

## ارزیابی کارایی حذف آنتراسن از محلول‌های آبی با استفاده از زئولیت طبیعی در مقایسه با نوع اصلاح شده آن

نرگس رفیعی الحسینی<sup>۱</sup>، افشین ابراهیمی<sup>۲</sup>، سید مهدی برقیعی<sup>۳</sup>

### مقاله پژوهشی

### چکیده

**مقدمه:** آنتراسن یکی از انواع هیدروکربن‌های آروماتیک می‌باشد که به عنوان ترکیبی سرطان‌زا برای انسان شناخته شده است. ترکیباتی موسوم به زئولیت نیز در حذف آلاینده‌ها و از جمله هیدروکربن‌های آروماتیک مورد استفاده قرار می‌گیرند. بنابراین، هدف از انجام تحقیق حاضر، مقایسه عملکرد زئولیت‌های طبیعی و اصلاح شده با نانوذرات اکسید مس و آهن در حذف آنتراسن از آب بود.

**روش‌ها:** در این پژوهش، فرایند حذف آنتراسن با کاربرد زئولیت‌های طبیعی و اصلاح شده مورد بررسی قرار گرفت و مقدار جذب محلول‌های مورد نظر با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی مولئی - فرابنفش (UV/Visible) اسپکتروفوتومتر قرائت گردید. همچنین، تأثیر pH، غلظت اولیه آنتراسن، دوز جاذب و زمان تماس در فرایند جذب بررسی شد.

**یافته‌ها:** با توجه به نتایج آزمایش‌ها، بالاترین راندمان برای حذف آنتراسن در pH اسیدی بود. علاوه بر این، بیشترین راندمان حذف با زئولیت خام در غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر آنتراسن و با استفاده از زئولیت اصلاح شده با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و اکسید مس در غلظت ۱ بیلی‌گرم بر لیتر به دست آمد. از طرف دیگر، برای زئولیت خام بین میزان دوز جاذب و درصد حذف ارتباطی مشاهده نشد؛ در حالی که بیشترین راندمان با کاربرد ۲۰ گرم بر لیتر زئولیت اصلاح شده با نانوذرات اکسید مس و آهن صفر ظرفیتی به عنوان جاذب حاصل گردید. در نهایت، بیشترین راندمان حذف با کاربرد زئولیت‌ها در زمان ۱۲۰ دقیقه به دست آمد. مکانیسم ایزوترم جذب نیز از ایزوترم جذب Freundlich تبعیت نمود.

**نتیجه‌گیری:** راندمان حذف با استفاده از زئولیت اصلاح شده با نانوذرات اکسید مس و آهن، بیشتر از راندمان حذف با زئولیت خام می‌باشد، اما برخلاف کارایی بالا جهت سنجش غلظت باقی‌مانده با استفاده از روش اسپکتروفوتومتری، برای بهینه نتایج با کاربرد روش Total organic carbon (TOC)، نتایج نشان می‌دهد که در مجموع کارایی حذف آنتراسن با استفاده از جاذب‌های مورد مطالعه کم است.

**واژه‌های کلیدی:** آنتراسن، زئولیت، هیدروکربن‌های آروماتیک، دوز جاذب

**ارجاع:** رفیعی الحسینی نرگس، ابراهیمی افشین، برقیعی سید مهدی. ارزیابی کارایی حذف آنتراسن از محلول‌های آبی با استفاده از زئولیت طبیعی در مقایسه با نوع اصلاح شده آن. مجله تحقیقات نظام سلامت ۱۳۹۶؛ ۱۳(۲): ۱۸۰-۱۸۵.

پذیرش مقاله: ۱۳۹۶/۲/۱۳

دریافت مقاله: ۱۳۹۵/۶/۱۵

### مقدمه

آب از موادی است که به فراوانی در طبیعت یافت می‌شود، اما بر خلاف این فراوانی، عواملی موجب محدود شدن آب قابل دسترس برای مصرف انسان می‌گردد. گسترش آلاینده‌های نفتی در محیط آبی، باعث ایجاد بیماری‌های خطرناکی از جمله سرطان و همچنین، ورود هیدروکربن‌های آروماتیک حلقه‌ای (PAHs) به آب می‌شود که در بین آن‌ها، هیدروکربن‌های Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) یا بدن تجزیه‌پذیری، از اهمیت خاصی برخوردار هستند (۱). آنتراسن با سه حلقة بنزنی و فرمول مولکولی (C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>) (شکل ۱)، در رد ترکیبات سرطان‌زا برای انسان طبقه‌بندی شده است. این ترکیب سبب سمیت در پوست، سیستم‌های خون‌ساز، سیستم لنفاوی و دستگاه گوارش می‌شود؛ به طوری که راهنمای

