

بررسی کارایی نانو لوله‌های تک دیواره، چند دیواره و هیبرید کربنی در حذف بنزن و تولوئن از محلولهای آبی

بیژن بینا^۱

محمد مهدی امین^۲

علیمراد رشیدی^۳

حمیدرضا پورزمانی^۴

(دریافت ۹۰/۴/۳۰ پذیرش ۹۱/۱/۲۰)

چکیده

در این مقاله حذف بنزن و تولوئن از محلولهای آبی با استفاده از نانو لوله‌های کربنی تک دیواره، نانو لوله‌های کربنی چند دیواره و نانو لوله‌های کربنی هیبرید مورد بررسی قرار گرفت. برای انجام آزمایش، غلظت بنزن و تولوئن ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، غلظت نانو لوله‌های کربنی ۱ گرم در لیتر و زمان تماس ۱۰ دقیقه در pH خنثی در نظر گرفته شد. نمونه‌های مورد نیاز به صورت شبیه‌سازی شده در آزمایشگاه ساخته شد و توسط دستگاه گاز کروماتوگرافی جرمی آنالیز گردید. برای آنالیز داده‌ها از نرم‌افزار طراحی آزمایش استفاده شد. نتایج نشان داد که ظرفیت جذب بنزن و تولوئن توسط نانو لوله‌های کربنی تک دیواره (برای بنزن ۹/۹۸ میلی‌گرم بر گرم و برای تولوئن ۹/۹۶ میلی‌گرم بر گرم) بیشتر از نانو لوله‌های کربنی چند دیواره و نانو لوله‌های کربنی هیبرید است. تولوئن بیشتر از بنزن جذب گردید که ناشی از بیشتر بودن قابلیت انحلال بنزن و کمتر بودن وزن مولکولی آن نسبت به تولوئن است. بازیابی نانو لوله‌های کربنی استفاده شده با استفاده از گرما در دمای 105 ± 2 درجه سلسیوس نیز انجام گرفت که علاوه بر بازیابی، باعث بهبود عملکرد آنها در حذف بنزن و تولوئن نسبت به حالت اولیه نیز گردید. به طوری که راندمان حذف بنزن و تولوئن توسط نانو لوله‌های کربنی تک دیواره به ۹۹/۸ درصد رسید. نتایج این تحقیق نشان داد که نانو لوله‌های کربنی تک دیواره به طور مؤثری بنزن و تولوئن را از آب جذب می‌نمایند و دارای پتانسیل خوبی برای تصفیه آب و فاضلابهای آلوده به مواد نفتی هستند.

واژه‌های کلیدی: بنزن، تولوئن، نانو لوله‌های کربنی، آلودگی آب

Benzene and Toluene Removal by Single Wall, Multi Wall, and Hybrid Carbon Nano Tubes from Aqueous Solutions

Bijan Bina¹ Mohamad Mehdi Amin² Alimorad Rashidi³ Hamidreza Pourzamani⁴

(Received July 21, 2011 Accepted April 08, 2012)

Abstract

The removal of benzene and toluene from aqueous solutions by single and multi walled carbon nano tubes (SWCNT and MWCNT) and hybrid carbon nano tube (HCNT) were evaluated. In this study nanomaterials in a dose of 1 g/l and contact time 10 min with benzene and toluene concentrations of 10 mg/l and pH 7 were chosen. Synthetic samples were analyzed by GC/MS. In order to analysis data Design of Experiment (DOE) software was used. The equilibrium amount (q_e) (mg/g) for SWCNT (B: 9.98 mg/g, T: 9.96 mg/g) was found higher than MWCNT and HCNT. The amount of uptake for SWCNT was $T > B$, that was due to increasing of water solubility and decreasing of its molecular weight. It could be concluded that recycling by heating at $105 \pm 2^\circ\text{C}$ provide better adsorption performance for recycled CNTs than their initial state. So that benzene and toluene removal efficiency improved to 99.8 percent. This study showed the SWCNTs are efficient as benzene and toluene adsorbents in environmental pollution control technology.

Keywords: Benzene, Toluene, Carbon Nano Tube, Water Pollution.

