

بررسی کارایی نانولوله‌های کربنی چند جداره اصلاح شده با هیپوکلریت کلسیم در حذف بنزن از محلول‌های آبی

محمد حسن احرار پوش^۱، حمیدرضا پورزمانی^۲، مریم پزشکی نجف‌آبادی^۳

مقاله پژوهشی

چکیده

مقدمه: بنزن یک ترکیب فرار و تک حلقه‌ای آروماتیک است و در محصولات نفتی وجود دارد که مهم‌ترین نگرانی در مورد آن خاصیت سرطان‌زایی بنزن می‌باشد. هدف از این مطالعه، بررسی قابلیت حذف بنزن با استفاده از نانولوله‌های کربنی چند دیواره و نوع اصلاح شده آن با هیپوکلریت کلسیم و هیپوکلریت سدیم از محلول‌های آبی بود.

روش‌ها: در مطالعه حاضر غلظت بنزن ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت نانولوله‌های کربنی ۰/۵ گرم بر لیتر و زمان تماس ۱ ساعت و ۲ ساعت و pH خنثی برای انجام آزمایش در نظر گرفته شد. نمونه‌های مورد نیاز به صورت شبیه‌سازی شده در آزمایشگاه ساخته شد و توسط دستگاه گاز کروماتوگرافی جرمی آنالیز گردید.

یافته‌ها: ظرفیت جذب (qe) و راندمان حذف (R) برای بنزن توسط نانولوله‌های کربنی چند دیواره اصلاح شده با هیپوکلریت کلسیم (mg/g) $q_e = 188/6$ و $R = 94/3$ درصد بیشتر از نانولوله‌های کربنی چند دیواره اصلاح شده با هیپوکلریت سدیم (mg/g) $q_e = 187/7$ و $R = 93/9$ درصد و نانولوله‌های کربنی چند دیواره اصلاح نشده (mg/g) $q_e = 182/6$ و $R = 91/3$ درصد می‌باشد.

نتیجه‌گیری: نانولوله‌های کربنی اصلاح شده با هیپوکلریت کلسیم می‌تواند به طور مؤثری بنزن را از آب جذب نماید و دارای پتانسیل خوبی برای تصفیه آب و فاضلاب‌های آلوده به مواد نفتی است.

واژه‌های کلیدی: نانولوله‌های کربنی اصلاح شده، بنزن، محلول‌های آبی، هیپوکلریت کلسیم

ارجاع: احرار پوش محمد حسن، پورزمانی حمیدرضا، پزشکی نجف‌آبادی مریم. بررسی کارایی نانولوله‌های کربنی چند جداره اصلاح شده با هیپوکلریت کلسیم در حذف بنزن از محلول‌های آبی. مجله تحقیقات نظام سلامت ۱۳۹۱؛ ۸ (۶): ۱۰۶۷-۱۰۵۸.

پذیرش مقاله: ۱۳۹۱/۹/۶

دریافت مقاله: ۱۳۹۰/۱۱/۲۲

مقدمه

اشتعال می‌باشد. بنزن به عنوان ماده فرعی در صنعت کک و زغال سنگ و همچنین از صنایع نفت به دست می‌آید. انتشار این گاز به عنوان آلاینده می‌تواند مسایل انسانی و اکولوژیکی را به دنبال داشته باشد (۱). استنشاق بخارهای زیاد بنزن

بنزن با فرمول C_6H_6 کوچک‌ترین و پایدارترین ترکیب آروماتیک است. مایعی بی‌رنگ و شفاف با بوی مطبوع که این بو از ویژگی‌های عمومی ترکیبات معطر است و به شدت قابل

۱- استاد، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی یزد، شعبه پردیس بین‌الملل، یزد، ایران

۲- استادیار، مرکز تحقیقات محیط زیست، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی یزد، شعبه پردیس بین‌الملل، یزد، ایران (نویسنده مسؤول)

Email: pezeshtkimaryam@gmail.com

سبب خواب‌آلودگی، سرگیجه، تهوع و سردرد می‌شود. اگر غلظت آن زیادتر یا مدت تماس بیشتر باشد، تشنج و از دست رفتن هوش و حواس پیش می‌آید و سرانجام ممکن است مرگ در اثر فلج دستگاه تنفسی به سرعت اتفاق افتد (۲).

بنزن به عنوان آلاینده‌های اولیه توسط آژانس حفاظت محیط زیست شناخته شده است. همچنین جزء سرطان‌زاهای گروه A که دارای خاصیت سرطان‌زایی قطعی هستند، طبقه‌بندی شده است. به علت این اثرات بهداشتی، مقدار مجاز بنزن، حداکثر سطح آلودگی بنزن توسط EPA (Environmental Protection Agency) در آب آشامیدنی ۰/۵ میکروگرم در لیتر اعلام شده است (۴، ۳). ترکیبات آلی فرار مانند بنزن، تولوئن، زایلن، فنل، ترکیبات آروماتیک هالوژنه و ... از مهم‌ترین محصولات نفتی هستند که در صنایع شیمیایی به طور زیادی برای تهیه حلال‌های آلی مورد استفاده قرار می‌گیرند (۵). همچنین در حین فرایندهایی که برای استخراج و پالایش نفت خام و گاز طبیعی مورد استفاده قرار می‌گیرد، مقادیر بسیار زیادی آب ایجاد می‌شود که حاوی حجم بسیار بالایی از هیدروکربن‌های نفتی است. این آب تولید شده دارای بیشترین حجم در بین آب‌های تولید شده در فرایند تولید نفت و گاز است. در هنگام حوادث و یا ایجاد مشکل در پالایشگاه‌ها نیز مقادیر زیادی از هیدروکربن‌های نفتی نیز به صورت مخلوط با آب ایجاد می‌شوند که به راحتی باعث آلودگی خاک، آب‌های سطحی و یا آب‌های زیرزمینی می‌شوند (۶). بنابراین حذف این ترکیبات از منابع آبی به خصوص آب‌های سطحی و زیرزمینی الزامی است. نانولوله‌های کربنی (Carbon nano tubes یا 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 دی‌اکسین‌ها و ترکیبات آلی فرار از فاز گازی و همچنین حذف ترکیباتی مانند ۱ و ۲- دی‌کلرو بنزن، تری‌هالومتان‌ها، رنگ‌های فعال، زایلن، اسید فلویک و مواد آلی طبیعی از محلول‌های آبی استفاده شده است (۷).