کیفیت آب محیط زیست کانادا، مقدار استاندارد آنتراسن و بنزا آنتراسن را برای PAHs به ترتیب ۰/۰۱۲ و ۰/۰۱۸ میکرو گرم بر لیتر تعیین کرده است (۲). تاکنون از روش‌های مختلفی برای حذف این ترکیبات در منابع مختلف محیطی استفاده شده است که از آن جمله می‌توان به جاذب‌هایی مانند زئولیت اشاره نمود. این ترکیبات بلورهای الومینیوسیلیکات هیدراته می‌باشند که کاتیون‌هایی از خانواده فلزات قلایی و قلایی خاکی دارند. از ویژگی‌های این ترکیبات، تبادلات کاتیونی و دارا بودن قابلیت برگشت‌پذیری جذب و دفع آب و ایجاد تغییر عمده در ساختمان مولکولی آن‌ها می‌باشد. در زئولیت‌های طبیعی، آب در فضای ارتباطی بین حفرات بزرگ و کانال‌های داخلی و همچنین، اطراف کاتیون‌های جایگزین را فرامی‌گیرد که در صورت آبگیری در حرارت‌های تا ۳۰۰ درجه سانتیگراد طی چند ساعت، مولکول‌های آن‌ها می‌شود و از ناحیه

- کارشناسی ارشد، گروه مهندسی آب و فاضلاب، دانشکده محیط زیست و انرژی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران
  - دانشیار، مرکز تحقیقات محیط زیست، پژوهشکده پیشگیری اولیه از بیماری‌های غیر واگیر و گروه مهندسی بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران
  - استاد، گروه مهندسی آب و فاضلاب، دانشکده محیط زیست و انرژی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران
- نویسنده مسؤول: افشین ابراهیمی  
Email: a\_ebrahimi@hlth.mui.ac.ir

جهت اصلاح زئولیت با نانوذرات اکسید مس و آهن صفر ظرفیتی نیز ابتدا از یک ارلن حاوی ۱۰۰ سی سی آب مقطر پوشانده شده با پارافیلم استفاده گردید و به منظور خارج ساختن گاز اکسیژن از آب، به مدت ۳۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار داده شد. سپس به منظور اطمینان بیشتر از خروج گاز اکسیژن، از کیپسول گاز نیتروژن استفاده شد و با ورود گاز نیتروژن به داخل ارلن، گاز اکسیژن خارج گردید. درین انجام این عمل، ابتدا  $255/0$  گرم اکسید مس و به همین اندازه آهن صفر ظرفیتی به ارلن اضافه شد. بعد از حدود ۳۰ دقیقه، ارلن به مدت ۱۵ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار داده شد و پس از خاموش شدن دستگاه،  $9/55$  گرم کلینوپیتیلویت به آن اضافه گردید. سپس محلول مورد نظر به مدت ۲ ساعت و با سرعت  $200$  دور در دقیقه روی Shaker قرار گرفت و پس از آن، محلول در دمای  $140$  درجه سانتی گراد به مدت ۲۱ ساعت قرار داده شد تا خشک گردد؛ به طوری که نانوذرات حدود  $5/1$  درصد وزنی زئولیت بودند. در نهایت، با حرارت دادن زئولیت نانوذره دار در کوره با دمای  $300$  درجه سانتی گراد، عمل فعال سازی زئولیت انجام شد که این عمل باعث گردید آب موجود در زئولیت‌ها به طور کامل از آن خارج شود<sup>(۸)</sup>. زئولیت‌های آماده سازی شده به این روش تا زمان آزمایش‌ها زیر دسیکاتور (Dessiccateur) نگهداری شد.

متغیرهای مورد بررسی در این فرایند و در طی انجام آزمایش‌ها شامل pH، زمان تماس، غلظت‌های اولیه زئولیت خام و زئولیت اصلاح شده و غلظت‌های اولیه آنتراسن بود.

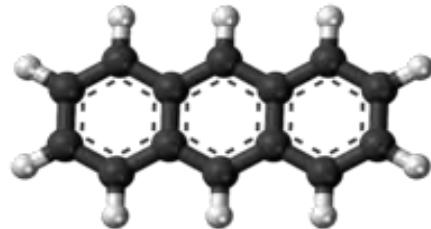
آزمایش‌های این مطالعه به روش یک متغیر در زمان One at the time با ثابت نگهداشتن سه ساخته و متغیر بودن یک شاخص انجام گرفت. لازم به ذکر است که تمام مراحل آزمایش‌ها برای دو نوع زئولیت به صورت مشابه تکرار شد. محدوده pH از  $3$  تا  $11$ ، دوز بهینه چاذب از  $6$  تا  $30$  گرم بر لیتر و زمان تماس از  $20$  تا  $120$  دقیقه در نظر گرفته شد، اما با توجه به آزمایش‌های اولیه انجام شده، غلظت محلول‌های آنتراسن برای زئولیت خام تا  $10$  میلی گرم بر لیتر و برای زئولیت اصلاح شده تا غلظت  $20$  میلی گرم بر لیتر آزمایش شد. جهت تعیین منحنی استاندارد، محلول‌های آنتراسن با غلظت‌هایی در محدوده  $1$  تا  $20$  میلی گرم بر لیتر تهیه شد و مقدار چاذب توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر (مدل DR5000، آمریکا) در طول موج  $380$  نانومتر قاریت گردید و بر اساس آن مقدار  $R^2$  برابر با  $0.9938$  به دست آمد (تکرار پذیری برای هر نمونه آزمایش چهار بار در نظر گرفته شد). درصد حذف آنتراسن از محلول نیز با استفاده از رابطه  $1$  مورد محاسبه قرار گرفت که در آن  $C_0$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی آنتراسن در محلول بر حسب میلی گرم بر لیتر بود.

