

بررسی اثر حذف اسید هیومیک در شرایط اسیدی از محلول‌های آبی با استفاده از نانوتیوب‌های کربنی تک‌جداره

سیده پروین موسوی^۱، محمد حسن احرامپوش^۲، امیرحسین محوی^۳

- ۱- کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، پردیس بین الملل، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد، ایمیل: seyedeparvin.mosavi@yahoo.com شماره موبایل: ۰۹۱۲۶۸۱۳۹۱۶
- ۲- استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد
- ۳- استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تهران

چکیده

زمینه و هدف: وجود اسید هیومیک در محیط‌های آبی، سبب مشکلاتی از قبیل: رنگ، تشکیل فرآورده‌های جانبی گندزدایی سرطان‌زا از جمله تری‌هالومتان‌ها و هالواستیک اسیدها، افزایش مصرف مواد گندزدا در تصفیه آب و اختلال در سالم‌سازی آب آشامیدنی می‌شود. شیوه‌های مختلفی جهت حذف اسید هیومیک مورد توجه است. این مطالعه با هدف بررسی امکان استفاده از نانوتیوب‌های کربنی تک‌جداره بعنوان جاذب در فرآیند جذب اسید هیومیک در شرایط اسیدی از محلول‌های آبی انجام شده است.

روش بررسی: این تحقیق آزمایشگاهی، بصورت جریان ناپیوسته می‌باشد که در آن اثر پارامترهای مختلف غلظت اسید هیومیک، دوز نانوتیوب و زمان تماس در حذف اسید هیومیک و ایزوترم و سینتیک جذب بررسی شده است.

یافته‌ها: نتایج این تحقیق، نشان داد که با افزایش دوز جاذب از ۰/۲ به ۱ گرم، راندمان حذف اسید هیومیک با غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، از ۹۲/۵ به ۱۰۰٪ و با کاهش غلظت اولیه اسید هیومیک از ۳۰ به ۵ میلی‌گرم در لیتر در زمان ۳ ساعت، بازده از ۹۶ به ۱۰۰٪ افزایش می‌یابد. همچنین زمان مناسب جهت دستیابی به حالت تعادل جذب اسید هیومیک، ۳ ساعت می‌باشد. حداکثر ظرفیت جذب سطحی اسید هیومیک در شرایط اسیدی (pH=۴)، ۴۸ میلی‌گرم بر گرم است.

نتیجه‌گیری: نانوتیوب‌های کربنی تک‌جداره، بدلیل سطح مقطع زیاد، اندازه کوچک، نظم شبکه‌ای منحصربفرد، واکنش‌پذیری بسیار زیاد و عملکرد قابل توجه بعنوان جاذب در حذف آلاینده‌های آلی از محلول‌های آبی، می‌تواند جهت حذف اسید هیومیک مؤثر باشد.

واژه‌های کلیدی: نانوتیوب‌های کربنی تک‌جداره، اسید هیومیک، جذب سطحی، آب

مقدمه

مواد هیومیک، ترکیبات بسیار پیچیده و ناهمگون از مواد آلی با وزن مولکولی بالا، با گروه‌های فعال مختلف هستند؛ که از تجزیه شیمیایی و بیولوژیکی بافت‌های گیاهان و حیوانات بوجود می‌آیند^(۱-۳). مواد هیومیکی، از جمله مواد پلی‌الکترولیتی طبیعی هستند که بیشترین قسمت کربن آلی محلول موجود در محیط‌های آبی را تشکیل می‌دهند^(۴). وجود اسید هیومیک در محیط‌های آبی سبب بروز مشکلاتی از قبیل رنگ^(۴)، تشکیل فرآورده‌های جانبی گندزادی سرطان‌زا از جمله تری‌هالومتان‌ها و هالواستیک اسیدها و افزایش مصرف مواد گندزدا در تصفیه آب^(۵)، اختلال در فرآیند انعقاد^(۶)، کاهش کارایی غشاهای^(۷)، رشد مجدد میکروارگانیسم‌ها^(۸) در فرآیند سالم‌سازی آب آشامیدنی می‌شوند.

اسید هیومیک ۶۰٪-۹۰٪ ترکیبات آلی طبیعی را تشکیل می‌دهد. از روش‌های معمول حذف آنها می‌توان به استفاده از کربن فعال، فرایندهای غشایی و انعقاد پیشرفته اشاره کرد^(۹-۱۳). اما در کاربرد این روش‌ها محدودیت‌های زیادی وجود دارد که مهمترین آنها شامل بالا بودن هزینه بهره برداری و سرمایه‌گذاری اولیه، گرفتگی، تولید لجن زیاد، کاهش pH آب، تولید آب بسیار خورنده و نیاز به عملیات احیا است^(۹،۱۰،۱۴).