حذف بنزن از منابع آب زیرزمینی توسط فرایندهای

گوناگون به طور گسترده‌ای مورد بررسی قرار گرفته است که به طور عمده شامل احیای بیولوژیکی، تبخیر، اکسیداسیون و جذب بوده است (۸). 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 بنزن توسط نانولوله‌های کربنی به طور عمده ناشی از واکنش بینایی گیرندگی الکترون و دهنده‌گی الکترون بین حلقه آروماتیک بنزن و گروه‌های کربوکسیلیک سطحی موجود بر روی نانولوله‌های کربنی می‌باشد (۷). بر اساس تحقیق انجام شده توسط Lu و همکاران، با مقایسه خاصیت جذب بین نانولوله‌های کربنی ساده و نانولوله‌های کربنی اصلاح شده به وسیله HCl ، H_2SO_4 ، HNO_3 و NaOCl به این نتیجه رسیدند که استفاده از نانولوله‌های کربنی اصلاح شده با هیپوکلریت سدیم (NaOCl) [Multi walled carbon] یا nano tubes surface is modified with NaOCl [MWCNT(NaOCl)] بهترین گزینه در بین موارد آزمایش شده برای حذف بنزن می‌باشد (۶).

این آزمایش نشان داد که اصلاح کردن نانولوله‌های کربنی با کمک اسید باعث افزایش سطح شده که در نتیجه باعث افزایش جذب برای بنزن می‌شود و با کمک این روش می‌توان نتایج بهتری حاصل کرد و در این مقاله استفاده از نانولوله‌های کربنی اصلاح شده با هیپوکلریت سدیم $\text{CNT}(\text{NaOCl})$ بهترین راندمان را نشان داد (۶). تحقیق انجام شده توسط Su و همکاران نشان داد، خواص فیزیکوشیمیایی MWCNT مانند خلوص، ماهیت ساختاری و سطحی بعد از فرایندهای اکسیداسیون به طور قابل توجهی بهبود خواهد یافت و ظرفیت جذب بنزن توسط MWCNT را بهبود می‌بخشد (۹). با توجه به این که کلر عامل فعال‌سازی و اصلاح‌سازی نانولوله‌های کربنی چند دیواره در مطالعات قبلی بوده است و باعث افزایش جذب در مطالعه Lu و همکاران گردید، انتظار می‌رود هیپوکلریت کلسیم که دارای درصد کلر بالاتری است عملکرد بهتری در اصلاح نانولوله‌های کربنی داشته باشد. بنابراین در این مطالعه اثر هیپوکلریت سدیم و

در حمام اولتراسونیک قرار گرفت و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و سرعت ۲۵۰ دور در دقیقه به هم زده شد. دوباره 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 به طور کامل آب‌بند شده و نگهداری گردید.

شرایط آزمایش

برای انجام آزمایش‌ها از یک بطری شیشه‌ای ۲۵۰ میلی‌لیتری استفاده گردید که به مقدار ۰/۵ گرم در لیتر جاذب در آن ریخته شد و ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول بنزن ساخته شده به آن اضافه گردید. با توجه به مطالعات قبلی و اندازه‌گیری‌های محیطی، به طور عمده غلظت ترکیبات بنزن در منابع آبی و فاضلاب‌های آلوده بین ۱۰ تا ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر است. بنابراین غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر انتخاب گردید. بطری شیشه‌ای به طور کامل آب‌بندی شد و بر روی همزن (۶۲۵ Orbital shaker, Model OS) قرار گرفت و به مدت ۱ ساعت و ۲ ساعت، در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و با شدت ۲۵۰ دور در دقیقه به هم زده شد. همه آزمایش‌ها 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 بنزن 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. در مجموع برای مرحله جذب ۲۴ نمونه توسط دستگاه GC/MS آنالیز گردید. pH محلول قبل و بعد از تماس با نانولوله‌های کربنی به صورت pH_{in} و pH_{fin} نیز ثبت گردید.

مقدار بنزن جذب شده بر روی نانولوله‌های کربنی به صورت مقدار تعادلی (q_e) بر حسب میلی‌گرم بر گرم و جهت بازدهی حذف این ترکیبات به ترتیب از روابط ۱ و ۲ استفاده شد.