$$\text{رابطه ۱} \quad R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 = \text{درصد حذف آنتراسن.}$$

## یافته‌ها

**پرائش سنجی اشعه ایکس (XRD) یا X-ray powder diffraction:** XRD دستگاهی برای اندازه‌گیری فواصل صفحات اتمی و شناسایی ساختمان مواد است که نتیجه آن، تعیین نوع کانی‌های تشکیل دهنده نمونه می‌باشد. جهت تعیین شناخته شدن نانوذرات بر سطح زئولیت، از نانوذرات اکسید مس و آهن استفاده گردید (شکل ۲). با بررسی شکل، قسمت مربوط به مس و آهن در منحنی بالا که مربوط به زئولیت اصلاح شده است، مشاهده می‌شود که در منحنی پایین (زئولیت خام) وجود ندارد.

عرضی از یکدیگر جدا می‌گردد؛ به طوری که ابعاد آن برای عبور از کانال‌های ورودی که آب خود را از دست داده‌اند و در سطح داخلی آمادگی چذب را دارند، مناسب می‌شود. بنابراین، خاصیت بارز اغلب زئولیت‌های دارای ساختمان بلوری، ممانعت از عبور مولکول‌های بیش از حد بزرگی است که توانایی عبور از کانال‌های ورودی را ندارند و در واقع، نوعی غربال مولکولی صورت می‌گیرد<sup>(۳)</sup>.



شکل ۱. ساختمان حلقه‌ای آنتراسن

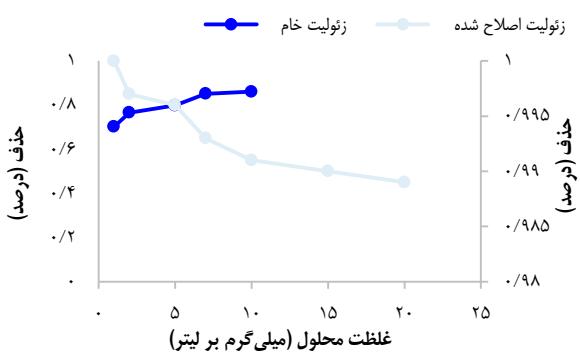
نتایج مطالعات اخیر نشان داده است که استفاده از جاذب‌ها در حذف هیدروکربن‌های آروماتیک از محلول‌های آبی مؤثر می‌باشد. تحقیق Hernandez و همکاران در مکریک به بررسی کمی چذب هیدروکربن‌های آروماتیک روی کلینوپیتیلویت آلومینیوم‌زادایی شده پرداخت. نتایج نشان دهنده توانایی بیشتر چذب کلینوپیتیلویت دو بار آلومینیوم‌زادایی شده برای آینده‌های فوق بود<sup>(۴)</sup>. Yang و همکاران نیز در پژوهش خود گزارش کردند که آروماتیک‌های معطر مدام الوده، می‌توانند به طور مؤثری با گرافن حذف شوند<sup>(۵)</sup>. Lemic و همکاران به این نتیجه رسیدند که نمونه زئولیت با پوشش تک لایه‌ای سطحی (OZII75)، برای چذب PAHs بسیار مؤثر است<sup>(۶)</sup>. نتایج تحقیق Asenjo و همکاران در کشور اسپانیا مشخص کرد که کربن فعال آماده شده با سطح زیاد و دارای ترکیبی از منافذ ریز و درشت، برای چذب ترکیبات آروماتیک در فاز آبی مناسب است<sup>(۷)</sup>.

در پژوهش حاضر با هدف گسترش یک فن آوری مقرر به صرفه و مؤثر و اهمیت اثرات شناخته شده مواجهه با این ترکیبات از طریق آب شرب، سعی شد با استفاده از زئولیت خام در مقایسه با نوع اصلاح شده آن، میزان آنتراسن در حد استاندارد و مناسبی برای آب آشامیدنی پایین آورده شود و میزان کارایی زئولیت‌ها بر راندمان عمل و نیز تأثیر شاخص‌های گوناگون مانند زمان تماس، pH، دوز جاذب و غلظت آنتراسن بر آن مورد بررسی قرار گیرد.