فرایند جذب سطحی، یکی از روش‌های کارآمد در حذف اسید هیومیک از محلول‌های آبی است، که در آن از جاذب‌های متعدد نظیر: کربن فعال گرانوله و پودری، خاکستر، بنتونیت، فسفر هیدرات سلولز، بیومس، زغال فعال پودری، زغال کک، خاک چینی استفاده می‌شود^(۱۵-۱۸). جاذب‌ها بطور وسیعی جهت

حذف آلاینده‌های آلی و معدنی بکار رفته‌اند. در این میان، نانوتیوب‌های کربنی بدلیل داشتن سطح بسیار وسیع، اندازه کوچک و ساختمان چند لایه‌شان، در حذف آلاینده‌ها، بسیار مناسب عمل کرده‌اند^(۱۹).

Xing و Yang در سال ۲۰۰۹، نانوتیوب‌های کربنی را جهت حذف اسید فولویک از آب بکار بردند. یافته‌های آنها نشان داد که نانوتیوب‌های کربنی در حذف اسید فولویک بسیار کارآمد عمل کرده و حذف اسید فولویک بوسیله نانوتیوب‌های کربنی از آب، با افزایش pH آب از ۲ به ۱۱، کاهش یافته است^(۲۰). در این تحقیق، هدف حذف اسید هیومیک بعنوان یک آلاینده آلی از محلول‌های آبی در شرایط اسیدی، توسط نانوتیوب‌های کربنی تک‌جداره است.

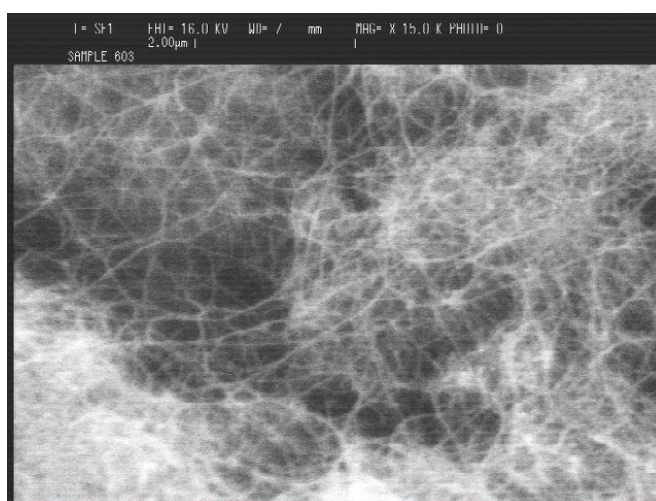
روش بررسی

این مطالعه، یک تحقیق آزمایشگاهی بصورت جریان ناپیوسته است، که در آزمایشگاه پایلوت دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد انجام شده است. نانوتیوب‌های کربنی تک‌جداره (SWCNTs Single Walled Carbon Nanotubes) مصرفی در این تحقیق، محصول پژوهشگاه صنعت نفت ایران بود. قطر خارجی SWCNTs، ۲-۱ نانومتر و قطر داخلی آن ۱/۱-۰/۸ نانومتر بود. همچنین طول آن ۱۰ میکرومتر و سطح مخصوص آن ۷۰۰ مترمربع بر گرم بوده و خلوص نانوتیوب‌های مصرفی ۹۵٪ بوده است.

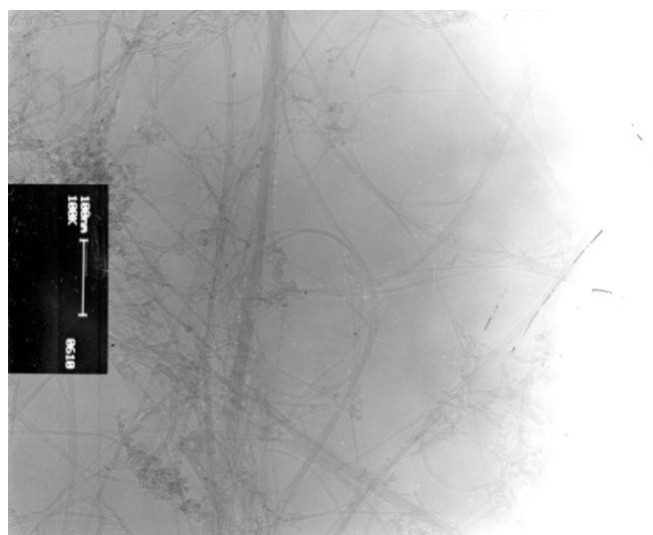
جهت بررسی موقعیت قرارگیری گروه‌های عامل در سطح نانوتیوب‌ها، از تصویر میکروسکوپ الکترونیکی (SEM Scanning Electron Microscopy)، اندازه و ساختار SWCNTs، توسط