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

رابطه ۱

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

رابطه ۲

هیپوکلریت کلسیم در اصلاح نانولوله‌های کربنی بررسی گردید. مطالعه مذکور راندمان حذف بنزن توسط نانولوله‌های کربنی چند دیواره و نانولوله‌های کربنی چند دیواره اصلاح شده با هیپوکلریت کلسیم MWCNT(CaOCl)_۲ و هیپوکلریت سدیم را مورد بررسی قرار داد. سهم این مطالعه در بین مطالعات انجام شده قبلی، کاربرد نانولوله‌های کربنی اصلاح شده با هیپوکلریت کلسیم است که در هیچ مقاله‌ای یافت نگردید.

روش‌ها

مواد

مطالعه حاضر یک تحقیق توصیفی بود که به صورت مقطعی انجام گردید. مواد شیمیایی مورد نیاز برای ساخت محلول آبی و اصلاح نانولوله‌های کربنی چند دیواره از شرکت Merck با خلوص بالا (۹۹/۷ درصد) خریداری گردید. به منظور تهیه نانولوله‌های کربنی اصلاح شده، از هیپوکلریت سدیم و هیپوکلریت کلسیم استفاده شد. برای تهیه هیپوکلریت سدیم با توجه به مطالعات قبلی انجام شده از غلظت ۳۰ درصد استفاده گردید. هیپوکلریت سدیم ۳۰ درصد با نانولوله‌های کربنی چند دیواره به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد جوشانده و سپس در دمای اتاق سرد شد. برای تهیه هیپوکلریت کلسیم ۳۰ درصد نیز از همین روش استفاده گردید، ولی به دلیل آن‌که هیپوکلریت کلسیم به صورت جامد است، ابتدا با آب دیونیزه بر روی همزن قرار داده شد تا در آب حل شود و تبدیل به محلول هیپوکلریت کلسیم ۳۰ درصد شده و سپس بقیه مراحل که برای تهیه نانولوله‌های کربنی چند دیواره اصلاح شده با هیپوکلریت سدیم انجام شد، تکرار گردید. با توجه به این‌که نانولوله‌های کربنی اصلاح شده با هیپوکلریت کلسیم جاذب سریع رطوبت است باید آن را پس از جوشاندن در دسیکاتور نگهداری کرد تا خشک شود. نمونه بنزن مورد نیاز در آزمایشگاه با استفاده از بنزن و آب دیونیزه به صورت سنتتیک تهیه شد. برای ساخت محلول آبی، مقدار ۱۰۰ میلی‌گرم بنزن به یک لیتر آب دیونیزه اضافه شد. برای حل کردن این ترکیبات در آب، ابتدا ۶۰ دقیقه محلول مذکور

۱۰ میلی لیتری بود. هیچ گونه نمکی به نمونه ها اضافه نگردید. pH نمونه ها توسط یک pH متر از نوع EUTECH مدل ۱۵۰۰ اندازه گیری شد.

جاذب ها

در این مطالعه از نانولوله های کربنی چند دیواره و نانولوله های کربنی چند دیواره اصلاح شده با هیپوکلریت کلسیم و نانولوله های کربنی چند دیواره اصلاح شده با هیپوکلریت سدیم استفاده شد. نانولوله های کربنی چند دیواره دارای ۹۵ درصد خلوص و قطر خارجی ۵-۲۰ نانومتر، قطر داخلی ۶-۲ نانومتر، طول ۱۰-۱ میکرومتر، دانسیته ظاهری ۰/۱۵-۰/۳۵ گرم بر سانتی متر مکعب و تعداد دیواره ها ۳-۱۵ بود.

آنالیز داده ها

برای آنالیز داده ها و مقایسه جاذب های MWCNT، MWCNT(NaOCl) و MWCNT(Ca(OCl)_۲) بنزن از نرم افزار طراحی آزمایش DOE (Design of experiment) استفاده گردید. در این مطالعه از طرح فاکتوریل کلی (General factorial plan) استفاده شد.

یافته ها

عملکرد جاذب ها

جدول ۱ درصد حذف بنزن توسط MWCNT، MWCNT(NaOCl) و MWCNT(Ca(OCl)_۲) برای حالتی که غلظت اولیه بنزن ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت جاذب ۰/۵ گرم بر لیتر، زمان تماس ۱ ساعت و ۲ ساعت و شدت هم زدن ۲۵۰ دور در دقیقه است را نشان می دهد.

نمودار ۱ میزان حذف بنزن توسط نانولوله های کربنی MWCNT، نانولوله های کربنی اصلاح شده با هیپوکلریت

که در این رابطه: C_t و C₀ به ترتیب غلظت بنزن در محلول اولیه و بعد از تماس با نانولوله های کربنی بر حسب میلی گرم بر لیتر می باشند. V حجم محلول اولیه بر حسب لیتر و m وزن جاذب اضافه شده به بطری ها بر حسب گرم است.

اندازه گیری بنزن

از یک دستگاه GC مربوط به شرکت Agilent که مجهز به MSD مدل ۵۹۷۵C و گاز کروماتوگرافی مدل ۷۸۹۰A با تزریق حالت Split/Splitless بود، برای اندازه گیری بنزن استفاده گردید. در این آزمایش از یک ستون سیلکون (5% Phenyl-95% Climethyl polysiloxane) HP-5ms (30 m × 0.25 mm I.D; 0.25 μm هلیوم (خلوص ۹۹/۹۹۵ درصد) با سرعت جریان ۱ میلی لیتر در دقیقه به عنوان گاز حامل استفاده شد. برنامه دمای ستون به صورت زیر تنظیم گردید: ۴۰ درجه سانتی گراد برای ۱۰ دقیقه، افزایش تا ۱۲۰ درجه سانتی گراد با سرعت ۱۰ درجه سانتی گراد در دقیقه و نگهداشتن دما در ۱۲۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ دقیقه. دمای محل تزریق در حد ۲۵۰ درجه سانتی گراد تنظیم گردید و ۱ میلی لیتر حجم گاز Headspace به دستگاه GC به حالت Splitless تزریق شد. برای تزریق نمونه به داخل ستون از یک نمونه بردار HS (Head space) به نام CTC PAL-Combi PAL استفاده شد که به صورت زیر برنامه ریزی گردید:

