابت‌های سرعت واکنش مرتبه اول و شبه مرتبه دوم و ضرایب همبستگی آن‌ها برای جذب آمونیاک توسط جاذب (غلظت اولیه آمونیاک ۳ میلی گرم بر لیتر و غلظت جاذب ۰/۰۱ گرم بوده است).

سینتیک مرتبه اول	مقدار جاذب (گرم)	$R^2$	K	$q_e, cal$ ( $mgg^{-1}$ )	$q_e, exp$ ( $mgg^{-1}$ )
	۰/۰۱	۰/۶۰۹	۰/۰۱۳	۰/۸۰۱	۳/۳۰
سینتیک شبه مرتبه دوم	مقدار جاذب (گرم)	$R^2$	$K^2$	$Q_e$	
	۰/۰۱	۰/۹۹۹	۰/۰۴۱	۷/۴۰	

نتایج بررسی ایزوترم‌های جذب تعادلی به منظور بررسی الگوی جذب در سه الگوی لانگمویر، فروندلیخ و تمکین که در جدول ۵ ارائه شده است، بیانگر آن بود که الگوی لانگمویر، برای جذب تعادلی آمونیاک بر سطح نانولوله کربن دارای فرآیند جذب صعودی بوده (نمودار ۴) و روند جذب آمونیاک توسط جاذب از نوع شیمیایی و با ضرایب همبستگی  $R^2=0/999$  به صورت تک‌لایه اتفاق افتاده است.



نمودار ۳: سینتیک شبه مرتبه دوم برای جذب آمونیاک توسط جاذب (غلظت اولیه آمونیاک ۳ میلی گرم بر لیتر و جاذب ۰/۰۱ گرم بوده است).



نمودار ۴: نتایج جذب سطحی آمونیاک توسط جاذب مطابق مدل لانگمویر (غلظت اولیه آمونیاک ۳ میلی گرم بر لیتر و جاذب ۰/۰۱ گرم بوده است).

جدول ۵: ثابت های مدل جذب لانگمویر، فروندلیخ و تمکین و ضرایب همبستگی آنها برای جذب آمونیاک توسط جاذب (غلظت اولیه آمونیاک ۳ میلی گرم بر لیتر و غلظت جاذب ۰/۰۱ گرم بوده است).

مدل لانگمویر	$K_1$	$R^2$
$Q_{MAX} (mgg^{-1})$	۱۲۷/۰۶	۰/۹۹۵
$K_f$	$N$	$R^2$
۰/۸۹۹	۱۶/۱۲	۰/۸۴۸
مدل تمکین	$K_1$	$R^2$
$K$	۰/۴۴۴	۰/۸۲۲
۱۷/۷۸		

### بحث

طریق برهمکنش کووالانسی و یا تشکیل پیوند هیدروژنی می تواند به عنوان یک سازوکار پیشنهادی برای جذب ماده جذب شونده توسط جاذب، مدنظر قرار گیرد. با افزایش pH، از دست دادن پروتون گروه های عاملی در سطح نانولوله های کربنی اتفاق افتاده و سطح جاذب دارای بار منفی خواهد شد (۱۳). همچنین نتایج بیانگر آن بود که در pH های اسیدی، گروه های عاملی کربوکسیل و هیدروکسیل موجود در سطح جاذب پروتونه شده و سطح جاذب دارای بار مثبت می گردد، که این امر موجب افزایش میزان جذب از طریق برهمکنش الکترواستاتیک می گردد (۱۴).

یکی دیگر از مهمترین پیراسنجه های تأثیرگذار بر فرآیند جذب، مقدار ماده جاذب می باشد. مطابق نتایج حاصل، با افزایش مقدار جاذب تا ۰/۰۱ گرم و تحت شرایط بهینه pH، کارایی جذب آمونیاک به دلیل افزوده شدن سایت های جذبی موجود در سطح جاذب در مقابل مقادیر ثابت مولکول های آمونیاک تا ۸۸/۲ درصد افزایش یافته است، که این موضوع با دستاورد پژوهش Zorpas و همکاران در ۲۰۱۰ که عنوان نمودند، با افزایش مقدار جاذب، کارایی جذب

