حذف اتیل بنزن و زایلن از محلول‌های آبی توسط نانولوله‌های کربنی

بیژن بینا [۱]، محمد مهدی امین [۲]، علیمراد رشیدی [۳]، حمیدرضا پورزمانی [۴]

چکیده

مقدمه: حذف اتیل بنزن و زایلن از محلول‌های آبی با استفاده از نانولوله‌های کربنی تک دیواره (SWCNT یا Single walled carbon nano tubes)، نانولوله‌های کربنی چند دیواره (MWCNT یا Multi walled carbon nano tubes) و نانولوله‌های کربنی هیبرید (HCNT یا Hybrid carbon nano tube) مورد بررسی قرار گرفت.

روش‌ها: نمونه‌های مورد نیاز به صورت سنتتیک با غلظت ۱۰ mg/l از اتیل بنزن و زایلن، غلظت ۱ g/l نانولوله‌های کربنی و زمان تماس ۱۰ دقیقه در pH خنثی توسط دستگاه گاز کروماتوگرافی آنالیز شد. برای آنالیز نمونه‌ها از نرم‌افزار طراحی آزمایش (DOE یا Design of experiment) استفاده شد.

یافته‌ها: ظرفیت جذب اتیل بنزن و زایلن توسط SWCNT بیشتر از MWCNT و HCNT (برای اتیل بنزن ۹/۹۷ mg/g و برای زایلن ۱۰ mg/g توسط SWCNT) بود. زایلن بیشتر از اتیل بنزن جذب شد که ناشی از بیشتر بودن قابلیت انحلال اتیل بنزن و کمتر بودن وزن مولکولی آن نسبت به زایلن است. بازیابی نانولوله‌های استفاده شده با استفاده از گرما در دمای ۲°C ± ۱۰۵ برای اولین بار در این تحقیق انجام گرفت، که علاوه بر بازیابی باعث بهبود عملکرد آن‌ها در حذف اتیل بنزن نسبت به حالت اولیه نیز گردید.

نتیجه‌گیری: SWCNT توانست به طور مؤثری اتیل بنزن و زایلن را از آب جذب نماید و دارای پتانسیل خوبی برای تصفیه آب و فاضلاب‌های آلوده به مواد نفتی بود.

واژه‌های کلیدی: اتیل بنزن، زایلن، نانولوله‌های کربنی، آلودگی آب.

نوع مقاله: *تحقیقی*

دریافت مقاله: ۹۰/۰۴/۲۰ *پذیرش مقاله: ۹۰/۰۷/۱۰*

مقدمه

یک گروه خاصی از آلاینده‌های متداول آب ترکیبات BTEX (بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن) است که باعث آلودگی آب خصوصاً آب‌های زیرزمینی می‌شوند. این ترکیبات از نوع مونوآروماتیک بوده، که جزء اصلی محصولات نفتی به شمار می‌روند (۱). شکل ۱ ساختار اتیل بنزن و زایلن را نشان می‌دهد.

ترکیبات اتیل بنزن و زایلن به طور گسترده‌ای در صنایع به عنوان حلال برای ترکیبات آلی، تمیز کردن تجهیزات و سایر فرایندهای پایین دستی مورد استفاده قرار می‌گیرند. این ترکیبات در اثر نشت مواد نفتی از تانک‌های ذخیره، لوله‌ها و محل‌های دفن نامناسب وارد آب‌های زیرزمینی می‌شوند. ترکیبات اتیل بنزن و زایلن به عنوان آلاینده‌های اولیه توسط U.S.EPA

۱-استاد، مرکز تحقیقات محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران
۲-دانشیار، مرکز تحقیقات محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران
۳-استادیار، پژوهشکده صنایع نفت، تهران، ایران
۴-دانشجوی دکترا، کمیته تحقیقات دانشجویی، مرکز تحقیقات محیط زیست، گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران (نویسنده مسؤول)
Email: pourzamani@ hlth.mui.ac.ir

شکل ۱: ساختار اتیل بنزن و زایلن

شناخته شده‌اند؛ به طوری که اتیل بنزن دارای خاصیت جهش‌زایی است و در ایجاد سرطان خون نیز مؤثر است. همچنین جزء سرطان‌زاهای گروه E که مشکوک سرطان‌زایی هستند، طبقه‌بندی شده است. زایلن نیز مشکوک به ایجاد اختلال در سیستم عصبی مرکزی است و جزء گروه E از نظر سرطان‌زایی طبقه‌بندی می‌شود. به علت این اثرات بهداشتی، EPA حداکثر سطح آلودگی اتیل بنزن در آب آشامیدنی را ۷۰۰ µg/l و زایلن ۱۰۰۰۰ µg/l را اعلام کرده است (۳، ۲). ترکیبات اتیل بنزن و زایلن عمدتاً در پساب صنایع شیمیایی و پالایشگاه وجود دارند و دارای پتانسیل بالایی در آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی هستند. همچنین به علت اثرات بهداشتی آن‌ها به عنوان ترکیبات با ریسک بالا برای محیط به شمار می‌روند (۴). بنابراین حذف این ترکیبات از منابع آبی خصوصاً آب‌های سطحی و زیرزمینی الزامی است.

نانولوله‌های کربنی (CNTs) ماکرو مولکول‌های خاصی هستند که دارای پایداری گرمایی و شیمیایی بسیار بالایی می‌باشند. از این نانو مواد برای حذف بسیاری از ترکیبات آلوده کننده آلی مانند دی اکسین‌ها و ترکیبات آلی فرار از فاز گازی و همچنین حذف ترکیباتی مانند ۱ و ۲- دی کلرو بنزن، تری هالومتان‌ها، رنگ‌های فعال، بنزن، تولوئن، اسید فلویک و مواد آلی طبیعی از محلول‌های آبی استفاده شده است (۵). حذف اتیل بنزن و زایلن از منابع آب زیرزمینی توسط فرایندهای گوناگون به طور گسترده‌ای مورد بررسی قرار گرفته، که عمدتاً شامل احیای بیولوژیکی، تبخیر، اکسیداسیون و جذب بوده است. عمل جذب اتیل بنزن و زایلن توسط رزین‌ها (۶)، خاک‌های دیاتومه خام و اصلاح شده (۷) و ارگانوکلی‌ها (۸) مطالعه شده است. مقایسه جاذب‌های مختلف نشان می‌دهد که نانولوله‌های کربنی نسبت به سایر جاذب‌ها در حذف ترکیبات آلی و حفاظت از محیط زیست پتانسیل بیشتری دارند (۹). به همین دلیل در این تحقیق از گونه‌های مختلف نانولوله‌های کربنی شامل نانولوله‌های کربنی چند دیواره، نانولوله‌های کربنی تک دیواره و نانولوله‌های کربنی هیبرید (که گونه جدیدی از نانولوله‌ها است)، برای حذف اتیل بنزن و زایلن از منابع آبی استفاده شد.