زمان گرم کردن نمونه: ۲۵ دقیقه، دمای گرم کردن: ۷۰ درجه سانتی گراد، حجم نمونه برداشت شده: ۱ میلی لیتر، دمای سرنگ تزریق: ۱۱۰ درجه سانتی گراد، زمان شستشو با گاز نیتروژن: ۲ دقیقه، زمان پر شدن سرنگ: ۰/۰۳ دقیقه، زمان تزریق: ۱ دقیقه و حجم نمونه مایع ۲ میلی لیتر در ویال های

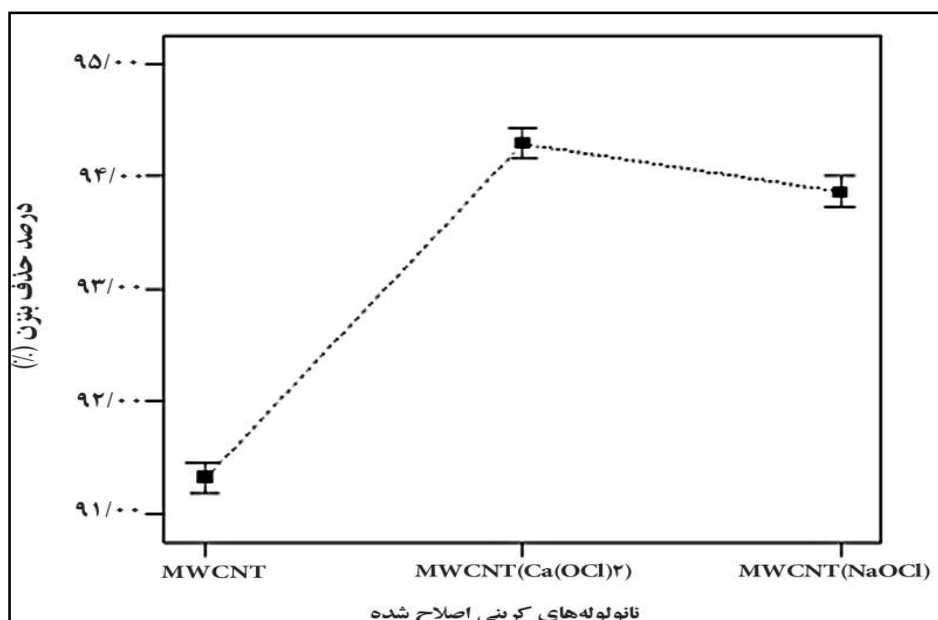
جدول ۱: درصد حذف بنزن توسط MWCNT، MWCNT(Ca(OCl)_۲) و MWCNT(NaOCl) برای زمان تماس ۱ ساعت و ۲ ساعت

جاذب	غلظت اولیه (C ₀) (میلی گرم بر لیتر)	غلظت ثانویه (C _t) (میلی گرم بر لیتر)	درصد حذف	میزان حذف بنزن در زمان تماس ۱ ساعت	میزان حذف بنزن در زمان تماس ۲ ساعت
MWCNT*	۱۰۰ ± ۰/۲	۱۳/۰۲ ± ۰/۰۰۰۲	۸۶/۹۸	۱۱/۰۲ ± ۰/۰۰۰۲	۸۸/۹۸
MWCNT(Ca(OCl) _۲)	۱۰۰ ± ۰/۲	۸/۵۶ ± ۰/۰۰۰۱	۹۱/۴۴	۹/۳۲ ± ۰/۰۰۰۱	۹۰/۶۸
MWCNT(NaOCl)	۱۰۰ ± ۰/۲	۹/۲۰ ± ۰/۰۰۰۲	۹۰/۸۰	۹/۸۱ ± ۰/۰۰۰۲	۹۰/۱۹