- 1- Prof. of Environment Research Center, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran
- 2- Assoc. Prof. of Environment Research Center, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran
- 3- Assist. Prof. of Gas Division, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran
- 4- Assist. Prof. of Environment Research Center, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran (Corresponding Author) (+98 311) 792662 pourzamani@hlth.mui.ac.ir

- ۱- استاد مرکز تحقیقات محیط‌زیست، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان
- ۲- دانشیار مرکز تحقیقات محیط‌زیست، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان
- ۳- استادیار پژوهشکده صنایع نفت، تهران
- ۴- استادیار مرکز تحقیقات محیط‌زیست، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، (نویسنده مسئول) ۷۹۲۲۶۶۲ (۰۳۱۱) pourzamani@hlth.mui.ac.ir

و ترکیبات آلی فرار از فاز گازی و همچنین حذف ترکیباتی مانند ۱ و ۲- دی کلرو بنزن، تری هالومتان‌ها، رنگهای فعال، زایلن، اسید فلویک و مواد آلی طبیعی از محلولهای آبی استفاده شده است [۵].

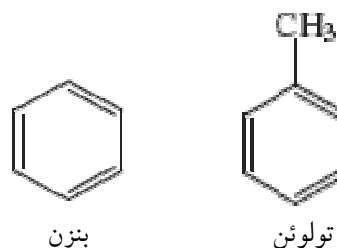
حذف بنزن و تولوئن از منابع آب زیرزمینی توسط فرایندهای گوناگون به طور گسترده‌ای مورد بررسی قرار گرفته که عمدتاً شامل احیای بیولوژیکی، تبخیر، اکسیداسیون و جذب بوده است. عمل جذب بنزن و تولوئن توسط رزین‌ها، خاکهای دیاتومه خام و اصلاح شده و ارگانوکلایها مورد بررسی قرار گرفته است. مقایسه جاذبهای مختلف نشان می‌دهد که نانو لوله‌های کربنی نسبت به سایر جاذبه‌ها در حذف ترکیبات آلی و حفاظت از محیط زیست پتانسیل بیشتری دارند [۶-۹].

ظرفیت جذب بالای نانو لوله‌های کربنی در حذف آلاینده‌های آلی به علت ساختار منفذ مانند این نانو لوله‌ها و وجود مقادیر زیادی از گروههای عملکردی سطحی در آنها است. مکانیسم جذب بنزن و تولوئن توسط نانو لوله‌های کربنی عمدتاً ناشی از واکنش بینابینی گیرندگی الکترون و دهنده‌گی الکترون بین حلقه آروماتیک بنزن و تولوئن و گروههای کربوکسیلیک سطحی موجود بر روی نانو لوله‌های کربنی است [۵].

نتیجه تحقیقات سو و همکاران^۴ نشان می‌دهد که اکسید کردن نانو لوله‌های کربنی با هیپوکلریت سدیم ظرفیت جذب بنزن و تولوئن را بهبود می‌بخشد [۱۰]. همچنین لو و همکاران^۵ در تحقیقی مشخص کرده‌اند که نانو لوله‌های کربنی اصلاح شده دارای اثر بیشتری در جذب ترکیبات بنزن و تولوئن هستند [۵]. در تحقیق ایوالیوتی و همکاران^۶ مشخص شده است که تولوئن بیش از بنزن جذب خاک دیاتومه می‌گردد [۷].

مطالعات بالا همگی نشان دهنده پتانسیل نانو لوله‌های کربنی در حذف بنزن و تولوئن از منابع آبی هستند. بنابراین نانو لوله‌های کربنی می‌توانند برای حذف این آلاینده‌ها از منابع آبی آلوده شده توسط فعالیتهای صنعتی و یا آبهای زیرزمینی آلوده شده توسط بنزین، مورد استفاده قرار گیرد. ولی به طور کلی این گونه مطالعات خیلی کم و محدود انجام شده‌اند. در چند سال اخیر انواع مختلفی از نانو لوله‌های 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 جاذبه‌ها عملکرد بهتری در حذف یک آلودگی مشخص از محیط زیست دارد. بنابراین در ابتدا باید مقایسه نانو لوله‌های کربنی در حذف این آلودگی‌ها از آب یا فاضلاب انجام شود.

یک گروه خاص از آلاینده‌های متداول آب ترکیبات بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن^۱ است که باعث آلودگی به خصوص در آبهای زیرزمینی می‌شود. این ترکیبات از نوع مونوآروماتیک بوده که جزء اصلی محصولات نفتی به شمار می‌روند [۱]. شکل ۱ ساختار بنزن و تولوئن را نشان می‌دهد.