## روش‌ها

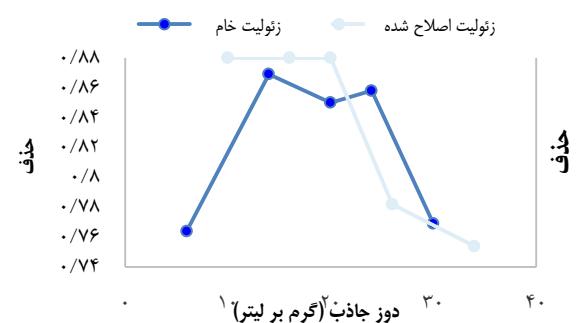
این مطالعه از نوع تجربی در مقیاس آزمایشگاهی بود که در آن از زئولیت طبیعی کلینوپیتیلویت حاصل از منابع معدنی ایران (سمنان) به عنوان جاذب برای حذف ترکیب آنتراسن از محلول‌های آبی استفاده شد. جهت دانه‌بندی زئولیت، از سرندهای  $1/5$  و  $0/6$  میلی‌متری استفاده گردید. زئولیت‌های دانه‌بندی شده چندین بار توسط آب مقطر شسته شد. جهت افزایش کارایی چذب کلینوپیتیلویت و افزایش اندازه منافذ آن، زئولیت مورد نظر با کمک اسید کلریدیک  $1$  نرمال در دمای  $50$  درجه سانتی گراد طی دو مرحله  $6$  ساعته اسیدشویی گردید و سپس با استفاده از آب مقطر چندین بار شستشو داده شد و در دمای  $180$  درجه سانتی گراد خشک گردید<sup>(۸)</sup>.

**تأثیر غلظت اولیه آنتراسن در حذف آنتراسن از محلول‌های آبی با استفاده از زئولیت خام و اصلاح شده با نانوذرات اکسید مس و آهن:** بهترین راندمان با استفاده از زئولیت خام به عنوان جاذب، در غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر به دست آمد. غلظت‌های بالاتر برای زئولیت اصلاح شده در نظر گرفته شد که با توجه به نتایج راندمان‌های به دست آمده، غلظت محلول مورد مطالعه برای مراحل بعدی، ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر برآورد گردید. یافته‌ها نشان داد که تفاوت آماری معنی‌داری بین دو حالت وجود نداشت (شکل ۴).

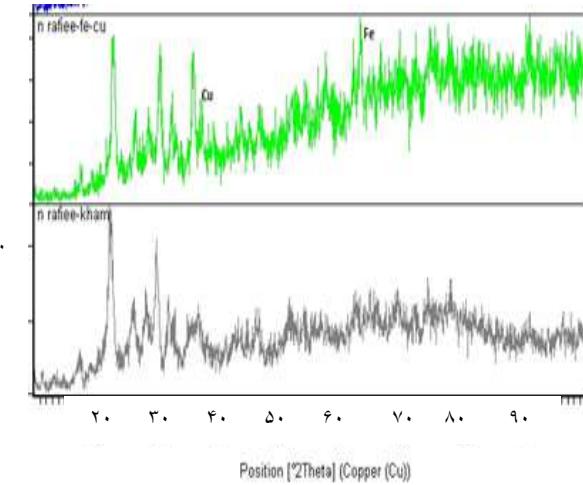


شکل ۴. بررسی تأثیر غلظت اولیه آنتراسن بر کارایی حذف آن از محلول آبی با استفاده از زئولیت خام و زئولیت اصلاح شده با نانوذرات مس و آهن ( $pH = 7$ , دوز جاذب = ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر و زمان تماس = ۶۰ دقیقه)

مقدار دوز بهینه جاذب در حذف آنتراسن از محلول‌های آبی با استفاده از زئولیت خام و اصلاح شده با نانوذرات اکسید مس و آهن: با توجه به یافته‌های حاصل شده، بهترین راندمان با به کارگیری ۱۴ میلی‌گرم بر لیتر زئولیت خام و ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر زئولیت اصلاح شده به عنوان جاذب به دست آمد. با این حال، مشخص گردید که تفاوت‌ها از لحاظ آماری معنی‌دار نبود ( $P > 0.05$ ) (شکل ۵).

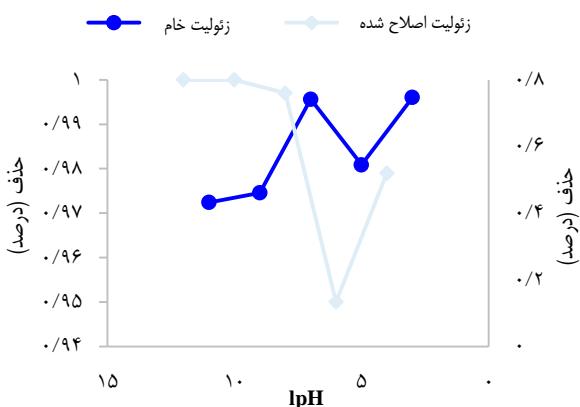


شکل ۵. بررسی تأثیر دوز جاذب بر کارایی حذف آنتراسن از محلول آبی با استفاده از زئولیت خام ( $pH = 7$ , غلظت اولیه آنتراسن = ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر و زمان تماس = ۶۰ دقیقه) و زئولیت اصلاح شده با نانوذرات آهن و اکسید مس ( $pH = 7$ , غلظت اولیه آنتراسن = ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر و زمان تماس = ۶۰ دقیقه)



شکل ۲. (X-ray powder diffraction) XRD زئولیت خام و اصلاح شده با نانوذرات اکسید مس و آهن