TEM مربوط به نانوتیوب‌های کربنی تک‌جداره مصرفی در شکل ۱ و ۲ نشان داده شده است. در این مطالعه، از اسید هیومیک محصول شرکت سیگما آلدریج استفاده شده است. از فیلترهای ۰/۲ میکرون استات سلولز محصول شرکت سارتریوس آلمان برای جداسازی نانوتیوب‌ها از محلول‌ها استفاده شد.

میکروسکوپ الکترونی عبور دهنده (TEM) مخصوص نانوتیوب‌ها توسط روش بت (BET) (Brunauer, Emmett & Teller) استفاده می‌شود، که در این راستا از داده‌های ارائه شده توسط پژوهشگاه صنعت نفت بهره‌گیری شده است. تصویری از SEM و



شکل ۱: تصویر SEM نانوتیوب‌های کربنی تک‌جداره



شکل ۲: تصویر TEM نانوتیوب‌های کربنی تک‌جداره

نظر (لیتر) است. جامعه مورد بررسی، نمونه‌های سنتتیک محلول‌های آبی حاوی اسید هیومیک بوده است. کلیه آزمایش‌ها با ۳ بار تکرار انجام شده و در مجموع ۴۲۰ بار نمونه‌های سنتتیک برای کل متغیرها مورد آزمایش قرار گرفتند و نتایج ارائه شده، بیانگر میانگین داده‌های بدست آمده است. مدل‌های ایزوترم و سنتتیک جذب از طریق مقایسه ضریب همبستگی (R^2) مورد تحلیل و همچنین داده‌های حاصل از مراحل مختلف آزمایش‌ها، بمنظور مقایسه تأثیر پارامترهای مختلف، توسط تست آماری آنالیز واریانس Anova مورد بررسی قرار گرفتند. کلیه نمودارها و آزمون‌ها و آنالیزهای آماری توسط نرم‌افزار Excel نسخه ۲۰۰۷ و همچنین نرم‌افزار SPSS نسخه ۱۵ رسم شدند و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند.

یافته‌ها

بمنظور بررسی تأثیر غلظت اسید هیومیک در جذب، محلول‌های اسید هیومیک با غلظت ۳۰-۵ میلی‌گرم در لیتر تهیه، pH محلول در ۴ تنظیم و اثر زمان‌های تماس مختلف در دوز جذب ۰/۰۶ گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر بررسی شد، که نتایج آن در نمودار ۱ نشان داده شده است. میزان حذف اسید هیومیک نسبت به غلظت اولیه در غلظت ۵ میلی‌گرم بر لیتر، ۱۰۰٪ و در غلظت ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر، ۹۶٪ بوده است، عبارتی با افزایش غلظت اولیه اسید هیومیک، میزان بازده حذف، توسط دوز ثابت جذب کاهش می‌یابد.

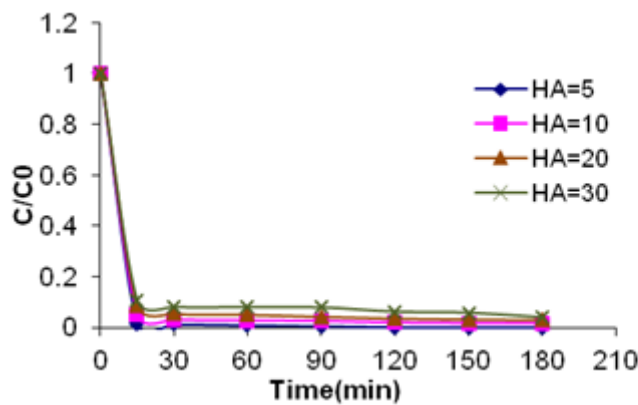
در این تحقیق، پارامترهای مختلفی از قبیل: غلظت اولیه اسید هیومیک، دوز جاذب، زمان تماس، ایزوترم و سنتتیک جذب بررسی شده است و از HCl ۰/۱ نرمال جهت تنظیم شرایط اسیدی (pH=۴) استفاده شد. در این مطالعه، ابتدا محلول ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر اسید هیومیک تهیه و سپس از این محلول مادر برای تهیه نمونه‌های با غلظت مشخص اسید هیومیک استفاده شد. بطری‌های ۱۵۰ میلی‌لیتری که حاوی ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول اسید هیومیک با غلظت‌های مختلف ۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ میلی‌گرم در لیتر و دوزهای مختلف ۰/۰۲، ۰/۰۴، ۰/۰۶، ۰/۰۸ و ۰/۱ گرم جاذب نانوتیوب‌های کربنی تک‌جداره بودند، در ۷ بازه زمانی مختلف از ۱۵-۱۸۰ دقیقه، بر روی شیکر با شدت اختلاط ۱۲۰ دور در دقیقه قرار داده شد.