pH یکی از عوامل مهمی است که از طریق تأثیر بر ساختار آمونیاک و بار سطحی جاذب، در فرآیند جذب اثرگذار است. همان گونه که در سایر مطالعات نیز اثبات شده است، pH محلول اثر مهمی بر ویژگی های سطحی جاذب و یونیزاسیون و یا تخریب مولکول جذب شونده دارد (۱۲). مطابق نتایج حاصل از این مطالعه، با افزایش pH محلول تا ۶، کارایی حذف آمونیاک به میزان ۸۸/۳ درصد افزایش یافت. این موضوع با دستاورد پژوهش Huang و همکاران (۲۰۰۸) که به بررسی حذف آمونیاک با رادیکال OH در محیط آبی پرداخته و کارایی حذف آمونیاک در pH بهینه برابر ۷ را معادل ۹۹/۵ درصد گزارش نمودند، و با دستاورد پژوهش Zorpas و همکاران در ۲۰۱۰ که به بررسی روش تصفیه پایدار مقادیر بالای آمونیاک در فاضلاب با استفاده از ژئولیت طبیعی در سیستم بستر ثابت پرداخته و عنوان نمودند، که در pH بهینه ۶/۵، کارایی حذف آمونیاک به ۵۵ درصد رسیده است، مطابقت دارد (۱۶، ۱۵).

برهمکنش الکترواستاتیک بین جاذب مورد مطالعه و طبیعت کاتیونی ماده جذب شونده (آمونیاک)، از

آمونیاک به ۹۶ درصد می‌رسد و همچنین با دستاورد پژوهش Moazed در ۲۰۰۸ که طی آن به منظور حذف یون آمونیوم از فاضلاب توسط جاذب رزین طبیعی مشخص شد با افزایش غلظت جاذب، کارایی جذب به ۹۵ درصد می‌رسد، مطابقت دارد (۱۶، ۱۷). لذا اثر جاذب کمیتی ضروری است که برای حذف آمونیاک به وسیله نانولوله کربنی می‌بایست مورد بررسی قرار گیرد.

از طرف دیگر، غلظت ماده جاذب شونده از مهمترین متغیرهای فرآیند جذب می‌باشد. نتایج به دست آمده در این پژوهش نشان داد که حذف آمونیاک از نمونه حقیقی به دلیل محدود بودن سایت های جذب سطح جاذب و اشباع شدن آنها در غلظت‌های بالای آمونیاک موجود در محیط، با افزایش غلظت آن رابطه عکس داشته است. این موضوع با نتایج پژوهش Goncalves و همکاران در ۲۰۰۱ که طی آن برای ارزیابی جذب آمونیاک از کربن فعال استفاده کرده و بیان نمودند که اصلاح نمودن سطح جاذب کربن فعال بر پایه رزین می‌تواند کارایی جذب را تا حد زیادی افزایش دهد، و در  $\text{pH}=6$  بیشترین نرخ جذب اتفاق افتاده است، مطابقت دارد (۱۸).

نتایج این مطالعه نشان داد که با افزایش زمان و مقدار جاذب، کارایی جذب آمونیاک توسط جاذب افزایش یافته است، که دلیل آن را می‌توان به افزایش مساحت سطحی و محل‌های جذب قابل دسترس برای جذب آمونیاک مرتبط دانست. این موضوع با دستاورد پژوهش Goncalves و همکاران در ۲۰۰۱ که طی آن به ارزیابی کارایی حذف آمونیاک از محیط آبی توسط جاذب کربن فعال پرداخته و همچنین با

دستاورد پژوهش رحمانی و همکاران در ۱۳۸۹ که طی آن به ارزیابی کارایی حذف آمونیاک از محیط آبی توسط جاذب زئولیت کلینوپتیلولیت پرداخته و نتیجه گرفتند، که ظرفیت تبادل یونی زئولیت در سیستم دسته ای و پیوسته به ترتیب ۱۶-۶/۶۵ و ۱۹/۵-۱۶/۳۱ میلی گرم بر گرم وزن زئولیت بوده و کلینوپتیلولیت در تصفیه فاضلاب هم از جنبه فنی و هم از جنبه اقتصادی کارایی بالایی در حدود ۹۵-۹۸ درصد داشته است، با دستاورد پژوهش سلیمانی و همکاران در ۱۳۸۷ که طی آن به ارزیابی کارایی حذف آمونیاک از محیط آبی توسط جاذب فیلترهای کانساری پرداخته و نتیجه گرفتند که بررسی ایزوترم-های جذب سطحی یون نیترات و آمونیوم با این جاذب با ایزوترم جذب فروندلیخ مطابقت دارد، با دستاورد پژوهش خراسانی در ۱۳۸۵ که طی آن به ارزیابی کارایی حذف آمونیاک از محیط آبی توسط جاذب تماس دهنده غشایی توخالی پرداخت و نتیجه گرفت که در شرایط بهینه پیراسنجه‌ها، غشاء تقریباً به طور کامل آمونیاک را حذف می‌کند و عواملی نظیر غلظت و حضور یون های اضافی محدودیتی برای میزان جذب اعمال نمی‌کند، و با دستاورد پژوهش اصیلان در ۱۳۸۱ که طی آن به ارزیابی کارایی حذف آمونیاک از محیط آبی توسط جاذب زئولیت طبیعی توسط روش‌های هیدروترمال و تبادل یونی پرداخت و نتیجه گرفت که کارایی جذب آمونیاک بر روی نمونه‌های اصلاح شده در مقایسه با نمونه‌های طبیعی، نمونه‌های اصلاح شده کاتیونی و نمونه‌های سنتزی، بیشتر بوده است، مطابقت دارد (۲۲-۱۸).