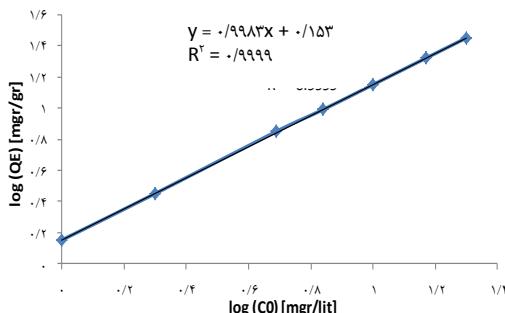
اثر  $pH$  بر درصد حذف آنتراسن از محلول‌های آبی با استفاده از زئولیت خام و اصلاح شده با نانوذرات اکسید مس و آهن: طبق یافته‌های به دست آمده در آزمایش‌های فوق با استفاده از زئولیت خام، بیشترین راندمان حذف در  $pH$  های ۳ و ۷ و برای زئولیت اصلاح شده در  $pH$  های ۳ و ۵ به دست آمد که به دلیل تفاوت بسیار کم بین راندمان در دو حالت و مناسب بودن ۷  $pH$  برای محلول‌های مائی،  $pH$  بهینه ۷ انتخاب گردید. با مطالعه و بررسی آماری در نرم‌افزار SPSS Sxhه ۲۰ (IBM Corporation, Armonk, NY) حاصل گردید و بیان کننده آن بود که بین نتایج حاصل از شاخص مربوط در شرایط مختلف، اختلافی وجود نداشت و تفاوت‌ها از لحاظ آماری معنی‌دار نبود (شکل ۳).



شکل ۳. بررسی اثر  $pH$  بر کارایی حذف آنتراسن از محلول آبی با استفاده از زئولیت خام و اصلاح شده با نانوذرات اکسید مس و آهن (غلظت اولیه آنتراسن = ۲ میلی‌گرم بر لیتر، دوز جاذب = ۱۴ میلی‌گرم بر لیتر و زمان تماس = ۶۰ دقیقه)

**ایزووترم جذب:** ایزووترم جذب به منظور تعریف جرم جذب شده از ماده جذب شونده به ازای واحد جرم ماده جاذب استفاده می‌شود. در مطالعه حاضر از مدل‌های ایزووترم Langmuir و Freundlich برای رسمندانه‌های جذب استفاده گردید.

**ایزووترم جذب و Freundlich و Langmuir با به کار بردن زئولیت خام و اصلاح شده با نانوذرات اکسید مس و آهن:** بررسی ایزووترم‌های جذب برای فرایند جذب آنتراسن با استفاده از زئولیت خام و اصلاح شده با نانوذرات اکسید مس و آهن بیانگر آن بود که این فرایندها از ایزووترم جذب Freundlich تبعیت می‌کنند (شکل ۸).

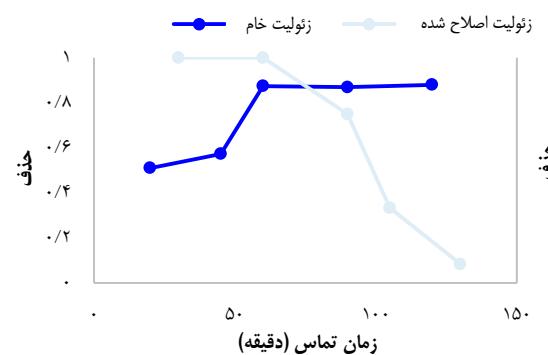


شکل ۸. ایزووترم جذب آنتراسن با استفاده از زئولیت اصلاح شده با نانوذرات اکسید مس و آهن در حذف آنتراسن (دوز جاذب = ۲۰ گرم بر لیتر، زمان تماس = ۱۲۰ دقیقه، غلظت محلول آنتراسن = ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر و pH = ۷)

### بحث

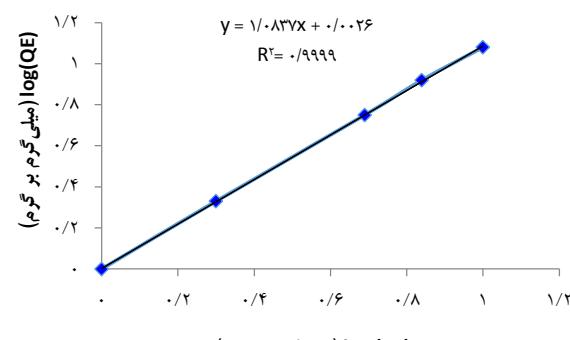
در زئولیت‌های اصلاح شده با نانوذرات اکسید مس و نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، نانوذرات آهن به عنوان کاهنده و اکسید مس به عنوان اکسنده باعث می‌شود که فرایند اکسیداسیون و احیا به طور همزمان و به نسبت شدیدتری نسبت به زئولیت خام جهت حذف آلاینده عمل نماید (۱۰). این عمل می‌تواند با وجود بخار آب و درجه حرارت بالا، موجب ایجاد رادیکال‌های آزاد OH و H گردد که این رادیکال‌ها با واکنش با آلاینده‌ها باعث تجزیه آن‌ها می‌گردد (۱۱). نتایج مطالعه Zhang نشان داد که با کاربرد نانوذرات آهن صفر ظرفیتی جهت تجزیه ترکیبات آلی در آب، این نانوذرات با دادن الکترون، به  $\text{Fe}^{3+}$  تبدیل می‌شوند (۱۰). این تبدلات در جهت اکسیداسیون کامل آلاینده‌های خانواده بنزن و از جمله آنتراسن، باعث تبدیل این ترکیب به  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{O}$  می‌شود. تصاویر گرفته شده از سطح دانه‌های زئولیت نانوذردار و مطالعات نشان دهنده تبدیل شدن نانوذرات به حالات اکسید و یا احیا شده آن‌ها می‌باشد. این امر حاکی از فعالیت اکسیداسیون و احیای نانوذرات در تماس با آلاینده‌ها می‌باشد. بررسی اثر pH بر روی درصد حذف آنتراسن با استفاده از زئولیت خام می‌تواند بر اساس ساختمان کریستالی آلومینوسیلیکات‌ها و ساختار واحدهای تتراهیدرال  $\text{SiO}_4$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  که به وسیله اتم‌های اکسیژن پیوند دارند، قابل توجیه باشد. این مواد یکی از میادله کننده‌های غیر آلی ستیکی می‌باشند و بر