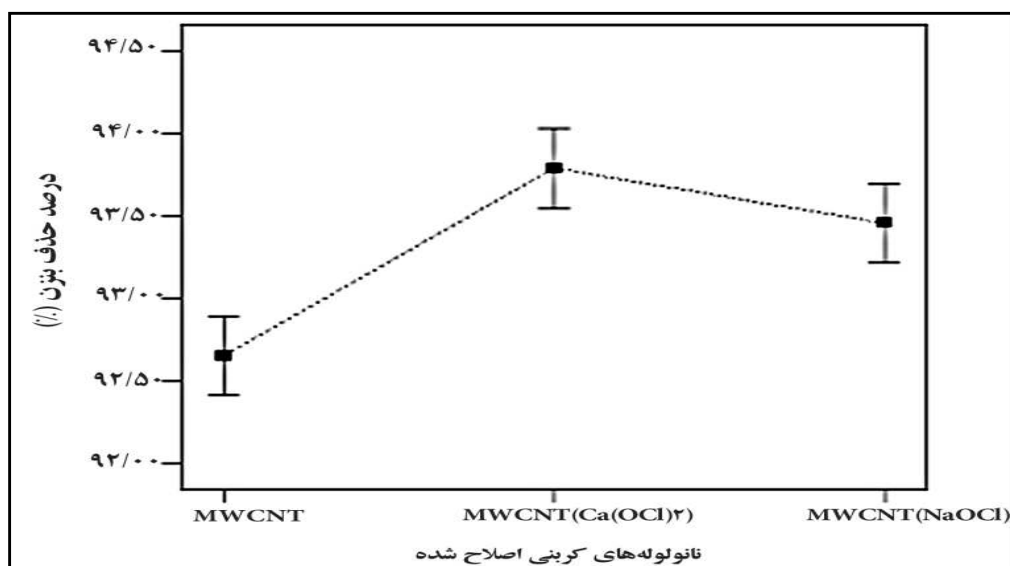
MWCNT: Multi walled carbon nano tubes

نمودار ۲ میزان حذف بنزن توسط MWCNT،
MWCNT(NaOCl) و MWCNT(Ca(OCl)₂) را در زمان
تماس ۲ ساعت با هم مقایسه می‌نماید.

کلسیم MWCNT(Ca(OCl)₂) و نانولوله‌های کربنی اصلاح
شده با هیپوکلریت سدیم MWCNT(NaOCl) را در زمان
تماس ۱ ساعت با هم مقایسه می‌نماید.



نمودار ۱: درصد حذف بنزن توسط MWCNT، MWCNT(Ca(OCl)₂) و MWCNT(NaOCl)
با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت جاذب ۰/۵ گرم بر لیتر و زمان تماس ۱ ساعت
MWCNT: Multi walled carbon nano tubes



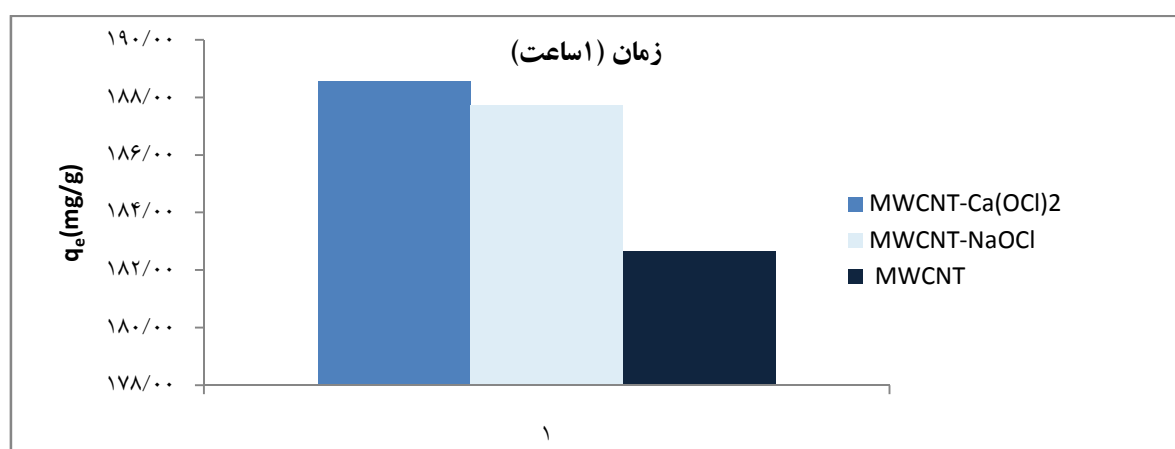
نمودار ۲: درصد حذف بنزن توسط MWCNT، MWCNT(Ca(OCl)₂) و MWCNT(NaOCl)
با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت جاذب ۰/۵ گرم بر لیتر و زمان تماس ۲ ساعت
MWCNT: Multi walled carbon nano tubes

بحث

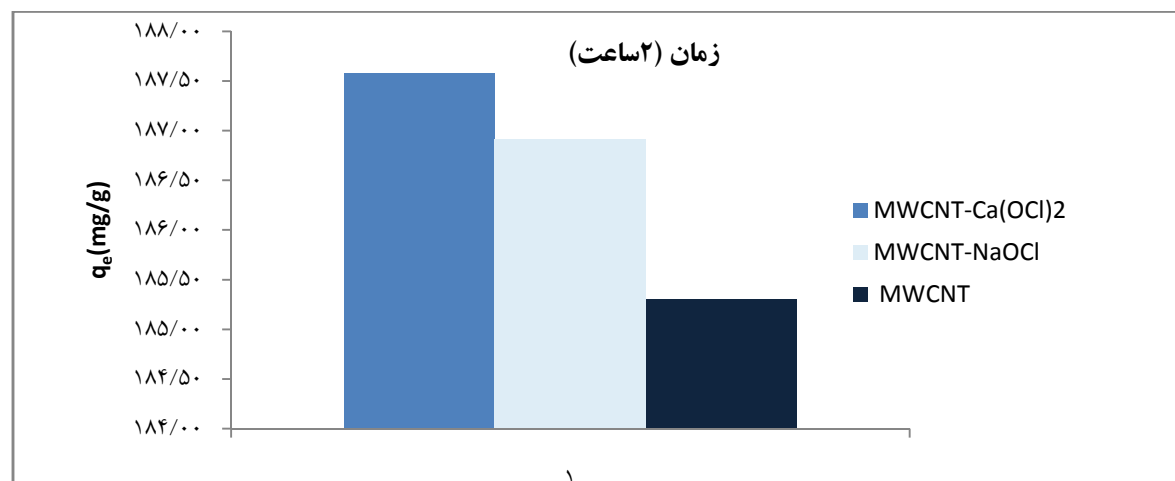
بر اساس آنالیزهای انجام شده توسط نرم افزار DOE، میزان حذف بنزن توسط MWCNT، $\text{MWCNT}(\text{Ca}(\text{OCl})_2)$ و $\text{MWCNT}(\text{NaOCl})$ در مدت زمان ۱ ساعت دارای اختلاف معنی داری ($|t| < \text{Prob}$ کوچکتر از ۰/۰۵) است. میزان حذف بنزن توسط نانولوله های کربنی اصلاح شده با هیپوکلریت کلسیم نشان می دهد که از نظر آماری اختلاف معنی داری بین نانولوله های کربنی اصلاح شده با هیپوکلریت