شکل ۱- ساختار بنزن و تولوئن

ترکیبات بنزن و تولوئن به طور گسترده‌ای در صنایع به عنوان حلال برای ترکیبات آلی، تمیز کردن تجهیزات و سایر فرایندهای پایین دستی مورد استفاده قرار می‌گیرند و در اثر نشت مواد نفتی از تانک‌های ذخیره، لوله‌ها و محللهای دفن نامناسب وارد آبهای زیرزمینی می‌شوند. این ترکیبات به عنوان آلاینده‌های اولیه توسط آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا^۲ شناخته شده‌اند. همچنین جزء سرطان‌زاهای گروه A که دارای خاصیت سرطان‌زایی قطعی هستند، طبقه‌بندی شده‌اند. تولوئن 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 بنزن در آب آشامیدنی را ۵ میکروگرم در لیتر و تولوئن را یک میلی‌گرم در لیتر اعلام کرده است. همچنین در سال ۱۹۸۹ سرویس بهداشت عمومی آمریکا اعلام کرد که مقدار تولوئن در آب آشامیدنی نباید بیش از ۲ میلی‌گرم در لیتر باشد [۲ و ۳].

ترکیبات بنزن و تولوئن 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، 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.

نانو لوله‌های کربنی^۳ ماکرو مولکول‌های خاصی هستند که پایداری گرمایی و شیمیایی بسیار بالایی دارند. از این نانو مواد برای حذف بسیاری از ترکیبات آلوده کننده آلی مانند دی‌اکسین‌ها

⁴ Su et al.

⁵ Lu et al.

⁶ Aivalioti et al.

¹ Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylene (BTEX)

² U.S. Environmental Protection Agency (USEPA)

³ Carbon Nano Tube (CNTs)

در این مطالعه راندمان حذف بنزن و تولوئن توسط نانولوله‌های کربنی تک دیواره^۱، چند دیواره^۲ و هیبرید^۳ مورد بررسی قرار گرفت. سهم این مطالعه در بین مطالعات انجام شده قبلی، کاربرد HCNT برای اولین بار و همچنین بازیابی نانولوله‌های کربنی مورد استفاده در حذف بنزن و تولوئن توسط گرما به جای احیاء کننده‌های شیمیایی بود که در سایر مطالعات استفاده شده است. به علاوه در این مطالعه تأثیر گرما برای بازیابی نانولوله‌های کربنی در حذف بنزن و تولوئن بر روی عملکرد این نانولوله‌ها نسبت به حالت خام آنها نیز بررسی گردید.

۲- مواد و روشها

۲-۱- مواد

این مطالعه یک تحقیق توصیفی بود که به صورت مقطعی انجام گردید. نمونه‌های مورد نیاز در آزمایشگاه با استفاده از بنزن و تولوئن و آب دیونیزه به صورت سنتتیک تهیه شد. مواد شیمیایی مورد نیاز برای ساخت محلول آبی از شرکت مرک^۴ آلمان با خلوص ۹۹/۷ درصد خریداری گردید. برای ساخت محلول آبی مقدار ۱۰ میلی‌گرم بنزن و ۱۰ میلی‌گرم تولوئن 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 درجه سلسیوس 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.

۲-۲- شرایط آزمایش

برای انجام آزمایش‌ها از یک بطری شیشه‌ای ۱۱۰ میلی‌لیتری استفاده گردید که به مقدار ۰/۱ گرم جاذب در آن ریخته شد و ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول بنزن و تولوئن ساخته شده به آن اضافه گردید. با توجه به مطالعات قبلی و اندازه‌گیری‌های محیطی، عمدتاً غلظت ترکیبات بنزن و تولوئن در منابع آبی و فاضلابهای آلوده بین ۱۰ تا ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر است [۲ و ۵]. بنابراین غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر به منظور نشان دادن حد پایین غلظت این ترکیبات در محیط‌های آلوده شده انتخاب گردید. بطری شیشه‌ای کاملاً آب‌بندی شد و بر روی همزن اوربیتال^۵ مدل OS 625 قرار گرفت و به مدت ۱۰ دقیقه، دمای ۲۵ درجه سلسیوس و با شدت ۲۴۰ 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 هیچ‌گونه جاذبی اضافه نشد تا اطمینان حاصل شود که کاهش غلظت بنزن و تولوئن 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 ۲۴ نمونه برای مرحله جذب آنالیز گردید. سپس نمونه‌ها از فیلتر فایبرگلاس ۰/۴۵ میکرون عبور داده شد و بنزن و تولوئن آن توسط دستگاه گاز کروماتوگراف / طیف سنج جرمی^۶ اندازه‌گیری شد.