از فیلتر استات سلولز ۰/۲ میکرون، برای جداسازی نانوتیوب‌ها از محلول استفاده و سنجش غلظت اسید هیومیک در نمونه‌ها با استفاده از اسپکتروفتومتر UV/Visible مدل SP-3000 Puls-Japan و رسم منحنی کالیبراسیون در طول موج ۲۵۴ نانومتر انجام شد^(۲۱).

میزان جذب اسید هیومیک توسط SWCNTs، از معادله زیر محاسبه گردید:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{M} \times V$$

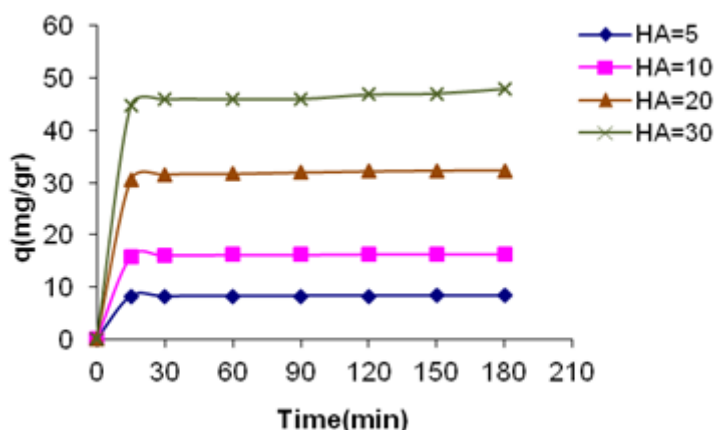
C_0 و C_e بترتیب غلظت اولیه و پایانی اسید هیومیک (میلی‌گرم بر لیتر) و M ، میزان نانوتیوب کربنی تک‌جداره مصرفی (گرم) و V ، حجم مایع مورد



نمودار ۱: تاثیر غلظت اولیه اسید هیومیک بر جذب آن در زمان‌های مختلف (غلظت‌های اولیه مختلف اسید هیومیک ۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ میلی‌گرم در لیتر، pH=۴، دوز جاذب ۰/۰۶ گرم)

زمان‌های مختلف نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که حداکثر جذب در ۳۰ دقیقه اول بوده، بنابراین ۳۰ دقیقه اول بعنوان زمان بهینه جذب در نظر گرفته شد، هر چند با افزایش زمان تماس، میزان جذب افزایش می‌یابد اما زمان دستیابی به تعادل واکنش ۳ ساعت است و بعد از این زمان میزان جذب اسید هیومیک توسط جاذب تقریباً ثابت می‌ماند.

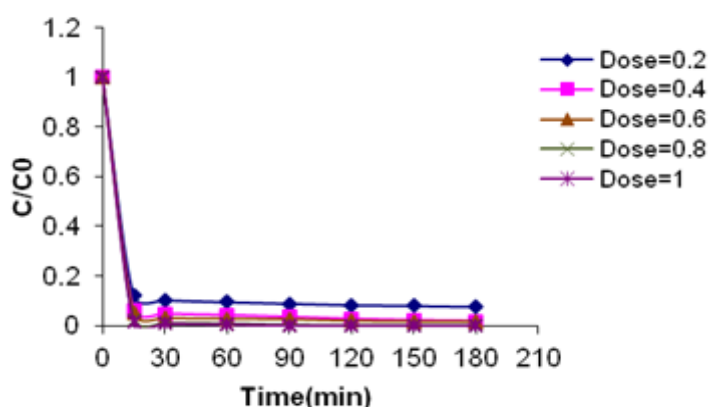
برای بررسی اثر زمان تماس در فرآیند جذب، محلول اسید هیومیک با غلظت‌های اولیه مختلف تهیه و در تماس با دوز جاذب ۰/۰۶ گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر نانوتیوب‌های کربنی تک‌جداره قرار داده شد و در طی زمان‌های مختلف نمونه برداری انجام شد تا زمان تعادل مشخص شود. نمودار ۲، میزان ظرفیت جذب اسید هیومیک بر نانوتیوب‌های کربنی تک‌جداره را در مدت