نمودار ۳ ظرفیت جذب بنزن در MWCNT، $\text{MWCNT}(\text{Ca}(\text{OCl})_2)$ و $\text{MWCNT}(\text{NaOCl})$ با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، زمان تماس ۱ ساعت و میزان هم زدن ۲۵۰ دور در دقیقه را نشان می دهد.

نمودار ۴ ظرفیت جذب بنزن در MWCNT، $\text{MWCNT}(\text{Ca}(\text{OCl})_2)$ و $\text{MWCNT}(\text{NaOCl})$ با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، زمان تماس ۲ ساعت و میزان هم زدن ۲۵۰ دور در دقیقه را نشان می دهد.



نمودار ۳: ظرفیت جذب بنزن در MWCNT، $\text{MWCNT}(\text{Ca}(\text{OCl})_2)$ و $\text{MWCNT}(\text{NaOCl})$ با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت جاذب ۰/۵ گرم بر لیتر و زمان تماس ۱ ساعت
MWCNT: Multi walled carbon nano tubes



نمودار ۴: ظرفیت جذب بنزن در MWCNT، $\text{MWCNT}(\text{Ca}(\text{OCl})_2)$ و $\text{MWCNT}(\text{NaOCl})$ با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت جاذب ۰/۵ گرم بر لیتر و زمان تماس ۲ ساعت
MWCNT: Multi walled carbon nano tubes

اساس تحقیقات انجام شده توسط Lu و همکاران، اصلاح کردن نانولوله‌های کربنی با کمک اسید باعث افزایش سطح می‌شود که در نتیجه باعث افزایش جذب برای بنزن می‌شود و با کمک این روش می‌توان نتایج بهتری حاصل کرد. همچنین مکانیسم جذب بنزن بر اساس پیوندهای $\pi-\pi$ الکترون دهنده و الکترون گیرنده است که بین حلقه آروماتیک بنزن و گروه‌های کربوکسیلیک نانولوله‌های کربنی ایجاد می‌شود (۷). مطالعات Yin و همکاران نشان داد که pH اسیدی محلول باعث افزایش گروه‌های عملکردی اسیدی بر روی سطح کربن می‌شود که گونه‌های ترکیبی اکسیژن را تغییر می‌دهد. گروه‌های عملکردی اسیدی که در pH پایین روی سطوح کربن تشکیل می‌شود شامل گروه‌های کربوکسیل، کوینن، لاکتن و کربوکسیلیک بدون آب می‌باشند. این گروه‌های عملکردی خاص برای جذب ترکیباتی مانند BTEX که دارای گروه‌هایی مانند حلقه بنزن هستند، لازم می‌باشد. تحقیقات انجام شده نشان می‌دهد که جذب ترکیبات BTEX بر روی نانولوله‌های کربنی به علت جذب $\pi-\pi$ بین الکترون‌های موجود در سطح کربن و حلقه‌های آروماتیک این ترکیبات است؛ به طوری که نیروی الکترواستاتیک بین یون‌های متصل شده به حلقه آروماتیک و شارژ سطحی کربن باعث جذب ترکیبات بنزن بر روی سطوح کربن می‌شود (۹). تحقیقات Rao و همکاران نشان داد که مکانیسم جذب ترکیبات از محلول‌های آبی توسط نانولوله‌های کربنی خیلی پیچیده است، ولی در تحقیقات مختلف به طور عمده نیروهای جاذبه الکترواستاتیک، جذب- ترسیب و برهمکنش‌های شیمیایی بین آلاینده‌ها و گروه‌های عملکردی سطحی نانولوله‌های کربنی به عنوان مکانیسم جذب مطرح شده است (۱۰).

جدول ۲ مقدار ظرفیت جذب (qe) برای بنزن توسط جاذب‌های مختلف مانند $\text{MWCNT}(\text{Ca}(\text{OCl})_2)$ ، $\text{MWCNT}(\text{NaOCl})$ و SWCNT (Single walled carbon nano tubes)، کربن فعال پودری (Powdered activated carbon یا PAC) و کربن فعال گرانولی (Granular activated carbon یا GAC) حاصل از این مطالعه را با سایر مطالعات مقایسه نموده است.

کلسیم و هیپوکلریت سدیم و نانولوله‌های کربنی اصلاح نشده در حذف بنزن وجود دارد؛ به طوری که نانولوله‌های کربنی اصلاح شده با هیپوکلریت کلسیم در مدت زمان ۱ ساعت دارای بهترین راندمان حذف می‌باشد، ولی در مدت زمان ۲ ساعت به دلیل وا جذب راندمان در نانولوله‌های کربنی اصلاح شده کاهش یافته و اختلاف معنی‌داری بین نانولوله‌های اصلاح شده با هیپوکلریت کلسیم و هیپوکلریت سدیم وجود ندارد، اما راندمان حذف نانولوله‌های کربنی چند دیواره با گذشت زمان بهبود یافت.