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

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

$$q_e = (C_0 - C_t) \times \frac{V}{m} \quad (1)$$

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

که در این روابط

C₀ و C_t به ترتیب غلظت بنزن و تولوئن در محلول اولیه و بعد از تماس با نانولوله‌های کربنی بر حسب میلی‌گرم در لیتر، V حجم محلول اولیه بر حسب لیتر است و m وزن جاذب اضافه شده به بطری‌ها بر حسب گرم است.

۲-۳- اندازه‌گیری بنزن و تولوئن

از یک دستگاه GC مربوط به شرکت آجیلنت^۷ که مجهز به MSD مدل ۵۹۷۵C و گاز کروماتوگرافی مدل ۷۸۹۰A بود با تزریق حالت Split/Splitless برای اندازه‌گیری بنزن و تولوئن استفاده گردید. در این آزمایش از یک ستون سیلکون ۵% HP-5ms Phenyl-95% Climethylpolysiloxane; 30m×0.25mm I.D; 0.25μm) و گاز هلیوم با خلوص ۹۹/۹۹۵ درصد، با سرعت جریان ۱ میلی‌لیتر بر دقیقه به عنوان گاز حامل استفاده گردید. برنامه دمای ستون به صورت زیر تنظیم گردید: ۴۰ درجه سلسیوس برای ۱۰ دقیقه، افزایش تا ۱۲۰ درجه سلسیوس با سرعت ۱۰ درجه سلسیوس در دقیقه و نگهداشتن دما در ۱۲۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ دقیقه. دمای محل تزریق در حد ۲۵۰ درجه سلسیوس تنظیم گردید و ۱ میلی‌لیتر حجم گاز Headspace به دستگاه MS به حالت Splitless تزریق گردید. خروجی ستون گاز کروماتوگرافی از

¹ Single Walled Carbon Nano Tube (SWCNT)

² Multi Walled Carbon Nano Tube (MWCNT)

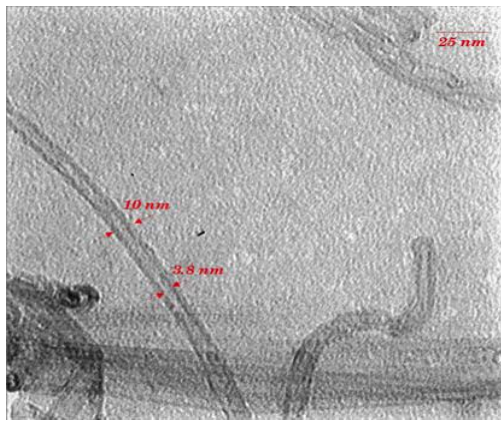
³ Hybrid Carbon Nano Tube (HCNT)

⁴ Merck

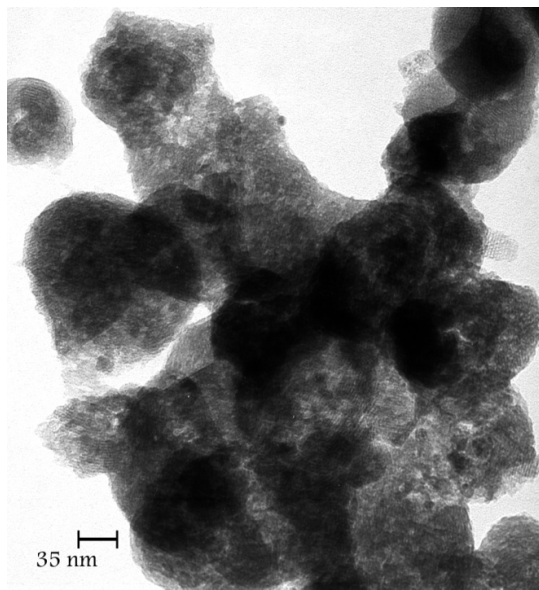
⁵ Orbital

⁶ Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)