نمودار ۲: تغییرات ظرفیت جذب اسید هیومیک روی نانوتیوب‌های کربنی تک‌جداره در زمان‌های مختلف (غلظت‌های مختلف اسید هیومیک ۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ میلی‌گرم در لیتر، دوز جاذب ۰/۰۶ گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر)

هیومیک باقیمانده در محلول از ۰/۷۵ به ۰ میلی گرم در لیتر کاهش یافته است (نمودار ۳). با توجه به محاسبات انجام شده، با افزایش دوز جاذب از ۰/۰۲ به ۰/۱ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر نمونه، مقدار آلاینده جذب شده در واحد جرم جاذب از ۴۶/۲۵ به ۱۰ میلی گرم بر گرم کاهش می یابد؛ بطوری که بر اساس این محاسبات، دوز مناسب جاذب در این مطالعه در حد ۰/۰۶ گرم تعیین شد و در سایر بخش های مطالعه، مورد استفاده قرار گرفته است.

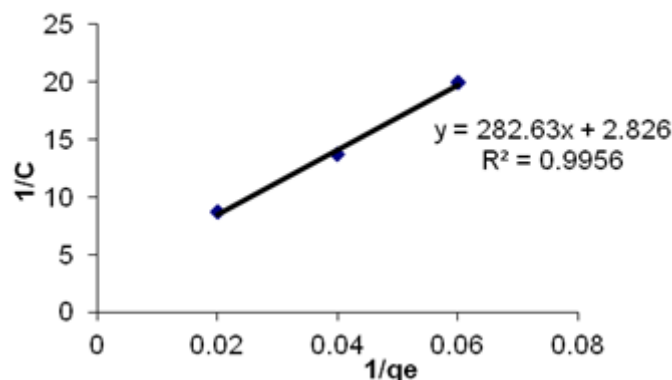
بمنظور بررسی تاثیر دوز جاذب در فرایند جذب، نمونه هایی با حجم ۱۰۰ میلی لیتر با غلظت اولیه اسید هیومیک ۱۰ میلی گرم در لیتر تهیه و مقادیر مختلفی از جاذب (۰/۰۲-۰/۱ گرم) به آن ها اضافه شد. نمونه ها بمدت ۳ ساعت روی شیکر مخلوط و طبق مراحل قبل، غلظت باقی مانده اسید هیومیک اندازه گیری شد. نتایج این مرحله نشان داد که با افزایش جرم جاذب از ۰/۰۲ به ۰/۱ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر، بازده حذف اسید هیومیک از ۱۰۰-۹۲/۵٪ افزایش می یابد و میزان اسید



نمودار ۳: تاثیر دوزهای مختلف جاذب بر حذف اسید هیومیک (غلظت اولیه اسید هیومیک ۱۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۴ و در زمان های مختلف)

هیومیک ارزیابی قرار گرفت. با توجه به نتایج حاصل از معادلات ایزوترمی که در نمودار ۴ نشان داده شده است، ایزوترم، جذب اسید هیومیک روی نانوتیوب کربنی تک جداره از ایزوترم لانگمویر ($R^2=0.995$) تبعیت می کند.

جهت تعیین مدل های ایزوترمی، دوزهای مختلف جاذب به محلول های اسید هیومیک با غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر در شرایط اسیدی pH=۴ اضافه شد. محلول های مورد نظر بمدت ۲۴ ساعت بر روی شیکر قرار داده شد و بعد از آن غلظت های باقیمانده اسید