ظرفیت جذب بالای نانولوله‌های کربنی در حذف آلاینده‌های آلی به علت ساختار منفذ مانند این نانولوله‌ها و وجود مقادیر زیادی از گروه‌های عملکردی سطحی در آن‌ها است. مکانیسم جذب اتیل بنزن و زایلن توسط نانولوله‌های کربنی عمدتاً ناشی از واکنش بینابینی گیرندگی الکترون و دهندگی الکترون بین حلقه آروماتیک اتیل بنزن و زایلن و گروه‌های کربوکسیلیک سطحی موجود بر روی نانولوله‌های کربنی می‌باشد (۵).

Su و همکاران از نانولوله‌های کربنی MWCNT که با هیپوکلریت سدیم اکسید شده بودند، برای حذف اتیلن بنزن و پی- زایلن از محلول‌های آبی استفاده کردند. آن‌ها دریافتند که خواص فیزیکوشیمیایی MWCNT مانند خلوص، ماهیت ساختاری و سطحی بعد از فرایندهای اکسیداسیون به طور قابل توجهی بهبود خواهد می‌یابد. که ظرفیت جذب اتیل بنزن و زایلن توسط MWCNT را بهبود می‌بخشد (۱۰). Lu و همکاران از نانولوله‌های کربنی اصلاح شده برای حذف ترکیبات آلی از محلول‌های آبی استفاده کردند، تحقیق آن‌ها نشان داد که نانولوله‌های کربنی اصلاح شده دارای اثر بیشتری در جذب ترکیبات اتیل بنزن و زایلن می‌باشند (۵). Aivalioti و همکاران

www.mui.ac.ir

حذف اتیل بنزن و زایلن از محلول‌های آبی توسط خاک دیاتومه خام و خاک دیاتومه اصلاح شده را مطالعه کردند. در این مطالعه مشخص شد که زایلن بیش از اتیل بنزن جذب خاک دیاتومه به عنوان جاذب می‌شود (۷).

مطالعات فوق همگی نشان دهنده پتانسیل نانولوله‌های کربنی در حذف اتیل بنزن و زایلن از منابع آبی می‌باشند. بنابراین می‌تواند برای حذف این آلاینده‌ها از منابع آبی آلوده شده توسط فعالیت‌های صنعتی و یا آب‌های زیرزمینی توسط بنزین مورد استفاده قرار گیرند، ولی به طور کلی این گونه مطالعات خیلی کم و محدود انجام شده‌اند. در چند سال اخیر انواع مختلفی از نانولوله‌های کربنی تولید شده‌اند، که می‌توانند برای حذف آلاینده‌ها از محیط زیست مورد استفاده قرار گیرند، ولی هنوز به طور قطعی مشخص نیست که کدام یک از این جاذب‌ها عملکرد بهتری در حذف یک آلودگی مشخص از محیط زیست دارد. بنابراین در ابتدا بایستی مقایسه نانولوله‌های کربنی در حذف این آلودگی‌ها از آب یا فاضلاب انجام شود.

مطالعه مذکور راندمان حذف اتیل بنزن و زایلن توسط نانولوله‌های کربنی تک دیواره، چند دیواره و هیبرید را مورد بررسی قرار داده است. سهم این مطالعه در بین مطالعات انجام شده قبلی، کاربرد نانولوله‌های کربنی هیبرید (HCNT) برای اولین بار و همچنین بازیابی نانولوله‌های کربنی مورد استفاده در حذف اتیل بنزن و زایلن توسط گرما به جای احیاء کننده‌های شیمیایی است که در سایر مطالعات استفاده شده است. به علاوه در این مطالعه تأثیر گرما برای بازیابی نانولوله‌های کربنی در حذف اتیل بنزن و زایلن بر روی عملکرد این نانولوله‌ها نسبت به حالت خام آن‌ها نیز بررسی گردید.

روش‌ها

مواد

این مطالعه یک تحقیق مداخله‌ای بود که به صورت مقطعی انجام شد. نمونه‌های مورد نیاز در آزمایشگاه با استفاده از اتیل بنزن و زایلن و آب دیونیزه به صورت سنتتیک تهیه شد. مواد شیمیایی مورد نیاز برای ساخت محلول آبی از شرکت مرک با خلوص بالا (۹۹/۷ درصد) خریداری شد. برای ساخت محلول آبی مقدار ۱۰ mg اتیل بنزن و ۱۰ mg زایلن به یک لیتر آب دیونیزه اضافه شد. برای حل کردن این ترکیبات در آب ابتدا ۶۰ دقیقه محلول مذکور در حمام اولتراسونیک قرار گرفت و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای $۲۵^{o}C$ به هم زده شد. مجدداً بعد از ۲۴ ساعت ۳۰ دقیقه اولتراسونیک انجام گردید. در این حالت محلول از حالت دو فاز بودن خارج شد و یک محلول همگن به دست آمد، که در داخل بالن ژوژه کاملاً آب بند شده نگهداری گردید.

شرایط آزمایش

برای انجام آزمایشات از یک بطری شیشه‌ای ۱۱۰ میلی‌لیتری استفاده گردید که به مقدار g ۰/۱ جاذب در آن ریخته شد و ml ۱۰۰ از محلول اتیل بنزن و زایلن ساخته شده، به آن اضافه گردید. غلظت اولیه محلول (C_0) در حد mg/l ۱۰ اتیل بنزن و زایلن در شرایط حداقل غلظت این ترکیبات در محیط انتخاب شده بود. بطری شیشه‌ای کاملاً آب‌بندی شد و بر روی همزن (Orbital shaker, model os 625) قرار گرفت و به مدت ۱۰ دقیقه، دمای $۲۵^{o}C$ و با شدت ۲۴۰ دور در دقیقه به هم زده شد. همه آزمایشات ۳ بار تکرار گردید. در کنار نمونه‌ها یک نمونه شاهد نیز قرار گرفت که به آن هیچ گونه جاذبی اضافه نشد تا مطمئن شویم که کاهش غلظت اتیل بنزن و زایلن در محلول تنها ناشی از جذب بر روی نانولوله‌ها بوده است و در اثر جذب شدن به شیشه بطری و یا از طریق تبخیر غلظت آن‌ها کاهش پیدا نکرده است. سپس نمونه‌ها از فیلتر فایبرگلاس ۰/۴۵ میکرون عبور داده شد و اتیل بنزن و زایلن آن توسط دستگاه GC/MS اندازه‌گیری شد.

pH محلول قبل و بعد از تماس با نانولوله‌های کربنی به صورت pH_{in} و pH_{fin} نیز ثبت شد و تنظیم pH با اسید هیدروکلریدریک ۰/۰۵ مولار و سود ۰/۰۵ مولار در حالت خنثی تنظیم گردید.

برای محاسبه مقدار اتیل بنزن و زایلن جذب شده بر روی نانولوله‌های کربنی به صورت مقدار تعادلی (q_e) بر حسب mg/g و بازدهی حذف این ترکیبات (R%) به ترتیب از روابط ۱ و ۲

استفاده شد.

رابطه ۱ $$q_e = (C_0 - C_t) \times \frac{V}{m}$$

رابطه ۲ $$\%R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

که در این رابطه: C_0 و C_t به ترتیب غلظت اتیل بنزن و زایلن در محلول اولیه و بعد از تماس با نانولوله‌های کربنی بر حسب mg/l می‌باشند. V حجم محلول اولیه بر حسب لیتر است و m وزن جاذب اضافه شده به بطری‌ها بر حسب g است.