**تأثیر زمان تماس در حذف آنتراسن از محلول‌های آبی با استفاده از زئولیت خام و اصلاح شده با نانوذرات اکسید مس و آهن:** با توجه به نتایج بررسی تأثیر زمان تماس بر حذف آنتراسن از محلول آبی، مقدار بهینه زمان تماس با استفاده از زئولیت خام، ۶۰ دقیقه و با استفاده از زئولیت اصلاح شده با نانوذرات اکسید مس و آهن، ۱۲۰ دقیقه به دست آمد. یافته‌ها نشان داد که تفاوت‌ها از لحاظ آماری معنی‌دار نبود (شکل ۶).



شکل ۶. بررسی تأثیر زمان تماس در حذف آنتراسن از محلول آبی با استفاده از زئولیت خام (pH = ۷)، غلظت اولیه آنتراسن = ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر و دوز جاذب = ۱۴ گرم بر لیتر (قسمت الف) و زئولیت اصلاح شده با نانوذرات اکسید مس و آهن (pH = ۷)، غلظت اولیه آنتراسن = ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر و دوز جاذب = ۲۰ گرم بر لیتر (قسمت ب)

**نتایج آنالیز (TOC) Total organic carbon:** با توجه به نتایج به دست آمده از دستگاه TOC-VCSH، مقدار راندمان حذف با به کار بردن زئولیت خام به عنوان جاذب در شرایط بهینه،  $17/33$  درصد و با به کار بردن زئولیت اصلاح شده با نانوذرات اکسید مس و آهن به عنوان جاذب،  $30/27$  درصد بود (شکل ۷).



شکل ۷. ایزووترم جذب Freundlich با استفاده از زئولیت خام در حذف آنتراسن (دوز جاذب = ۱۴ گرم بر لیتر، زمان تماس = ۱۲۰ دقیقه، غلظت محلول آنتراسن = ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر و pH = ۷)

این حال، در مورد آنتراسن و تأثیر دوز جاذب با استفاده از زئولیت اصلاح شده با اکسید مس و آهن، می‌توان گفت که با افزایش دوز جاذب، درصد حذف آنتراسن نیز افزایش می‌یابد؛ چرا که با افزایش مقدار جاذب در محلول، تعداد محللهای جذب قابل دسترسی که در عملیات جذب شرکت می‌کنند نیز افزایش می‌یابد و امکان جذب آنتراسن موجود در محلول با جاذب بیشتر است. بنابراین، درصد جذب بیشتر می‌شود<sup>(۵)</sup>. نتایج مطالعه بینا و همکاران نشان داد که با افزایش غلظت ناتوپیوب کربنی در محلول، بر میزان جذب بین و تولوئن افزوده می‌شود (۱۳). نتایج بررسی زمان تماس بر حذف آنتراسن از محلول آبی با استفاده از نوع زئولیت نشان می‌دهد که تفاوت چندانی در راندمان حذف بین زمان‌های تماس مختلف وجود ندارد. با این حال، می‌توان گفت که با افزایش زمان تماس، میزان جذب آنتراسن افزایش، اما سرعت جذب آنتراسن کاهش می‌یابد که دلیل کاهش سرعت جذب با افزایش زمان تماس را می‌توان در اشباع شدن تدریجی نقاط جذب موجود بر سطح جاذب‌ها دانست<sup>(۵)</sup>.

در نهایت، با سنجش غلظت باقیمانده به روش اسپکتروفوتومتری، کارابی بالایی در حذف آنتراسن مشاهده گردید و نتایج نشان داد که راندمان حذف آنتراسن با استفاده از زئولیت اصلاح شده با ناتوپیوب بیشتر از راندمان حذف با زئولیت خام می‌باشد. با این حال، نتایج آنالیز TOC برای بهینه نتایج نشان داد که در مجموع کارابی حذف آنتراسن با استفاده از جاذب‌های مورد مطالعه تا حدودی کم است.