نمودار ۴: ایزوترم لانگمیر جذب اسید هیومیک بر نانوتیوب‌های کربنی تک‌جداره

نتیجه‌گیری

نتایج نشان داد که بازده حذف اسید هیومیک توسط نانوتیوب‌های کربنی تک‌جداره، با افزایش زمان، دوز جذب و کاهش غلظت اولیه اسید هیومیک، افزایش یافته و در زمان ۳ ساعت، جذب بحالت تعادل رسیده است. در این تحقیق، مشخص شد که میزان ظرفیت جذب اسید هیومیک با افزایش غلظت‌های اولیه اسید هیومیک، افزایش می‌یابد. نتایج بدست آمده در این مرحله با تحقیقات Perez-Aguilar و همکاران در سال ۲۰۱۱ در زمینه جذب کادمیوم از محلول‌های آبی توسط نانوتیوب‌های کربنی مطابقت داشت. در این مطالعه، بازده حذف کادمیوم توسط نانوتیوب‌های کربنی با افزایش غلظت اولیه کادمیوم کاهش یافت^(۲۲). بررسی داده‌های حاصل، نشان داد که افزایش دوز جذب، تاثیر مستقیم بر بازده حذف اسید هیومیک دارد و افزایش میزان سطح فعال و مؤثر در جذب، باعث افزایش بازده جذب و دوز جذب می‌شود. هرچند با افزایش دوز جذب، بازده حذف اسید هیومیک افزایش

می‌یابد، اما بدلیل غیر اشباع ماندن برخی از نقاط فعال موجود در سطح جذب و عدم استفاده کامل از ظرفیت آن، میزان جذب در واحد جرم جذب کاهش می‌یابد^(۲۳). نتایج این مطالعه و مطالعات مشابه نشان می‌دهد که افزایش میزان جذب، منجر به کاهش میزان آلاینده جذب شده در واحد جرم جذب می‌شود. این پدیده با عدم استفاده کامل از ظرفیت جذب ارتباط دارد^(۲۴).

تغییرات در میزان جذب، در زمان‌های مختلف به این دلیل است که در زمان تماس اولیه اغلب نقاط موجود در سطح جذب خالی است. با گذشت زمان، تعداد نقاط خالی موجود در سطح جذب کمتر شده، منجر به کاهش سرعت تغییر غلظت آلاینده در فاز مایع و کاهش سرعت جذب می‌شود. همچنین با گذشت زمان، بدلیل افزایش نیروی دافعه موجود بین ملکول‌های آلاینده جذب شده در سطح جذب، جذب آلاینده در نقاط خالی موجود در سطح جذب، با سرعت کمتری انجام می‌گیرد که این امر منجر به

کاهش میزان جذب در واحد زمان می‌شود^(۲۵). مدرکیان و همکاران در سال ۲۰۱۱، حذف رنگ‌های کاتیونی را از محلول‌های آبی با استفاده از نانوتیوب‌های کربنی چندجداره بررسی و گزارش کردند که با افزایش زمان تماس، میزان و سرعت جذب کاهش می‌یابد^(۲۶). نتایج مطالعه حاضر با یافته‌های مدرکیان و نیز سایر محققین در خصوص تاثیر زمان تماس جذب شباهت دارد.

نتایج تحقیق حاضر نشان داد که میزان ظرفیت جذب اسید هیومیک با افزایش غلظت اولیه آن افزایش یافت. شرایط در این مطالعه اسیدی و $\text{PH}=4$ بود و حداکثر جذب ۱۰۰٪ بدست آمد. نتایج این مطالعه نشان داد با افزایش دوز جاذب، بازده حذف افزایش می‌یابد و با افزایش زمان تماس میزان جذب اسید هیومیک در جاذب افزایش یافته و بعد از مدت ۳ ساعت به تعادل می‌رسد و حداکثر ظرفیت جذب سطحی اسید هیومیک بر روی نانوتیوب‌های کربنی تک‌جداره، ۴۸ میلی‌گرم بر گرم بود. جذب اسید هیومیک با نانوتیوب‌های کربنی تک‌جداره از سینتیک درجه دوم کاذب تبعیت می‌کند. ایزوترم جذب اسید هیومیک روی نانوتیوب کربنی تک‌جداره، از ایزوترم لانگمویر ($R^2=0.995$) تبعیت می‌کند. Zhu و همکاران در سال ۲۰۱۰، جذب رنگ متیل نارنجی (MO) را با استفاده از نانوتیوب کربنی چندجداره انجام دادند، نتایج نشان داد که ظرفیت جذب رنگ MO با افزایش غلظت اولیه رنگ MO، افزایش یافت^(۲۷). همچنین در مطالعه مشابه دیگری، عسگری و همکارانش در سال ۱۳۸۸، روی حذف اسید هیومیک از محلول‌های آبی توسط زئولیت اصلاح شده با هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید مطالعه کردند. اثر غلظت اولیه اسید

هیومیک، دوز جاذب، زمان تماس و pH در حذف اسید هیومیک بررسی شد. نتایج نشان داد که حذف اسید هیومیک با افزایش غلظت اولیه آن افزایش و با افزایش pH (۱۲-۲) میزان جذب اسید هیومیک کاهش می‌یابد و pH بهینه در جذب اسید هیومیک با زئولیت ۳ بود، در این pH حداکثر جذب ۹۷٪ بدست آمد. نتایج این مطالعه نشان داد، با افزایش دوز جاذب بازده حذف افزایش می‌یابد و با افزایش زمان تماس میزان جذب اسید هیومیک در جاذب از ۳۱ به ۴۸ میلی‌گرم بر گرم افزایش یافته است و بعد از مدت ۲ ساعت به تعادل می‌رسد. جذب اسید هیومیک با زئولیت اصلاح شده از سینتیک درجه یک تبعیت می‌کند^(۲۸).