اندازه‌گیری اتیل بنزن و زایلن

از یک دستگاه GC مربوط به شرکت Agilent که مجهز به MSD مدل C ۵۹۷۵ و گاز کروماتوگرافی مدل A ۷۸۹۰ با تزریق حالت Split/Splitless برای اندازه‌گیری اتیل بنزن و زایلن استفاده گردید. در این آزمایش از یک ستون سیلکون HP- (۰/۲۵ µm، ۰/۲۵ mmI.D، ۳۰ m × Climethylpolysiloxane ۹۵ درصد، Phenyl ۵ درصد) 5 ms و گاز هلیوم (خلوص ۹۹/۹۹۵ درصد) با سرعت جریان ۱ ml/min به عنوان گاز حامل استفاده شد. برنامه دمای ستون به صورت زیر تنظیم شد: ۴۰°C برای ۱۰ دقیقه، افزایش تا ۱۲۰°C با سرعت ۱۰°C/min و نگه داشتن دما در ۱۲۰°C به مدت ۲ دقیقه. دمای محل تزریق در حد ۲۵۰°C تنظیم شد و ۱ میلی‌لیتر حجم گاز Headspace به دستگاه MS به حالت Splitless تزریق گردید. خروجی ستون گاز کروماتوگرافی از طریق خط انتقال با دمای ۲۸۰°C به یک دتکتور منبع یونیزاسیون با دمای ۲۸۰°C منتقل شد. آنالیز توسط MS در حالت پایش یون انتخابی (SIM) انجام شد. داده‌های به دست آمده توسط نرم‌افزار داده‌های MS مورد بررسی قرار گرفت.

برای تزریق نمونه به داخل ستون از یک نمونه‌بردار (HS) Head Space به نام CTCPAL- CombiPAL استفاده شد که به صورت زیر برنامه‌ریزی شد: زمان گرم کردن نمونه ۲۵ دقیقه، دمای گرم کردن ۷۰°C، حجم نمونه برداشت شده ml ۱، دمای سرنگ تزریق ۱۱۰°C، زمان شستشو با گاز نیتروژن ۲ دقیقه، زمان پر شدن سرنگ ۰/۰۳ دقیقه، زمان تزریق ۱ دقیقه و حجم نمونه مایع ۱۰ میلی‌لیتر در ویال‌های ۲۰ میلی‌لیتری بود. هیچ گونه نمکی به نمونه‌ها اضافه نگردید.

pH نمونه‌ها توسط یک pH متر از نوع EUTECH مدل ۱۵۰۰ اندازه‌گیری شد.

جاذب‌ها

در این مطالعه از سه جاذب نانولوله‌های کربنی تک دیواره (SWCNT)، نانولوله‌های کربنی چند دیواره (MWCNT) و نانولوله‌های کربنی هیبرید (HCNT) استفاده شد. این نانولوله‌های کربنی از پژوهشکده صنعت نفت کشور ایران خریداری شد که مشخصات آن‌ها توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (Transmission Electron Microscopy یا TEM) پژوهشکده شرکت نفت و پراش اشعه ایکس (XRD یا X-Ray Diffraction) دانشگاه اصفهان (XRD- model D8 Advance, Germany Bruker Co.) بررسی گردید.

روش بازیابی نانولوله‌ها

بازیابی جاذب‌های مورد استفاده در حذف اتیل بنزن و زایلن از محلول‌های آبی نیز در این مطالعه مورد بررسی قرار گرفت. مواد جاذب خام بعد از استفاده در حذف اتیل بنزن و زایلن در دو مرحله پی در پی مورد بازیابی قرار گرفتند و در هر مرحله برای استفاده مجدد در حذف اتیل بنزن و زایلن بررسی شدند. عمل بازیابی جاذب‌ها با استفاده از یک فور (Memmert D-91126، Schwabach FRG) در دمای ۱۰۵ ± ۲°C به مدت ۲۴ ساعت انجام گردید. همه نمونه‌ها حداقل ۳ بار تکرار شدند و در این مقاله تنها میانگین آن‌ها ارائه شده است.

آنالیز داده‌ها

برای آنالیز داده‌ها و مقایسه جاذب‌های SWCNT، MWCNT و HCNT در حذف اتیل بنزن و زایلن از نرم افزار طراحی آزمایش DOE (Design of Experiment) استفاده گردید. در این مطالعه از طرح فاکتوریل کلی (General Factorial Plan) استفاده شد.

یافته‌ها

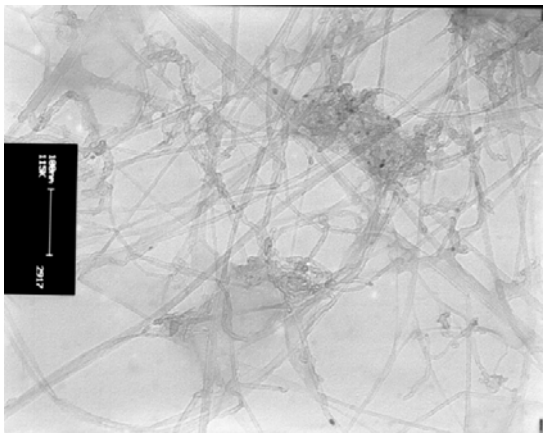
مشخصات جاذب‌ها

مشخصات جاذب‌های استفاده شده برای حذف اتیل بنزن و

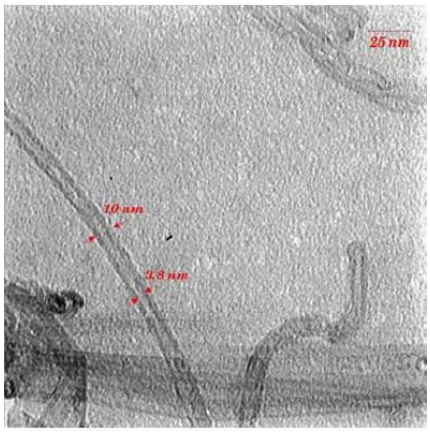
www.mui.ac.ir

زایلن در این تحقیق توسط دستگاه TEM و دستگاه XRD بررسی گردید. شکل‌های ۲ و ۳ به ترتیب مشخصات TEM مربوط به SWCNT، MWCNT و نمودار ۱ مشخصات XRD مربوط به HCNT را نشان می‌دهند.