### نتیجه‌گیری

بر اساس نتایج به دست آمده، راندمان حذف با استفاده از زئولیت‌های اصلاح شده با ناتوپیوب اکسید مس و آهن بیشتر از راندمان حذف با زئولیت خام می‌باشد، اما برخلاف کارابی بالا برای سنجش غلظت باقیمانده با استفاده از روش اسپکتروفوتومتری، برای بهینه نتایج با کاربرد روش TOC، نتایج حاکی از آن بود که در مجموع کارابی حذف آنتراسن با استفاده از دو نوع جاذب مورد استفاده در این پژوهش کم می‌باشد.

### تشکر و قدردانی

مطالعه حاضر برگرفته از پایان‌نامه کارشناسی ارشد با شماره ۲۹۴۱۱۷، مصوب دانشکده محیط زیست و انرژی گروه مهندسی محیط زیست دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم تحقیقات تهران می‌باشد که با حمایت مرکز تحقیقات محیط زیست دانشگاه علوم پزشکی اصفهان انجام گردید.

### References

- Li Q, Kang C, Zhang C. Waste water produced from an oilfield and continuous treatment with an oil-degrading bacterium. Process Biochem 2005; 40(2): 873-7.
- Canadian Council of Ministers of the Environment. Canadian water quality guidelines for the protection of aquatic life [Online]. [cited 1999]; Available from: URL: www.ccme.ca/files/ceqg/en/backup/222-080516095450.pdf
- Ebrahimi A, Movahediyen Atar H. Evaluation of natural zeolite and synthetic resins for the removal of nickel, zinc and copper ions from industrial waste. Pajouhesh Dar Pezeshki 2003; 8(4): 75-80. [In Persian].
- Hernandez MA, Corona L, Gonzalez AI, Rojas F, Lara VH, Silva F. Quantitative study of the adsorption of aromatic hydrocarbons (benzene, toluene, and p-xylene) on dealuminated clinoptilolites. Ind Eng Chem Res 2005; 44(9): 2908-16.
- Yang X, Li J, Wen T, Ren X, Huang Y, Wang X. Adsorption of naphthalene and its derivatives on magnetic graphene composites and the mechanism investigation. Colloids Surf A Physicochem Eng Asp 2013; 422: 118-25.

اساس این ساختار سه بعدی، منافذ کوچکی دارند که یون‌های قابل تبادل در آن قرار گرفته است و واکنش‌های تبادل یونی در آن اتفاق می‌افتد. سیلیکو چهار ظرفیتی و الومینیوم سه ظرفیتی که در زئولیت‌ها  $\text{Si}^{4+}$  جانشین  $\text{Al}^{3+}$  می‌شود، باعث به وجود آمدن بار منفی در سطح زئولیت می‌گردد که در شرایط اسیدی محلول‌ها و وجود یون‌های  $\text{H}^+$  بر سطح زئولیت می‌تواند موجب جذب این یون بر سطح جاذب شود. در این حالت، وجود خلل و فرج موجود در ساختمان زئولیت نیز منجر به جذب آنتراسن می‌شود. در زئولیت‌های اصلاح شده با اکسید مس و آهن، اکسید مس به عنوان عامل اکسیده و آهن به عنوان الکترون‌دهنده در سطح زئولیت محسوب می‌شود. عامل  $\text{H}^+$  در حالت اسیدی نیز به عنوان عوامل گیرنده‌کی الکترون عمل می‌نماید. در این حالت، هر دو ناتوپیوب به گونه‌ای است که در حالت اسیدی، باعث تجزیه آلاینده و در نتیجه، حذف آن از محلول می‌گردد.

جهت حذف ترکیبات آلی فرار Volatile organic compounds (VOCs) در مطالعه Zou و همکاران، از ناتوپیوب اکسید تیتانیوم بر روی اکسید سیلیسیم متخلخل استفاده شد و نتایج نشان داد که تولوئن به عنوان شاخص این ترکیبات، با مکانیسم جذب و کاتالیسم حذف می‌شود؛ به طور که در هوای خروجی آب و دی‌اکسید کربن که محصول تجزیه ترکیبات آلی می‌باشد، مشاهده شده است (۱۲). با این حال، می‌توان گفت که هر دو مکانیسم جذب و کاتالیز می‌تواند بر راندمان حذف آلاینده در این شرایط مؤثر باشد.

نتایج تأثیر غلظت اولیه آنتراسن بر میزان جذب نیز با استفاده از دو نوع زئولیت مورد بررسی قرار گرفت. در مورد حذف این آلاینده با زئولیت خام می‌توان گفت که با افزایش غلظت اولیه محلول آنتراسن، درصد حذف زئولیت خام می‌شود. در واقع، با افزایش غلظت اولیه محلول آنتراسن، مقدار آنتراسن جذب شده در واحد وزن زئولیت (مقدار  $q$ ) به طور مؤثر افزایش می‌یابد. در نتیجه، می‌توان نتیجه گرفت که اگر مقدار جاذب بدون تغییر باقی بماند، مقدار آنتراسن جذب شده روی جاذب با افزایش غلظت اولیه آنتراسن موجود در محلول نیز افزایش پیدا می‌کند که این امر به دلیل افزایش نیروی محرکه گرادیان غلظت یا غلظت اولیه بالاتری از آنتراسن می‌باشد. در غلظت‌های پایین‌تر، نسبت تعداد اولیه مول‌های آنتراسن به مکان‌های جذب در دسترس کمتر است و مقداری از جذب، مستقل از غلظت اولیه خواهد بود. در مورد حذف این آلاینده با استفاده از زئولیت اصلاح شده با اکسید مس و آهن صفر ظرفیتی نیز می‌توان گفت که با افزایش غلظت اولیه محلول آنتراسن، درصد حذف کمتر می‌شود که این امر می‌تواند به دلیل اشباع شدن تدریجی مکان‌های جذب با استفاده از آنتراسن باشد و بدین ترتیب سرعت جذب کمتر و در نتیجه، راندمان حذف کمتر می‌گردد. با