همان‌طور که در نمودار ۱ مشهود است؛ $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ و MWCNT بیش از $\text{MWCNT}(\text{NaOCl})$ می‌تواند بنزن را از محلول آبی حذف کند. همان‌طور که انتظار می‌رفت به دلیل بالاتر بودن درصد کلر در هیپوکلریت کلسیم نسبت به هیپوکلریت سدیم و با توجه به این که کلر عامل فعال‌سازی و اصلاح‌سازی نانولوله‌های کربنی چند دیواره است، بنابراین هیپوکلریت کلسیم راندمان حذف بالاتری نسبت به هیپوکلریت سدیم نشان می‌دهد. در نمودار ۲ نیز راندمان حذف بنزن از محلول آبی توسط $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ و MWCNT بیش از $\text{MWCNT}(\text{NaOCl})$ است، اما راندمان حذف بنزن با نانولوله‌های کربنی اصلاح شده در زمان ۱ ساعت بهتر از ۲ ساعت می‌باشد که این به دلیل بالا رفتن سرعت جذب به دلیل اصلاح‌سازی و عامل‌دار شدن سطح نانولوله‌های اصلاح شده می‌باشد.

نمودار ۳ نشان می‌دهد که ظرفیت جذب $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ و MWCNT بیش از $\text{MWCNT}(\text{NaOCl})$ می‌باشد، ولی هر دو نانولوله‌های کربنی اصلاح شده ظرفیت جذب بهتری نسبت به نانولوله کربنی چند دیواره اصلاح نشده دارند. همچنین در زمان تماس ۱ ساعت ظرفیت جذب در نانولوله‌های کربنی اصلاح شده بالاتر است، پس نشان می‌دهد که با اصلاح‌سازی می‌توان زمان تماس را نیز کمتر کرد.

نمودار ۴ نشان می‌دهد که ظرفیت جذب $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ و MWCNT بیش از $\text{MWCNT}(\text{NaOCl})$ می‌باشد، ولی هر دو نانولوله‌های کربنی اصلاح شده ظرفیت جذب بهتری نسبت به نانولوله کربنی چند دیواره اصلاح نشده دارند. بر

جدول ۲: مقایسه ظرفیت جذب بنزن توسط جاذب‌های مختلف

جاذب	ظرفیت جذب بنزن (میلی‌گرم بر گرم)	شرایط مطالعه	رفرنس
MWCNT(Ca(OCl) _۲)	۱۸۸/۵۸	C0 = ۱۰۰ و S/L = ۰/۵/۱۰۰۰, Ph = ۷	مطالعه حاضر
MWCNT(NaOCl)	۱۸۷/۷۰	C0 = ۱۰۰ و S/L = ۰/۵/۱۰۰۰, Ph = ۷	مطالعه حاضر
MWCNT	۱۸۲/۶۰	C0 = ۱۰۰ و S/L = ۰/۵/۱۰۰۰, T = ۲۵, pH = ۷	مطالعه حاضر
MWCNT	۹/۹۸	C0 = ۱۰ و S/L = ۰/۱/۱۰۰, T = ۲۵, pH = ۷	(۱۱)
SWCNT	۹/۹۸	C0 = ۱۰ و S/L = ۰/۱/۱۰۰, T = ۲۵, pH = ۷	(۱۱)
HCNT	۹/۹۷	C0 = ۱۰ و S/L = ۰/۱/۱۰۰, T = ۲۵, pH = ۷	(۱۱)
CNT	۱۸/۱۰	C0 = ۲۰۰ و S/L = ۰/۶/۱۰۰, T = ۲۵, pH = ۷	(۷)
GAC	۱۸۳/۱۰	C0 = -۲۵ و S/L = ۰/۱۵/۱۰۰, T = ۲۵, pH = ۷	(۱۲)
PAC	۴۰/۰۰	C0 = ۱۰۰ و S/L = ۰/۱/۴۰	(۱۳)
کربن فعال	۴/۷۶	C0 = ۱۰ و S/L = ۰/۱/۱۰۰, T = ۲۵	(۱۴)

MWCNT: Multi walled carbon nano tubes; SWCNT: Single walled carbon nano tubes; HCNT: Hybrid carbon nano tubes and nano silica; CNT: Carbon nano tubes; GAC: Granular activated carbon; PAC: Powdered activated carbon

جذب در نانولوله‌های کربنی چند دیواره اصلاح نشده می‌شود و این نشان می‌دهد که اصلاح نانولوله‌ها علاوه بر این که باعث افزایش ظرفیت جذب می‌شود، سرعت جذب را نیز افزایش می‌دهد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله بر خود لازم می‌دانند که از گروه مهندسی بهداشت محیط و مرکز تحقیقات محیط زیست دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی اصفهان و دانشگاه علوم پزشکی یزد شعبه پردیس بین‌الملل به خاطر همکاری در انجام پروژه تحقیقاتی مذکور تشکر نمایند. همچنین از پالایشگاه اصفهان به علت همکاری در مراحل انجام کار و تأمین هزینه‌های مالی تشکر می‌شود.