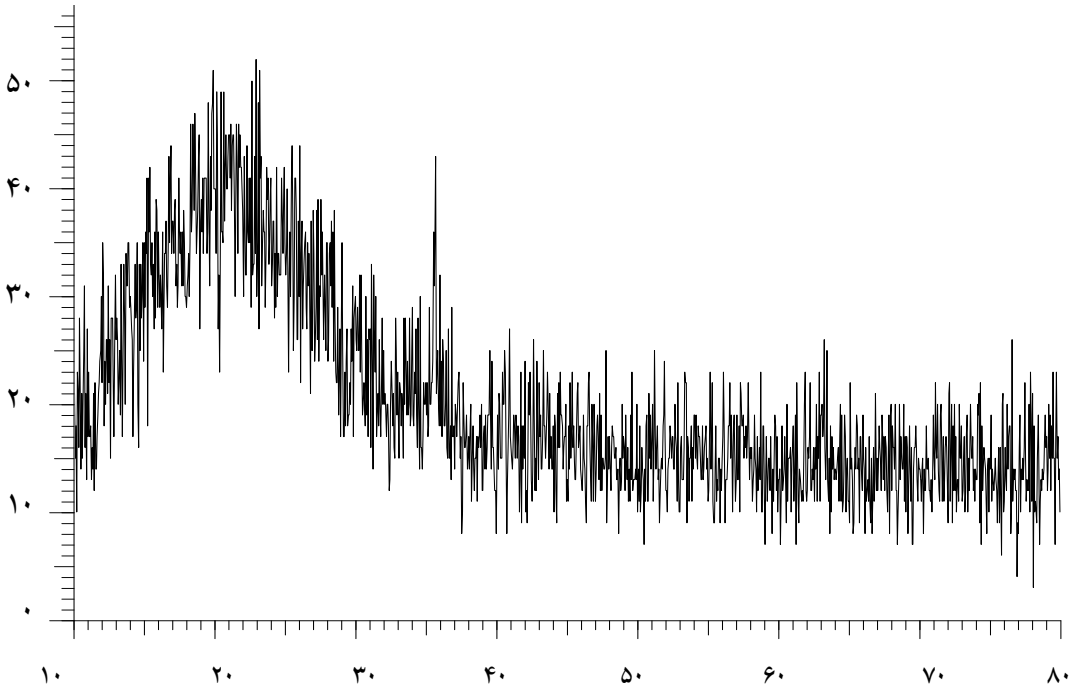
همان طور که در شکل‌های ۲، ۳ و نمودار ۱ مشخص است، نانولوله‌های SWCNT دارای قطر ۲-۱ نانومتر و نانولوله‌های MWCNT دارای قطر ۱۰ نانومتر هستند. نمودار ۱ نیز نشان می‌دهد که جاذب HCNT یک هیبرید بین نانولوله‌های کربنی



شکل ۲: مشخصات TEM جاذب SWCNT



شکل ۳: مشخصات TEM جاذب MWCNT



نمودار ۱: مشخصات XRD جاذب HCNT

MWCNT و سیلیس است که به عنوان پایه نانولوله‌های کربنی به کار رفته است.

عملکرد جاذب‌ها

جدول ۱ درصد حذف اتیل بنزن و زایلن توسط MWCNT، SWCNT و HCNT برای حالتی که غلظت اولیه اتیل بنزن و زایلن ۱۰ mg/l، غلظت جاذب ۱ g/l، زمان تماس ۱۰ دقیقه و شدت همزدن ۲۴۰ دور در دقیقه است را نشان می‌دهد.

نمودار ۲ میزان حذف اتیل بنزن و زایلن توسط HCNT، SWCNT و MWCNT را با هم مقایسه می‌نماید.

نمودار ۳ ظرفیت جذب اتیل بنزن و زایلن در HCNT، SWCNT و MWCNT با غلظت اولیه ۱۰ mg/l، زمان تماس ۱۰ دقیقه و میزان همزدن ۲۴۰ دور در دقیقه را نشان می‌دهد.

جدول ۲ مقدار ظرفیت جذب (q_e) برای اتیل بنزن و زایلن توسط جاذب‌های مختلف حاصل از این مطالعه را با سایر مطالعات مقایسه نموده است.

بازیابی نانولوله‌های کربنی

جدول ۳ درصد حذف اتیل بنزن و زایلن توسط نانولوله‌های کربنی بازیابی شده در اولین بازیابی (SWCNTrec1، MWCNTrec1 و HCNTrec1) و دومین بازیابی (SWCNTrec2، MWCNTrec2 و HCNTrec2) را نشان می‌دهد. نانولوله‌های بازیابی شده برای حذف اتیل بنزن و زایلن با غلظت اولیه ۱۰ mg/l، غلظت نانولوله‌های کربنی ۱ g/l، زمان تماس ۱۰ دقیقه و شدت همزدن ۲۴۰ دور در دقیقه مورد استفاده قرار گرفتند.

نمودار ۴ و ۵ نیز بازدهی حذف اتیل بنزن و زایلن توسط نانولوله‌های کربنی بازیابی شده مرحله اول و دوم را با نانولوله‌های کربنی اولیه مقایسه می‌کند.

بحث

بر اساس آنالیزهای انجام شده توسط نرم‌افزار DOE میزان حذف اتیل بنزن توسط MWCNT، SWCNT و HCNT دارای اختلاف معنی‌داری (Prob>|t| کوچکتر از ۰/۰۵) است. مقایسه میزان حذف زایلن توسط نانولوله‌های کربنی نشان می‌دهد که از نظر آماری اختلاف معنی‌داری بین نانولوله‌های کربنی MWCNT و HCNT در حذف زایلن وجود دارد (Prob>|t| کوچکتر از ۰/۰۵)؛ به طوری که SWCNT دارای راندمان بیشتری در حذف اتیل بنزن و زایلن است.

همان‌طور که در نمودار ۲ مشهود است، SWCNT بیش از HCNT و MWCNT می‌تواند اتیل بنزن و زایلن را از محلول آبی حذف کند.

نمودار ۳ نشان می‌دهد که MWCNT، SWCNT و HCNT زایلن را بیشتر از اتیل بنزن جذب می‌کنند. این حالت ناشی از کمتر بودن میزان انحلال زایلن (۵۳۰ mg/l) نسبت به اتیل بنزن (۱۹۷۰ mg/l)، بیشتر بودن وزن مولکولی زایلن (۹۲ g) نسبت به اتیل بنزن (۷۸ g) (5, 7) و نقطه جوش بالاتر زایلن (۱۱۰/۷^{o}C) نسبت به نقطه جوش اتیل بنزن (۸۰/۱^{o}C) می‌باشد (۱۱).

Lu و همکاران دریافتند که در غلظت اولیه ۶۰ mg/l و ۲۰۰ mg/l از اتیل بنزن و زایلن مقدار زایلن جذب شده در واحد جرم جاذب بیشتر از مقدار اتیل بنزن جذب شده است (۵). همچنین Aivalioti و همکاران نشان دادند که ظرفیت جذب جاذب‌های دیاتومه‌ای برای حذف زایلن بیشتر از اتیل بنزن است (۷).

Daifullah و Girgis دریافتند که میزان جذب زایلن در واحد جرم جاذب بیشتر از اتیل بنزن می‌باشد (۹).