بر اساس نتایج تحقیق حاضر، نانوتیوب‌های کربنی تک‌جداره (SWCNTs)، در شرایط اسیدی در حذف اسید هیومیک بسیار مؤثر عمل کرده و ظرفیت جذب معادل ۴۸ میلی‌گرم بر گرم داشته است. نانوتیوب‌های کربنی تک‌جداره (SWCNTs) بدلیل اندازه کوچک، سطح مقطع زیاد، شکل کریستالی، نظم شبکه‌ای منحصربفرد، واکنش‌پذیری بسیار زیاد و عملکرد قابل توجه نانوتیوب‌های کربنی تک‌جداره، بعنوان جاذب در حذف آلاینده‌های آلی بخصوص جهت حذف اسید هیومیک از محلول‌های آب می‌تواند کاربرد زیادی داشته باشد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان لازم می‌دانند از کسانی که ما را در انجام این پژوهش یاری نموده‌اند تشکر و قدردانی نمایند، لازم به ذکر است که این مقاله حاصل پایان‌نامه دانشجویی کارشناسی ارشد می‌باشد.

References

1. Sheng GP, Zhang ML, Yu HQ. A rapid quantitative method for humic substances determination in natural waters. *Analytica Chimica Acta*. 2007; 592(2): 162–167.
2. Cornelissen ER, Moreau N, Siegers WG, Abrahamse AJ, Rietveld LC, Grefte A, et al. Selection of anionic exchange resins for removal of natural organic matter (NOM) fractions. *Water Res*. 2008; 42(1-2): 413-423.
3. Calace N, Palmieri N, Mirante S, Petronio BM, Pietroletti M. Dissolved and particulate humic substances in water channels in the historic centre of Venice. *Water Res*. 2006; 40(6): 1109 – 1118.
4. Katsumata H, Sada M, Kaneco S, Suzuki T, Ohta K, Yobiko Y. Humic acid degradation in aqueous solution by the photo-Fenton process. *Chem Engin J*. 2008; 137(2): 225–230.
5. Panyapinyopol B, Marhaba TF, Kanokkantapong V, Pavasant P. Characterization of precursors to trihalomethanes formation in Bangkok source water. *J Hazard Mater*. 2005; 120(1-3): 229- 236.
6. Jacangelo JG, Demarco J, Owen DM, Randtke SJ. Selected processes for removing NOM: An overview. *J American Water Works Assosition*. 1995; 87(1): 64-77.
7. Fan SC, Wang YC, Li CL, Lee KR, Laiw DJ, Huang HP, et al. Effect of coagulation media on memborn formation and vapor permeation performance of novel aromatic polyimide membrane. *J Membrane Science*. 2002; 204(1- 2): 67-79.
8. Huang WJ, Chen LY, Peng HS. Effect of NOM characteristic on brominated organics formation by ozonation. *Environment International*. 2004; 29(8): 1049-1055.
9. Crittenden C, Rhodes TR, Hand DW, Howe KJ. *Water treatment: Principales and design*. 2th ed. New York: John Wiley Sons Inc; 2005.
10. Rubia A, Rodriguez M, Prats D. pH, Ionic strength and flow velocity effects on the NOM filtration with Tio₂/Zro₂ membranes. *Separ Purif Technol*. 2006; 52: 325-331.
11. Salvato JA, Nemerow NL, Agardy FJ. *Environmental engineering and sanitation*. 5th ed. New York: John Wiley; 2003.
12. Escobar I, Randall A. Assimilable organic carbon and biodegradable dissolved organic carbon complementary measurements. *Water Res*. 2001; 35(18): 4444-4454.
13. USEPA. Stage 1 disinfectant and disinfection by-products rule. USA: office of water. 1998; 666-684.
14. Odom R, Regli S, Messner M, Cromwell J, Javdan M. Benefit–cost analysis of the stage 1 D/DBP rule. *J AWWA*. 1999; 91(4): 137-147.
15. Kawamura S. *Integrated design and operation of water treatment facilities*. New York: John Wiley; 2000. p. 260-282.
16. Brum MC, Oliveira JF. Removal of humic acid from water by precipitate flotation using cationic surfactants. *Min Eng*. 2007; 20(9): 945-949.
17. Mohan D, Pitman Jr CU. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *J Hazard Mater*. 2006; 137(2): 762-811.
18. Gianneto G, Montes A, Rodríguez G. *Zeolitas Characteristics, Propiedades y Applications Industriales*. Innovación Tecnológica. Facultadde Ingeniería UCV, Caracas. 2000; 305.
19. Lu C, Chiu H. Adsorption of zinc from water with purified carbon nanotubes. *Chem Engin Sci*. 2006; 61(4): 1138-1145.