در مطالعه حذف بنزن از منابع آبی با استفاده از نانولوله‌های کربنی مشخص گردید، با توجه به این که کلر عامل فعال‌سازی و اصلاح‌سازی نانولوله‌های کربنی چند دیواره است، در نتیجه به دلیل بالاتر بودن درصد کلر در هیپوکلریت کلسیم نسبت به هیپوکلریت سدیم راندمان حذف بالاتری نسبت به هیپوکلریت سدیم نشان می‌دهد و همین طور $MWCNT(Ca(OCl)_2) > MWCNT(NaOCl)$ دارای ظرفیت جذب بالاتری نسبت به $MWCNT(NaOCl)$ می‌باشد و دارای روند $MWCNT(Ca(OCl)_2) > MWCNT(NaOCl)$ است. ظرفیت جذب بنزن توسط $MWCNT(Ca(OCl)_2)$ بیشتر از $MWCNT(NaOCl)$ است. همچنین ظرفیت جذب در زمان ۱ ساعت برای نانولوله‌های کربنی اصلاح شده بیش از زمان تماس ۲ ساعت بوده است، ولی زمان تماس ۲ ساعت باعث بهبود ظرفیت

References

1. Pourzamani HR, Bina B, Rashidi A, Amin MM. Performance of raw and regenerated multi- and single-walled carbon nanotubes in xylene removal from aqueous solutions. Int J Env Health Eng 2012; 1(1): 4.
2. Smith CJ, Perfetti TA, Rumble MA, Rodgman A, Doolittle DJ. "IARC group 2A Carcinogens" reported in cigarette mainstream smoke. Food Chem Toxicol 2000; 38(4): 371-83.
3. Bina B, Pourzamani ER, Rashidi A, Amin MM. Ethylbenzene Removal by Carbon Nanotubes from Aqueous Solution. Journal of Environmental and Public Health 2012; 2012.
4. 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.
5. Tellez GT, Nirmalakhandan N, Gardea-Torresdey JL. Performance evaluation of an activated sludge system for

- removing petroleum hydrocarbons from oilfield produced water. *Advances in Environmental Research* 2002; 6(4): 455-70.
6. Lu C, Su F, Hu S. Surface modification of carbon nanotubes for enhancing BTEX adsorption from aqueous solutions. *Applied Surface Science* 2008; 254(21): 7035-41.
 7. Pourzamani HR, Bina B, Amin MM, Rashidi A. Monoaromatic Pollutant Removal by Carbon Nanotubes from Aqueous Solution. *Advanced Materials Research* 2012; 488-489: 934-9.
 8. Su F, Lu C, Hu S. Adsorption of benzene, toluene, ethylbenzene and p-xylene by NaOCl-oxidized carbon nanotubes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2010; 353(1): 83-91.
 9. Yin CY, Aroua M, Daud W. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology* 2007; 52(3): 403-15.
 10. Rao GP, Lu C, Su F. Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: A review. *Separation and Purification Technology* 2007; 58(1): 224-31.
 11. Bina B, Amin MM, Rashidi A, Pourzamani HR. Benzene and Toluene Removal by Carbon Nanotubes from Aqueous Solution. *Archives of Environmental Protection* 2012; 38(1): 3-25.
 12. 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.
 13. Koh SM, Dixon JB. Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene. *Applied Clay Science* 2001; 18(3-4): 111-22.
 14. Daifullah AAM, Girgis BS. Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2003; 214(1-3): 181-93

Benzene Removal from Aqueous Solution by Surface Modified Carbon Nanotubes Using Calcium Hypochlorite

Mohammadhasan Ehrampoush¹, Hamidrez Pourzamani²,
Maryam Pezeshki Najafabadi³

Original Article

Abstract

Background: Benzene is a volatile compound in petroleum products and the major concern about this is carcinogenic effects. This study aimed to review benzene removal ability of multi-walled carbon nanotubes by surface modified with calcium hypochlorite and sodium hypochlorite from aqueous solution.

Methods: The removal of benzene from aqueous solution by multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) and its modified surface by calcium hypochlorite [MWCNT (Ca(OCl)₂)] and sodium hypochlorite [MWCNT(NaOCl)] were evaluated. Synthetic samples were analyzed by Gas Chromatography.

Findings: this study, nano-materials with dosage of 0.5 g/l, contact time (1-hr and 2-hr) with benzene concentration of 100 mg/l and pH 7 were chosen. The equilibrium amount (q_e) and removal efficiency (R) for benzene were 188.6 mg/g and 94.3%, respectively and by MWCNT (Ca(OCl)₂) were higher than MWCNT (NaOCl) (q_e = 187.7; R = 93.9%) and MWCNT (q_e = 182.6; R = 91.3%)

Conclusion: The MWCNT (Ca(OCl)₂) can effectively adsorb benzene from water and can thus be used as efficient adsorbents to purify waters and wastewaters polluted by the petrochemicals.

Key words: Carbon Nanotubes, Benzene, Calcium Hypochlorite, Sodium Hypochlorite

Citation: Ehrampoush MH, Pourzamani HR, Pezeshki Najafabadi M. **Benzene Removal from Aqueous Solution by Surface Modified Carbon Nanotubes Using Calcium Hypochlorite.** J Health Syst Res 2013; 8(6): 1058-67.

Received date: 11/02/2012

Accept date: 26/11/2012

1- Professor, Department of Environmental Health, School of Public Health, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran

2- Assistant Professor, Environmental Research Center, School of Public Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran

3- MSc Student, Department of Environmental Health Engineering, International Campus, Shahid Sadoughi University of Medical Science, Yazd, Iran (Corresponding Author) Email: pezeshkimaryam@ymail.com