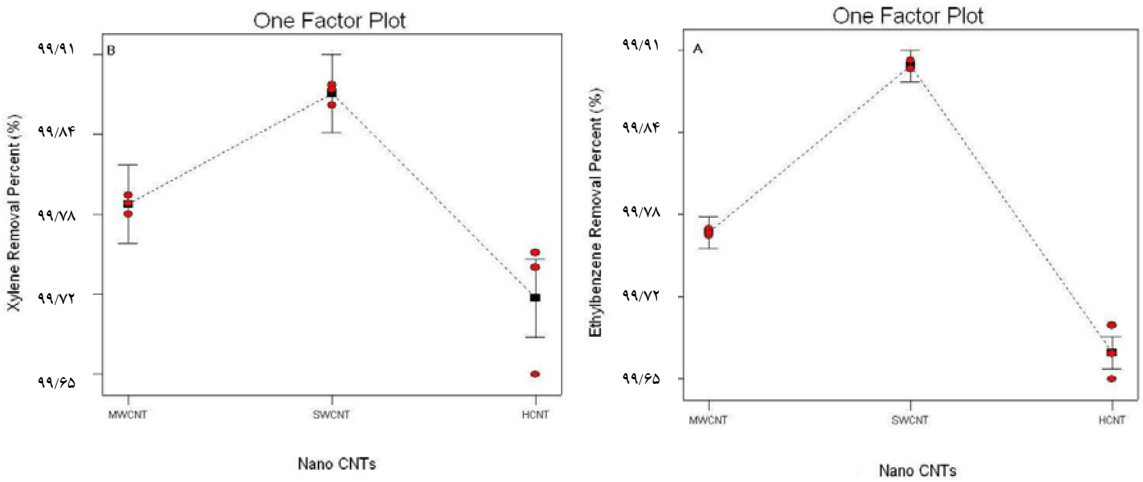
Su و همکاران نشان دادند که ظرفیت جذب اتیل بنزن و زایلن توسط نانولوله‌های اصلاح شده با هیپوکلریت سدیم در غلظت اولیه ۲۰۰ mg/l، زمان تماس ۲۴۰ دقیقه و غلظت جاذب ۶۰۰ mg/l برابر ۲۱۲ و ۲۲۵ میلی‌گرم در هر گرم جاذب می‌باشد. ظرفیت جذب زایلن نیز بیشتر از اتیل بنزن به دست آمد (۱۰).

همچنین در این تحقیق مشخص شد که ظرفیت جذب (q_e) اتیل بنزن و زایلن توسط SWCNT بیشتر از MWCNT و HCNT است؛ به طوری که در غلظت اولیه

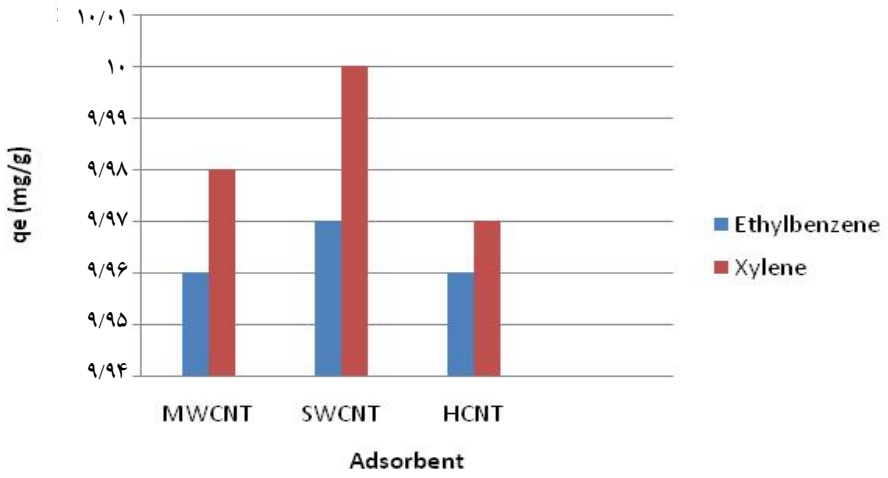
جدول ۱: حذف اتیل بنزن و زایلن توسط MWCNT، SWCNT و HCNT برای غلظت اولیه ۱۰ mg/l و زمان تماس ۱۰ دقیقه

جاذب	اتیل بنزن			زایلن		
	غلظت اولیه (C_0) (mg/l)	غلظت ثانویه (C_t) (mg/l)	درصد حذف (٪)	غلظت اولیه (C_0) (mg/l)	غلظت ثانویه (C_t) (mg/l)	درصد حذف (٪)
MWCNT	۱۰ ± ۰/۰۱	۰/۰۴ ± ۰/۰۰۰۲	۹۹/۶	۱۰ ± ۰/۰۱	۰/۰۲ ± ۰/۰۰۱	۹۹/۸
SWCNT	۱۰ ± ۰/۰۱	۰/۰۲ ± ۰/۰۰۰۳	۹۹/۸	۱۰ ± ۰/۰۲	۰/۰۱ ± ۰/۰۰۱	۹۹/۹
HCNT	۱۰ ± ۰/۰۲	۰/۰۴ ± ۰/۰۰۲	۹۹/۶	۱۰ ± ۰/۰۲	۰/۰۳ ± ۰/۰۰۵	۹۹/۷

SWCNT: Single walled carbon nano tubes; MWCNT: Multi walled carbon nano tubes; HCNT: Hybrid carbon nano tube



نمودار ۲: نمودارهای DOE برای مقایسه حذف اتیل بنزن (A) و زایلن (B) توسط MWCNT، SWCNT، HCNT با غلظت اولیه ۱۰ mg/l



نمودار ۳: ظرفیت جذب اتیل بنزن و زایلن توسط HCNT، SWCNT و MWCNT

جدول ۲: مقایسه ظرفیت جذب بنزن و زایلن توسط جاذب‌های مختلف

جاذب‌ها	ظرفیت جذب (mg/g)		شرایط مطالعه	رفرنس
	اتیل بنزن	زایلن		
MWCNT	۹/۹۶	۹/۹۸	pH = ۷، T = ۲۵، S/L = ۰/۱ / ۱۰۰، C0 = ۱۰	این مطالعه
SWCNT	۹/۹۷	۱۰	pH = ۷، T = ۲۵، S/L = ۰/۱ / ۱۰۰، C0 = ۱۰	این مطالعه
HCNT	۹/۹۶	۹/۹۷	pH = ۷، T = ۲۵، S/L = ۰/۱ / ۱۰۰، C0 = ۱۰	این مطالعه
CNT	۸۱/۱	۱۴۷/۸	pH = ۷، T = ۲۵، S/L = ۰/۶ / ۱۰۰، C0 = ۲۰۰	(۵)
کربن فعال	۶/۷۵	۷/۳۳	T = ۲۵، S/L = ۰/۱ / ۱۰۰، C0 = ۱۰	(۹)