20. Yang K, Xing B. Adsorption of fulvic acid by carbon nanotubes from water. *Environmental Pollution*. 2009; 157(4): 1095–1100.
21. APHA, AWWA, WPCF. Standard methods for examination of water and wastewater. 19th ed. Washington. D.C: APHA; 1998. p. 1247–1251.
22. Perez-Aguilar NV, Diaz-Flores PE, Rangel-Mendez JR. The adsorption kinetics of cadmium by three different types of carbon nanotubes. *J Colloid & Interface Sci*. 2011; 364(2): 279–287.
23. Sulak MT, Demirbas E, Kobya M. Removal of Astrazon Yellow 7GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran. *Bioresour Technol*. 2007; 98(13): 2590-2598.
24. Hameed BH, Ahmad AA, Aziz N. Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash. *Chem Eng J*. 2007; 133(1-3): 195-203.
25. Mezenner NY, Bensmaili A. Kinetics and thermodynamic study of phosphate adsorption on iron hydroxide-eggshell waste. *Chem Eng J*. 2009; 147(2-3): 87-96.
26. Madrakian T, Afkhami A, Ahmadi M, Bagheri H. Removal of some cationic dyes from aqueous solutions using magnetic-modified multi-walled carbon nanotubes. *J Hazard Mater*. 2011; 196: 109– 114.
27. Zhu HY. Preparation, characterization, adsorption kinetics and thermodynamics of novel magnetic chitosan enwrapping nanosized α -Fe₂O₃ and multi-walled carbon nanotubes with enhanced adsorption properties for methyl orange. *Bioresour Technol*. 2010; 101: 5063–5069.
28. Asgari G, Rasoli L, Mohammadi AS. Survey of performance of modified zeolite with hexadecyltrimethylammonium bromide for removal of humic acids from aqueous solutions. 12th national conference of environmental health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences. Tehran. 2009.

The evaluation of removal of Humic Acid in acidic condition from aqueous solution by Single Walled Carbon Nanotubes

SP. Mossavi*, **MH. Ehrampoush****, **AH. Mahvi*****

* Corresponding Author: Master of Environmental Health Engineering, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran; E-mail: seyedparvin.mosavi@yahoo.com; Mobile: 09126813916

** Professor. Environmental Health Dept. Faculty of Public Health, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran

***Assistant Prof. Environmental Health Dept. Faculty of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

ABSTRACT

Background and Aim: The presence of humic acid in water resources is the most health problems of many communities. There are various methods for decreasing or removing of humic acid that is in water resources and is one of the Trihalomethanes (THMs) precursors. The aim of this study is investigation of the use of Single Walled Carbon Nanotubes (SWCNTs) as adsorbent at humic acid adsorption process in acidic conditions from aqueous solution.

Material and Methods: This experimental study has done in batch system that the effects of Variations such as humic acid concentration, dose of nanotubes and contact time has investigated in removal of humic acid and adsorption Kinetics and isotherm has investigated too.

Results: results of this study show that by increasing of adsorbent dose from 0.2 to 1 gr, removal efficiency of humic acid with 10 mg/l initial concentration had increased from 92.5 to 100 %. By decreasing of humic acid initial concentration from 30 to 5 mg/l removal efficiency had increased from 96 to 100 % after 3 hours. This study also had determined that appropriate time for receiving to equalization state of humic acid adsorption is 3 hours. Maximum surface adsorption of humic acid at acidic pH (pH = 4) was 48 mg/gr.

Conclusion: Single Walled Carbon Nanotubes due to large surface area, small size, exclusive network arrangement and in consequence very high reactivity and noticeable performance as adsorbent in removal of organic pollutants from aqueous solution, could be effective for removal of humic acid.

Keywords: Single walled carbon nanotubes, humic acid, surface adsorption, water