نتایج مقایسه ضریب همبستگی در دو سینتیک جذب آمونیاک توسط جاذب، بیانگر آن بود که فرآیند جذب



اتاق، منجر به یک رابطه خطی می‌شود. به همین دلیل، مدل لانگمویر برای فرآیند جذب مورد ارزیابی در این مطالعه مورد تایید قرار گرفته است. این نتایج با دستاورد پژوهش Muzenda و همکاران در ۲۰۱۱، که به بررسی ایزوترم حذف آمونیاک از فاضلاب پرداخته و عنوان نمودند که در شرایط بهینه دما، pH و محیط اسیدی، فرآیند جذب سطحی آمونیاک از مدل لانگمویر تبعیت می‌کند؛ با دستاورد پژوهش Feng و همکاران در ۲۰۰۵، که به بررسی میزان حساسیت برهمکنش آمونیاک با تمرکز بر نانولوله کربنی تک‌دیواره تحت تابش اشعه مادون قرمز در دو سیستم گرمایشی و برودتی پرداخته و عنوان نمودند که جذب آمونیاک در لوله‌های کربن سالم و معیوب به خوبی اکسیداسیون آن‌ها بوده و جذب سطحی آمونیاک از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند و با دستاورد پژوهش Jorgensen و Weatherley در ۲۰۰۳ که نسبت به حذف آمونیاک از فاضلاب توسط فرآیند تبادل یون در حضور آلاینده‌های طبیعی اقدام و عنوان نمودند که فرآیند جذب از ایزوترم لانگمویر تبعیت کرده است، مطابقت دارد (۲۵-۲۳).

از جمله محدودیت‌های پژوهش می‌توان به هزینه بالای سنتز نانولوله کربنی چنددیواره به عنوان جاذب آلاینده‌های محیطی اشاره نمود. همچنین پیشنهاد می‌شود، اثرات کاربرد این جاذب بر محیط زیست در مقایسه با سایر فناوری‌های رایج، مورد ارزیابی قرار گیرد.

### نتیجه‌گیری

بدین ترتیب می‌توان اذعان نمود که در شرایط بهینه pH و غلظت جاذب، در دمای محیط، می‌توان از نانو

آمونیاک توسط جاذب، از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند، به طوری که ضریب همبستگی سینتیک شبه مرتبه دوم برابر با  $R^2 = 0.999$  و در مقایسه با ضریب همبستگی سینتیک مرتبه اول از میزان همبستگی بیشتری برخوردار بوده است.

بررسی مدل‌های ایزوترم جذب نشان‌دهنده رابطه تعادلی بین ماده جذب‌شده در سطح جاذب و غلظت ماده جذب شونده باقی‌مانده در داخل محلول می‌باشد. برای به دست آوردن اطلاعات در مورد مدل جذب سیستم مورد مطالعه، نتایج به دست آمده توسط سه ایزوترم لانگمویر، فروندلیخ و تمکین بررسی شد.