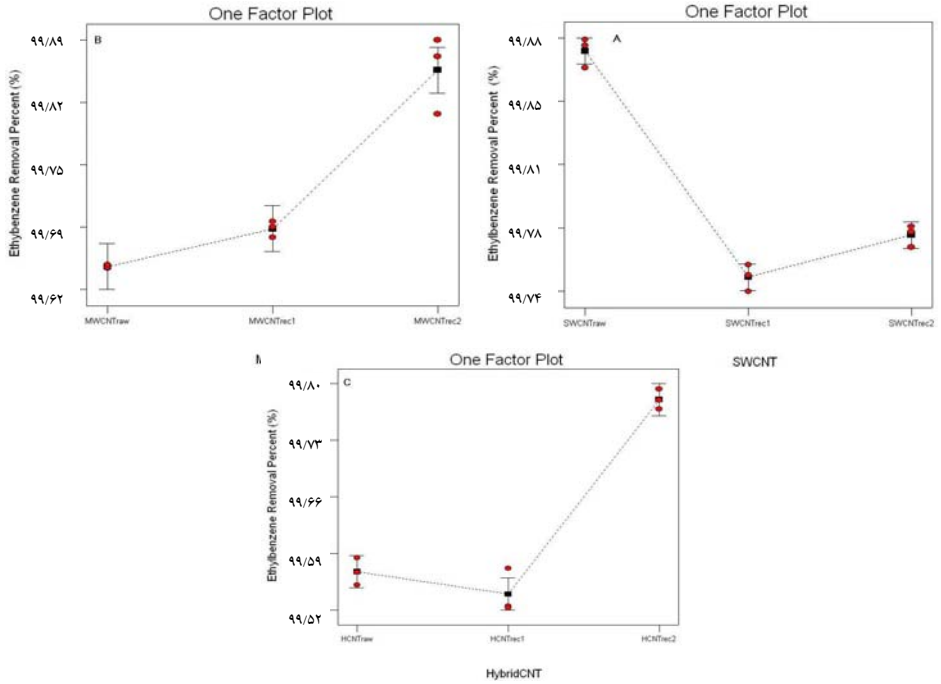
T: دما (ºC)، S/L: نسبت جاذب به مایع (g/ml) و C0: غلظت اولیه (mg/l)

SWCNT :Single walled carbon nano tubes; MWCNT: Multi walled carbon nano tubes; HCNT: Hybrid carbon nano tube

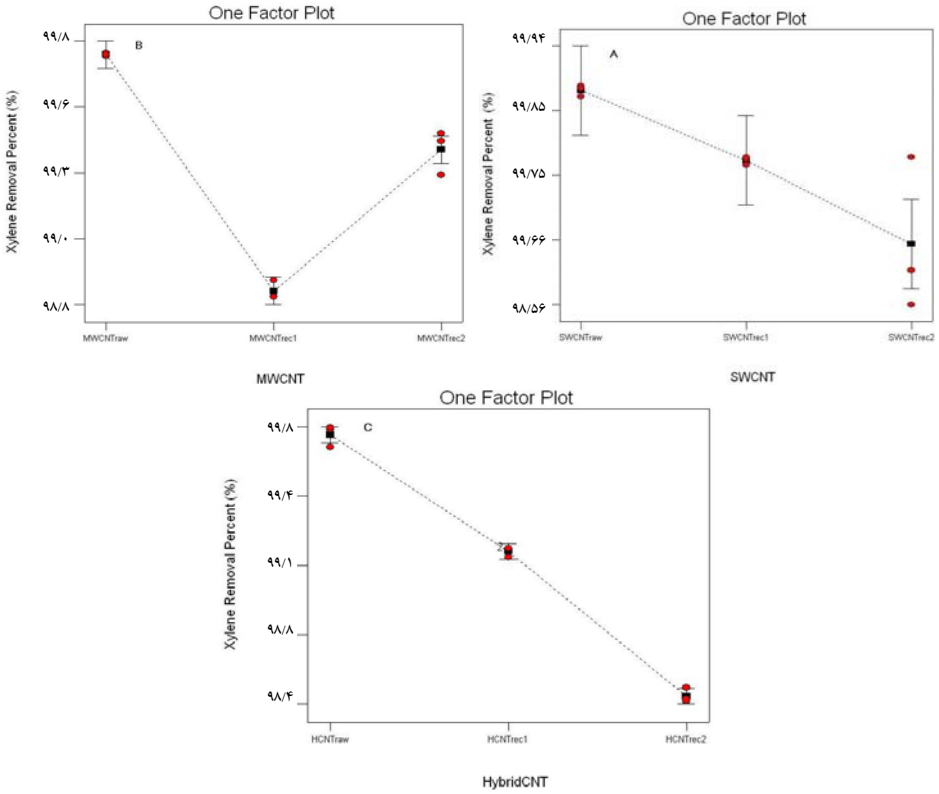
جدول ۳: حذف اتیل بنزن و زایلن توسط SWCNT، MWCNT و HCNT بازیابی شده مرحله اول و دوم

جاذب	اتیل بنزن			زایلن		
	غلظت اولیه (mg/l)	غلظت ثانویه (mg/l)	درصد حذف (٪)	غلظت اولیه (mg/l)	غلظت ثانویه (mg/l)	درصد حذف (٪)
MWCNTrec1	۱۰ ± ۰/۰۲	۰/۰۳ ± ۰/۰۰۱	۹۹/۷	۱۰ ± ۰/۰۲	۰/۱۲ ± ۰/۰۰۴	۹۸/۸
SWCNTrec1	۱۰ ± ۰/۰۲	۰/۰۲ ± ۰/۰۰۱	۹۹/۸	۱۰ ± ۰/۰۱	۰/۰۲ ± ۰/۰۰۱	۹۹/۸
HCNTrec1	۱۰ ± ۰/۰۱	۰/۰۵ ± ۰/۰۰۳	۹۹/۵	۱۰ ± ۰/۰۱	۰/۰۸ ± ۰/۰۰۲	۹۹/۲
MWCNTrec2	۱۰ ± ۰/۰۲	۰/۰۱ ± ۰/۰۰۴	۹۹/۹	۱۰ ± ۰/۰۰۷	۰/۰۶ ± ۰/۰۰۹	۹۹/۴
SWCNTrec2	۱۰ ± ۰/۰۱	۰/۰۱ ± ۰/۰۰۱	۹۹/۹	۱۰ ± ۰/۰۲	۰/۰۳ ± ۰/۰۱	۹۹/۷
HCNTrec2	۱۰ ± ۰/۰۱	۰/۰۲ ± ۰/۰۰۱	۹۹/۸	۱۰ ± ۰/۰۱	۰/۱۵ ± ۰/۰۰۴	۹۸/۵

SWCNT :Single walled carbon nano tubes; MWCNT: Multi walled carbon nano tubes; HCNT: Hybrid carbon nano tube



نمودار ۴: نمودارهای DOE برای مقایسه نانولوله‌های کربنی اولیه و بازیابی شده در حذف اتیل بنزن: (A) نانولوله‌های کربنی تک دیواره، (B) نانولوله‌های کربنی چند دیواره، (C) نانولوله‌های کربنی هیبرید