⁷ Agilent



شکل ۳- تصویر TEM نانو لوله‌های کربنی چند دیواره



شکل ۴- تصویر TEM نانو لوله‌های کربنی هیبرید

نفت خریداری گردید. سطح نانو لوله‌های کربنی و قطر منافذ آنها با استفاده از روش جذب نیتروژن با استفاده از یک منفذ سنج ASAP-2010 اندازه‌گیری شد. این مشخصات در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱- خصوصیات نانو لوله‌های کربنی مورد استفاده

جاذب	میزان سطح (m ² /g)	متوسط قطر منافذ (نانومتر)
نانو لوله‌های کربنی تک دیواره	۲۷۳/۶۴	۱۱/۸۷
نانو لوله‌های کربنی هیبرید	۱۹۸/۹۳	۱۱/۸۷
نانو لوله‌های کربنی چند دیواره	۱۳۲/۴۲	۳۲/۲۱

۲-۵- روش بازیابی

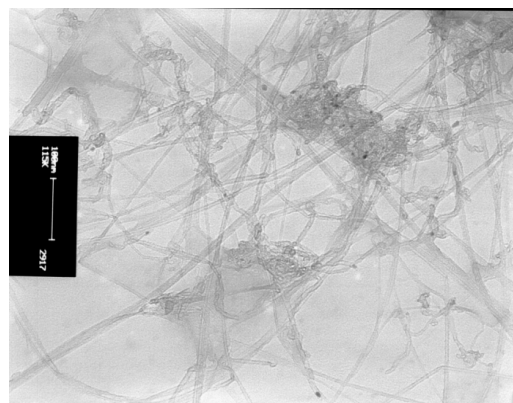
بازیابی جاذبهای مورد استفاده در حذف بنزن و تولوئن از محلولهای آبی نیز در این مطالعه مورد بررسی قرار گرفت. مواد جاذب خام

طریق خط انتقال با دمای ۲۸۰ درجه سلسیوس به یک دکتور منبع یونیزاسیون با دمای ۲۸۰ درجه سلسیوس منتقل شد. آنالیز توسط MS در حالت پایش یون انتخابی^۱ انجام گردید. داده‌های به دست آمده توسط نرم‌افزار داده‌های MS مورد بررسی قرار گرفت [۵ و ۱۱].

برای تزریق نمونه به داخل ستون از یک نمونه‌بردار Head Space (HS) به نام CTCPAL-CombiPAL استفاده شد که به صورت زیر برنامه‌ریزی گردید:
 زمان گرم کردن نمونه: ۲۵ دقیقه، دمای گرم کردن: ۷۰ درجه سلسیوس، حجم نمونه برداشت شده: ۱ میلی‌لیتر، دمای سرنگ تزریق: ۱۱۰ درجه سلسیوس، 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 و هیچ‌گونه نمکی به نمونه‌ها اضافه نگردید [۱۲].
 pH نمونه‌ها توسط یک pH متر از نوع یوتک^۲ مدل ۱۵۰۰ اندازه‌گیری شد.

۲-۴- جاذبها

در این مطالعه از سه جاذب نانو لوله‌های کربنی استفاده گردید. این سه جاذب عبارت‌اند از: ۱- SWCNT-۲ MWCNT-۳ HCNT. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری^۳ فیلیپس^۴ مدل CM10-100KV این جاذبها به ترتیب در شکل‌های ۲ تا ۴ ارائه شده است. این تصاویر نشان می‌دهند که نانو لوله‌های کربنی تک دیواره دارای قطر ۱-۲ نانومتر و نانو لوله‌های کربنی چند دیواره دارای قطر ۱۰ نانومتر هستند. همچنین شکل ۴ نشان می‌دهد که نانو لوله‌های کربنی چند دیواره در اثر تماس با سیلیس به صفحات جاذب تبدیل شده‌اند. این نانو لوله‌های کربنی از پژوهشکده صنعت



شکل ۲- تصویر TEM نانو لوله‌های کربنی تک دیواره

^۱ Selective Ion Monitoring (SIM)

^۲ EUTECH

^۳ Transmission Electron Microscopy (TEM)