6. Lemic J, Tomasevic-Canovic M, Adamovic M, Kovacevic D, Milicevic S. Competitive adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on organo-zeolites. *Microporous Mesoporous Mater* 2007; 105(3): 317-23.
7. Asenjo NG, Alvarez P, Granda M, Blanco C, Santamaria R, Menendez R. High performance activated carbon for benzene/toluene adsorption from industrial wastewater. *J Hazard Mater* 2011; 192(3): 1525-32.
8. Rostami R, Jonidi Jafari A, Rezaei Kalantari R, Gholami M, Esrafil A. Benzene-Toluene-Xylene (BTX) removal from polluted airflow by combined filter of zero valence iron and copper oxide nanoparticles on Iranian amended clinoptilolite bed. *J Babol Univ Med Sci* 2017; 14(1): 23-9. [In Persian].
9. Owabor CN, Ogbeide SE, Susu AA. Adsorption and desorption kinetics of naphthalene, anthracene and pyrene in soil matrix. *Pet Sci Technol* 2010; 28(5): 504-14.
10. Zhang W. Nanoscale Iron Particles for Environmental Remediation: An Overview. *J Nanopart Res* 2003; 5(3): 323-32.
11. Goel RK, Flora JRV, Ferry J. Mechanisms for naphthalene removal during electrolytic aeration. *Water Res* 2003; 37(4): 891-901.
12. Zou L, Luo Y, Hooper M, Hu E. Removal of VOCs by photocatalysis process using adsorption enhanced TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> catalyst. *Chem Eng Process* 2006; 45(11): 959-64.
13. Bina B, Amin MM, Rashidi A, Pourzamani H. Benzene and toluene removal by carbon nanotubes from aqueous solution. *Archives of Environmental Protection* 2012; 38(1): 3-25.

## Evaluation of the Removal Efficiency of Anthracene from Aqueous Solution Using Natural Zeolite Compared to Modified Zeolite

Narges Rafieal-Hosseini<sup>1</sup>, Afshin Ebrahimi<sup>2</sup>, Seyed Mehdi Borghei<sup>3</sup>

### Original Article

#### Abstract

**Background:** Anthracene is an aromatic hydrocarbon recognized as a component that is carcinogenic to humans. Components known as zeolite have been used to remove contaminants, including aromatic hydrocarbons. The aim of this study was to compare the performance of natural zeolites and zeolites modified by copper and iron oxide nanoparticles in the removal of anthracene from water.

**Methods:** In this study, with the use of natural and modified zeolites, anthracene removal process was evaluated and uptake of the desired solution was read using ultraviolet-visible (UV/Vis) spectrometry. The effect of pH, initial concentration of anthracene, adsorbent dose, and contact time in the adsorption process was also studied.

**Findings:** According to the results, the highest efficiency in the removal of anthracene was obtained in acidic pH. In addition, the maximum removal was achieved by raw zeolite at a concentration of 10 mg of anthracene and by zeolite modified with zerovalent iron and copper oxide nanoparticles at a concentration of 1 ppm. Finally, the maximum removal using zeolite was achieved at 120 minutes. Moreover, the mechanism of adsorption isotherm obeyed the Freundlich adsorption isotherm.

**Conclusion:** According to the results obtained, the removal efficiency of zeolites modified with copper oxide and iron nanoparticles was higher than that of raw zeolite. In spite of the high performance in measuring the residue concentration using spectrophotometry to optimize the results through the application of total organic carbon (TOC), the results showed that the total removal of anthracene using the studied adsorbents was low.

**Keywords:** Anthracenes, Zeolite, Aromatic hydrocarbon, Adsorption

**Citation:** Rafieal-Hosseini N, Ebrahimi A, Borghei SM. Evaluation of the Removal Efficiency of Anthracene from Aqueous Solution Using Natural Zeolite Compared to Modified Zeolite. J Health Syst Res 2017; 13(2): 180-6.

1- Department of Water and Wastewater Engineering, School of Environmental and Energy, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

2- Associate Professor, Environment Research Center, Research Institute for Primordial Prevention of Non-communicable Diseases AND Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran

3- Professor, Department of Water and Wastewater Engineering, School of Environmental and Energy, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

**Corresponding Author:** Afshin Ebrahimi, Email: a\_ebrahimi@hslth.mui.ac.ir