نمودار ۵: **نمودارهای DOE برای مقایسه نانولوله‌های کربنی اولیه و بازیابی شده در حذف زایلن: (A) نانولوله‌های کربنی تک دیواره، (B) نانولوله‌های کربنی چند دیواره، (C) نانولوله‌های کربنی هیبرید**

mg/l ۱۰، نانولوله کربنی تک دیواره بیشترین ظرفیت جذب را برای زایلن (mg/g ۱۰) و برای اتیل بنزن (mg/g ۹/۹۷) نشان می‌دهد. مقایسه ظرفیت جذب (q_e) نانولوله‌های کربنی نشان می‌دهد که دارای درجه‌بندی به صورت SWCNT > MWCNT > HCNT می‌باشند. این مسأله ناشی از وجود گروه‌های ذاتی شیمیایی بر روی این جاذب‌ها و مشخصات ساختاری آن‌ها در جذب ترکیبات آروماتیک مانند اتیل بنزن و زایلن است. این مسأله نشان می‌دهد که جذب اتیل بنزن و زایلن توسط نانولوله‌های کربنی به ماهیت شیمیایی سطح جاذب و مشخصات خلل و فروجی آن بستگی دارد. چنین نتایج مشابهی نیز توسط سایر محققین در مقالات مختلف ارایه شده است (۹). خیلی مهم است که مکانیسم جذب اتیل بنزن و زایلن توسط نانولوله‌های کربنی بررسی شود. با توجه به این که تغییر قابل توجهی در میزان pH محلول در طول فرایند جذب صورت نگرفت، می‌توان گفت که مکانیسم جذب این ترکیبات توسط نانولوله‌های کربنی از حالت دهنده الکترون- گیرنده الکترون تبعیت می‌کند که مستلزم وجود گروه‌های کربوکسیلیک و اتم اکسیژن بر روی سطح نانولوله‌های کربنی به عنوان دهنده الکترون و حلقه آروماتیک در اتیل بنزن و زایلن به عنوان گیرنده الکترون می‌باشد (۵). چنین نتایجی از مطالعات دیگران بر روی نانولوله‌های کربنی چند دیواره (MWCNT) نیز به دست آمده است (۱۰). به علاوه واکنش‌های الکترواستاتیک بین مولکول‌های اتیل بنزن و زایلن و سطح SWCNT را می‌توان به عنوان عامل بالا بودن جذب این ترکیبات توسط SWCNT توصیف نمود. با توجه به این که

www.mui.ac.ir

مولکول‌های اتیل بنزن و زایلن از نظر بار، دارای شارژ یون مثبت هستند (۵)، بنابراین جذب این مولکول‌ها توسط یک سطح دارای بار منفی مانند SWCNT به طور قابل توجهی انجام می‌شود. این نتایج نشان دهنده جذب بیشتر اتیل بنزن و زایلن توسط نانولوله‌های کربنی تک دیواره است.

در این مطالعه مشخص شد که SWCNT بیشتر از سایر جاذب‌های مورد استفاده در شرایط یکسان قادر به جذب اتیل بنزن و زایلن است. بنابراین می‌توان از این جاذب در حذف اتیل بنزن و زایلن از آب و یا فاضلاب آلوده شده استفاده کرد.

یکی از فاکتورهای بسیار مهم در مورد جاذب‌های استفاده شده برای حذف آلاینده‌ها از آب و فاضلاب قابلیت بازیافت آن‌ها است. جاذب‌های نانو علاوه بر این‌که دارای قدرت جذب بالایی هستند، بایستی خاصیت واجذبی خوبی نیز داشته باشند، تا بتوان آن‌ها را به راحتی بازیابی نمود و هزینه‌های بالای آن‌ها را به این شیوه در حد قابل قبولی کاهش داد. این جاذب‌ها در حالت عادی به علت هزینه‌های بالایی که دارند، نمی‌توانند به صورت محیطی مورد استفاده قرار گیرند، بنابراین مطالعه بازیابی این جاذب‌ها که در حذف اتیل بنزن و زایلن مورد استفاده قرار گرفته‌اند، برای کاهش هزینه ضروری است. به همین منظور بخشی از این مطالعه به بازیابی SWCNT، MWCNT و HCNT مورد استفاده در حذف اتیل بنزن و زایلن اختصاص داده شد.

جدول ۳ و نمودارهای ۴ و ۵ نشان می‌دهند که نانولوله‌های کربنی مورد استفاده در حذف اتیل بنزن و زایلن را می‌توان به راحتی بازیابی نمود و مجدداً در حذف این آلاینده‌ها از آب و فاضلاب مورد استفاده قرار داد. به علاوه بازیابی این جاذب‌ها با استفاده از حرارت می‌تواند بازدهی حذف اتیل بنزن از آب و فاضلاب را افزایش دهد؛ به طوری که جاذب‌های بازیابی شده بهتر از حالت اولیه آن‌ها عمل‌کند. که این مسأله ممکن ناشی از حذف کاتالیست‌های فلزی باشد که در هنگام فرایندهای شیمیایی ساخت این نانولوله‌ها در داخل جاذب‌ها باقی مانده‌اند که حذف آن‌ها توسط گرما باعث بهبود عملکرد آن‌ها می‌شود. همچنین در اثر گرما دادن به این جاذب‌ها ساختار و ماهیت سطحی کربن به گونه‌ای تغییر می‌کند که ساختار گرافیتی آن افزایش و گروه‌های عملکردی سطحی و شارژ منفی آن‌ها کاهش می‌یابد (۱۲). این مسأله باعث افزایش جذب اتیل بنزن توسط نانولوله‌های کربنی می‌شود.

نتایج حاصل از این تحقیق نشان می‌دهد که اتیل بنزن و زایلن جذب شده توسط SWCNT به راحتی توسط گرما قابل واجذبی است که این مسأله نشان می‌دهد SWCNT می‌تواند پی در پی در تصفیه آب و فاضلاب مورد استفاده قرار گیرد؛ به طوری که بازیابی این جاذب‌ها یک فاکتور کلیدی در کاربرد این نانو جاذب‌های گران قیمت در شرایط محیطی است. با توجه به نتایج حاصله از این تحقیق می‌توان انتظار داشت که هزینه واحد نانولوله‌های کربنی می‌تواند با بازیابی آن‌ها در آینده کاهش یابد.

هر چند اکثر جاذب‌ها مانند کربن بلاک، زغال و غیره در حالت جامد عمدتاً از یک عنصر مشابه تشکیل شده‌اند، ولی اختلاف رفتار واجذبی آلاینده‌ها از آن‌ها به ساختار ژئومتریک آن‌ها وابسته است. مواد کربنی دارای خلل و فرج زیادی هستند که باعث ایجاد سطح زیاد بر روی این جاذب‌ها می‌شود؛ به طوری که نانولوله‌های کربنی که به صورت لوله‌هایی در اندازه و مقیاس نانو می‌باشند، نیز دارای این خاصیت هستند. نانولوله‌های کربنی به راحتی به یکدیگر می‌چسبند و در اثر نیروی جاذبه واندروالس قوی که بین آن‌ها به وجود می‌آید، تبدیل به یک ساختار یکسان می‌شوند. این ساختار یک‌پارچه به جای نانولوله‌های مجزا عمل جذب در محلول‌های آبی را انجام می‌دهد. چهار نوع از این ساختار یک‌پارچه ممکن است، ایجاد شود که سایت‌های جذب را به وجود می‌آورد. این چهار گروه عبارتند از: ۱- لوله‌های داخلی، ۲- کانال‌های درون شبکه‌ای بین نانولوله‌ها، ۳- سایت‌های ناشی از شیارهای بیرونی و ۴- سطوح بیرونی نانولوله‌های مجزا. لوله‌های داخلی نانولوله‌ها تنها از انتهای باز آن‌ها قابل دسترسی هستند، کانال‌های درون شبکه‌ای در لوله‌های با قطر بالا ایجاد می‌شوند؛ در حالی که شیارها و سطح خارجی نانولوله‌ها عامل اصلی جذب آلاینده‌ها هستند. بنابراین

www.mui.ac.ir

می‌توان نتیجه‌گیری کرد که بیشتر اتیل بنزن و زایلن حذف شده بر روی سایت‌های موجود در سطح خارجی نانولوله‌های کربنی جذب شده‌اند. به علاوه، با توجه به این که کل اتیل بنزن و زایلن جذب شده بر روی نانولوله‌های کربنی در اثر حرارت آزاد می‌شوند، می‌توان گفت که هیچ گونه کانال‌های بین شبکه‌ای بین نانولوله‌های کربنی ایجاد نشده است (۱۳).