از مقایسه ضریب همبستگی بین ایزوترم‌های جذب لانگمویر، فروندلیخ و تمکین نتیجه گرفته شد، که الگوی لانگمویر، برای جذب تعادلی آمونیاک بر سطح نانولوله کربنی چنددیواره دارای فرآیند صعودی بوده و روند جذب آمونیاک توسط جاذب از نوع شیمیایی و با ضریب همبستگی  $R^2 = 0.995$ ، به صورت تک لایه اتفاق افتاده است. همچنین در این مدل، مولکول‌های جذب شده با یکدیگر برهمکنشی نداشته و بر روی سایت‌های مشخصی از جاذب قرار می‌گیرند، لذا ایزوترم مناسب برای جذب آمونیاک توسط نانولوله کربنی چنددیواره اصلاح شده، ایزوترم لانگمویر می‌باشد. اما در الگوهای فروندلیخ و تمکین، فرآیند جذب نزولی بوده و ضریب همبستگی آن‌ها به ترتیب برابر با  $R^2 = 0.848$  و  $R^2 = 0.822$  بوده است، که در مقایسه با الگوی لانگمویر می‌توان گفت فرآیند جذب آمونیاک از الگوهای فروندلیخ و تمکین پیروی نمی‌کند، همانگونه که در نمودار ۴ مشخص است، در مدل لانگمویر رسم  $C_e/q_e$  نسبت به  $C_e$  در دمای

عباس فرمانی تشکر و قدردانی نمایند. لازم به ذکر است این مقاله مستخرج از پایان نامه کارشناسی ارشد رشته محیط زیست می باشد.

لوله کربنی چنددیواره اصلاح شده به عنوان یک جاذب نوین و مقرون به صرفه به منظور حذف آلاینده های محیطی با کارایی بسیار بالا استفاده نمود.

### تشکر و قدردانی

نویسندگان لازم می دانند از همه عزیزانی که ما را در انجام این پژوهش یاری نموده اند، به ویژه آقای دکتر

### References

- Mahvi AH, Nouri J, Babaei AA, Nabizadeh R. Agricultural activities impact on groundwater nitrate pollution. *Int J Environ Sci Tech* 2005; 2(1): 41-7.
- Miranzadeh MB, Mostafavi GR, Jalali A. A study to determine the nitrate of water wells and distribution network in Kashan drinking. *Feyz* 2006; 10(2): 39-45. [In Persian].
- Amininasab A, Jafarzade-Haghighi N, Moazed H. Application of the Method of Ion Exchange for the Removal of Ammonium Ions from Polluted Waters. First National Conference Environmental Engineering; April 12-14, 2006; Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.
- Latif M, Mosavi S, Afyoni M, Velayati S. Study the nitrate contamination of groundwater and detection of its source in Mashhad plain. *J Agric Sci Natural Res* 2004; 12: 21-33.
- Kumar E, Bhatnagar A, Kumar U, Sillanpaa M. Defluoridation from aqueous solutions by nano-alumina: characterization and sorption studies. *J Hazard Mater* 2011; 186(2-3): 1042-9
- Huang L, Li L, Dong W, Lin Y, Hou H. Removal of ammonia by OH radical in aqueous phase. *Environ Sci Tech* 2008; 42(21): 8070-5.
- Iranian National Standards Organization (INSO). The method for daily water sampling, Standard No 2348, 2006. Available from: <http://www.isiri.org>.
- Tayebi L, Sobhanardakani S. Monitoring of water quality parameters of Gamasiab River and affecting factors on these parameters. *J Environ Sci Tech* 2012; 53: 37-48.
- Atieh MA, Bakather OY, Al-Tawbini B, Bukhari AA, Abuilaiwi FA, Fettouhi MB. Effect of carboxylic functional group functionalized on carbon nanotubes surface on the removal of lead from water. *Bioinorg Chem Appl*; 2010: 1-9.
- Xu D, Tan X, Chen C, Wang X. Removal of Pb (II) from aqueous solution by oxidized multiwalled carbon nanotubes. *J Hazard Mater* 2008; 154(1-3): 407-16.
- Machado FM, Bergmann CP, Fernandes TH, Lima EC, Royer B, Calvete T, Fagan SB. Adsorption of Reactive Red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. *J Hazard Mater* 2011; 192(3): 1122-31
- Afkhami A, Saber-Tehrani M, Bagheri H. Modified maghemite nanoparticles as an efficient adsorbent for removing some cationic dyes from aqueous solution. *Desalination* 2010; 263(1-3): 240-8.
- Qu S, Huang F, Yu S, Chen G, Kong J. Magnetic removal of dyes from aqueous solution using multi-walled carbon nanotubes filled with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles. *J Hazard Mater* 2008; 160(2-3): 643-7
- Ho YS, Mckay G. Pseudo-Second Order Model for Sorption Process. *Process Biochem* 1999; 34(5): 451-6.
- Huang L, Li L, Dong W, Liu Y, Hou H. Removal of ammonia by OH radical in aqueous phase. *Environ Sci Technol* 2008; 42(21): 8070-5.
- Zorpas AA, Inglezakis VJ, Stylianou M, Irene V. Sustainable treatment method of a high concentrated NH<sub>3</sub> wastewater by using natural zeolite in closed-loop fixed bed systems. *Open Env Sci* 2010; 4: 1-7.
- Moazed H. Ammonium ion removal from wastewater by a natural resin. *J Environ Sci Tech* 2008; 1(1): 11-8.
- Goncalves M, Sanchez-Garcia L, Oliveira Jardim Ed, Silvestre-Albero J, Rodriguez-Reinoso F. Ammonia removal using activated carbons:

effect of the surface chemistry in dry and moist conditions. *Environ Sci Tech* 2011; 45(24): 10605-10.

19. Rahmani A, Mahvi AH, Zare MR, Ghadiri SK. Removal of fluoride from aqueous solutions using clinoptilolite prepared from Meyaneh Township soil. Thirteenth National Conference on Environmental Health; Oct 24, 2010; Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran.

20. Soleymani M, Ansari A, Haj Abbasi MA, Abedie J. Investigation of nitrate and ammonium removal from groundwater by mineral filters. *Journal Water & Wastewater* 2008; 19(67): 18-26. [In Persian].

21. Ashrafizadeh SN, Khorasani Z. Ammonia removal from aqueous solutions using hollow-fiber membrane contactors. *Chemical Engineering Journal* 2010; 162(1): 242-9

22. Asilian H, Mortazavi SB, Faghizade S, Salem

M, Kazemian H, Shataheri SJ. Removal of ammonia from the air by Iran's modified natural Zeolites using ion exchange method. *Iran J Chem Chemeng* 2003; 22(2): 31-8.

23. Muzenda E, Kabuba J, Ntuli F, Mollagee M. Kinetics study of ammonia removal from synthetic waste water. *World Acad Sci Eng Tech* 2011; 55: 1-4.

24. Feng X, Irle S, Witek H, Morokuma K, Vidic R, Borguet E. Sensitivity of ammonia interaction with single-walled carbon nanotube bundles to the presence of defect sites and functionalities. *J Am Chem Soc* 2005; 127(30): 10533-8.

25. Jorgensen TC, Weatherley LR. Ammonia removal from wastewater by ion exchange in the presence of organic contaminants. *Water Res* 2003; 37: 1723-8.

## Evaluation of Efficiency of Ammonia Removal from Ekbatan Dam Water Sample Using Modified Multi-wall Carbon Nanotube

Soheil Sobhan Ardakani<sup>1</sup>, Azadeh Shirzadi<sup>2</sup>, Reza Sahraei<sup>3</sup>

### Abstract

**Background:** Ammonia is one of the most important pollutants in water, which not only is toxic for aquatic animals, but also damages human health. The purpose of this study was evaluation of removal efficiency of ammonia from water samples of Ekbatan Dam using modified multi-walled carbon nanotube.

**Methods:** In order to evaluate the removal of ammonia from water samples, in a field- lab study during summer 2012, under optimal conditions a batch of modified multi-walled carbon nanotubes were used to study the effects of pH, the amount of adsorbent and kinetics of absorption. Ammonia concentration was measured using spectrophotometer at a wavelength of 200 nm. To determine the adsorption rate constant, experimental data were compared by first-order kinetic model and pseudo second order model and were adjusted to Langmuir isotherms, Freundlich and Compliance.

**Results:** According to the results, at optimum conditions of pH= 6, ammonia removal efficiency of the samples was 88.3 % and at the optimum conditions of 0.01 g of adsorbent dose, adsorption efficiency was 88.2 %. Moreover, under these conditions, the kinetics of the adsorption process followed pseudo-second-order and Langmuir adsorption isotherm with a correlation coefficient of 0.995.

**Conclusion:** Based on the results, modified multi-walled carbon nanotubes can efficiently adsorb ammonium in acidic pH; therefore, it can be used for removal of this environmental pollutant more than before.

**Keywords:** Modified Multi-walled Carbon Nanotubes, Adsorption Isotherm, Ammonia, Ekbatan Dam

1- Assistant Professor, Department of the Environment, College of Basic Sciences, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran

2- MSc, Department of the Environment, College of Basic Sciences, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran

3- Assistant Professor, Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Ilam University, Ilam, Iran

**Corresponding Author:** Azadeh Shirzadi, Email: azadeshirzadi@yahoo.com

**Address:** Department of the Environment, College of Basic Sciences, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan Iran

**Tel/Fax:** 0811-4494143