در بازیابی نانولوله‌های کربنی مقدار کاهش وزن بسیار ناچیز و در حد صرف نظر کردن بود. هر چند که همین کاهش وزن جزیی می‌تواند ناشی از تبخیر آبی باشد، که در جاذب‌های کربنی خام وجود داشته، یا حذف گروه‌های کربوکسیلیک یا هیدروکسیل موجود در دیواره نانولوله‌های کربنی باشد (۵).

در مطالعه حذف اتیل بنزن و زایلن از منابع آبی با استفاده از نانولوله‌های کربنی مشخص شد که SWCNT دارای ظرفیت بالاتری نسبت به MWCNT و HCNT (SWCNT > MWCNT > HCNT) می‌باشد. ظرفیت جذب زایلن توسط MWCNT، SWCNT و HCNT بیشتر از اتیل بنزن است.

بعد از بازیابی نانولوله‌های کربنی استفاده شده در حذف اتیل بنزن و زایلن در دو سیکل متوالی، مشخص شد که نانولوله‌های کربنی SWCNT، MWCNT و HCNT را می‌توان در چندین مرحله در تصفیه آب و فاضلاب مورد استفاده قرار داد و آن‌ها را احیاء نمود. به علاوه بازیابی این نانولوله‌ها توسط گرما می‌تواند عملکرد آن‌ها را نسبت به حالت اولیه برای حذف اتیل بنزن بهبود بخشد. که این مسأله می‌تواند ناشی از حذف فلزات احتمالی موجود در دیواره نانولوله‌ها و تغییر در ساختار و ماهیت سطحی آن‌ها باشد؛ به طوری که دما باعث افزایش ساختار گرافیتی و کاهش گروه‌های عملکردی سطحی و کاهش بار منفی سطوح نانولوله‌های کربنی می‌شود.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله بر خود لازم می‌دانند که از گروه مهندسی بهداشت محیط و مرکز تحقیقات محیط زیست دانشکده بهداشت به خاطر همکاری در انجام پروژه تحقیقاتی مذکور تشکر نمایند. همچنین از دانشگاه علوم پزشکی اصفهان به خاطر تأمین هزینه‌های مالی و پژوهشکده صنعت نفت به علت همکاری و ساخت نانولوله‌های کربنی بر اساس نیاز محققین تشکر می‌شود.

References

1. Bielefeldt AR, Stensel HD. Evaluation of biodegradationkinetictestingmethods and longtermvariability in biokinetics for BTEXmetabolism. Water Research 1999; 33(3): 733-40.
2. Shim H, Shin EB, Yang ST. Acontinuousfibrous-bedbioreactor for BTEXbiodegradation by aco-culture of Pseudomonasputida and Pseudomonasfluorescens. Advances in Environmental Research 2002; 7(1): 203-16.
3. Mathur AK, Majumder CB, Chatterjee S. Combined removal of BTEX in air stream by using mixture of sugar cane bagasse, compost and GAC as biofilter media. J Hazard Mater 2007; 148(1-2): 64-74.
4. Mello JMMD, Brandao HDL, Souza AAUD, Silva AD, de Souza SMD. Biodegradation of BTEX compounds in a biofilm reactor—Modeling and simulation. Journal of Petroleum Science and Engineering 2010; 70(1-2): 131-9.
5. Lu C, Su F, Hu S. Surfacemodification of carbonnanotubes for enhancingBTEXadsorption from aqueoussolutions. Applied Surface Science 2008; 254(21): 7035-41.
6. Lin SH, Huang CY. Adsorption of BTEX from aqueous solution by macroreticular resins. J Hazard Mater 1999; 70(1-2): 21-37.
7. Aivalioti M, Vamvasakis I, Gidarakos E. BTEX and MTBE adsorption onto raw and thermally modified diatomite. J Hazard Mater 2010; 178(1-3): 136-43.
8. Carmody O, Frost R, Xi Y, Kokot S. Adsorption of hydrocarbons on organo-clays-implications for oil spill remediation. J Colloid Interface Sci 2007; 305(1): 17-24.
9. Daifullah AAM, Daifullah BS. Impact of surfacecharacteristics of activatedcarbon on adsorption of BTEX. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2003; 214(1-3): 181-93.

10. Su F, Lu C, Hu S. Adsorption of benzene, toluene, ethylbenzene and p-xylene by NaOCl-oxidizedcarbonnanotubes. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2010; 353(1): 83-91.
11. Gomes HT, Gomes PV, Serp PH, Kalck PH, Figueiredo JL, Faria JL. Carbonnanotubes and xerogels as supports of well-dispersedPtcatalysts for environmentalapplications. Applied Catalysis B: Environmental 2004; 54(3): 175-82.
12. Lu C, Su F. Adsorption of naturalorganicmatter by carbonnanotubes. Separation and Purification Technology 2007; 58(1): 113-21.
13. Wibowo N, Setyadhi L, Wibowo D, Setiawan J, Ismadji S. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: influence of surface chemistry on adsorption. J Hazard Mater 2007; 146(1-2): 237-42.

Using Carbon Nanotubes to Remove Benzene and Toluene from Aqueous Solutions

Bijan Bina[1], Mohamad Mehdi Amin[2], Alimorad Rashidi[3], Hamidreza Pourzamani[4]

Abstract

Background: The removal of ethylbenzene and xylene at a concentration of 10 mg/l from aqueous solutions by single- and multi-walled carbon nanotubes (SWCNT and MWCNT, respectively) and hybrid carbon nanotubes (HCNT) was evaluated at a nanomaterials dose of 1 g/l, a contact time of 10 minutes, and a pH 7.

Methods: Synthetic samples were analyzed by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). In order to analyze the data, design of experiment (DOE) was applied.

Findings: The equilibrium amounts (qe) (mg/g) using SWCNT (ethylbenzene: 9.97 mg/g and xylene: 10 mg/g) were higher than using MWCNT and HCNT. Xylene was adsorbed more than ethylbenzene due to its better water solubility and lower molecular weight.

Conclusion: It is concluded that recycling by heating at 105 ± 2ºC, used for the first time in this study, cause better adsorption performance for carbon nanotubes. In addition, the SWCNTs can effectively adsorb ethylbenzene and xylene from water and can thus be used as efficient adsorbents to purify waters and wastewaters polluted by petrochemicals.

Key words: Ethylbenzene, Xylene, Carbon Nanotube, Water Pollution

1- Professor, Environment Research Center, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran
2- Associate Professor, Environment Research Center, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran
3- Assistant Professor, Gas Division, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran
4- PhD Candidate, Student Research Committee, Environment Research Center, Department of Environmental Health, School of Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran (Corresponding Author),
Email: pourzamani@hlth.mui.ac.ir