^۴ Philips

۳- نتایج و بحث

۳-۱- عملکرد جاذبها

جدول ۲ درصد حذف بنزن و تولوئن توسط MWCNT، SWCNT و HCNT برای حالتی که غلظت اولیه بنزن و تولوئن ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، غلظت جاذب ۱ گرم در لیتر، زمان تماس ۱۰ دقیقه و شدت همزدن ۲۴۰ دور در دقیقه است را نشان می‌دهد. بر اساس آنالیزهای انجام شده توسط نرم‌افزار DOE میزان حذف بنزن توسط MWCNT، SWCNT و HCNT دارای اختلاف معنی‌داری ($Prob > |t|$ کوچک‌تر از ۰/۰۵) است. مقایسه میزان حذف تولوئن توسط نانو لوله‌های کربنی نشان می‌دهد که از نظر آماری اختلاف معنی‌داری بین نانو لوله‌های کربنی MWCNT و HCNT در حذف تولوئن وجود ندارد ($Prob > |t|$ بزرگ‌تر از ۰/۱). ولی حذف تولوئن توسط SWCNT و MWCNT دارای اختلاف معنی‌داری ($Prob > |t|$ کوچک‌تر از ۰/۰۵) است. به‌طوری که SWCNT دارای میزان حذف بیشتری برای بنزن و تولوئن است. شکل ۵ مقایسه میزان حذف بنزن و تولوئن توسط HCNT، MWCNT و SWCNT را با هم مقایسه می‌نماید.

بعد از استفاده در حذف بنزن و تولوئن در دو مرحله پی در پی مورد بازیابی قرار گرفتند و در هر مرحله برای استفاده مجدد در حذف بنزن و تولوئن بررسی گردیدند. عمل بازیابی جاذبها با استفاده از یک فور^۱ در دمای 105 ± 2 درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت انجام گردید. این دما بر اساس دمای تبخیر ترکیبات بنزن و تولوئن و همچنین دمایی که باعث آسیب و از دست رفتن نانو لوله‌های کربنی نگردد، انتخاب شد. همه نمونه‌ها حداقل ۳ بار تکرار شدند به‌طوری که در مرحله بازیابی نانو لوله‌های کربنی ۴۸ نمونه آنالیز گردید. در این مقاله تنها میانگین آنها ارائه شد.

۲-۶- آنالیز داده‌ها

برای آنالیز داده‌ها و مقایسه جاذبهای SWCNT، MWCNT و HCNT در حذف بنزن و تولوئن از نرم‌افزار طراحی آزمایش^۲ استفاده گردید. در این مطالعه از طرح فاکتوریل کلی^۳ استفاده شد.

^۱ Memmert D-91126, Schwabach FRG

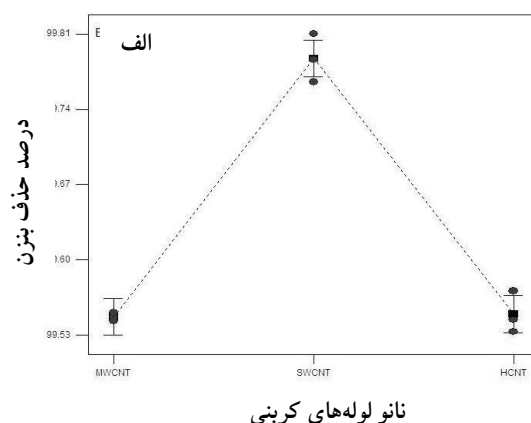
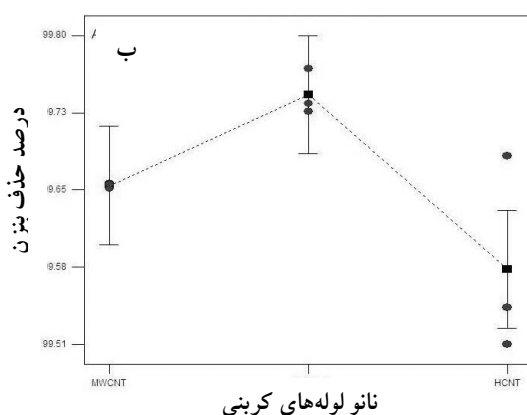
^۲ Design of Experiment (DOE)

^۳ General Factorial Plan

جدول ۲- حذف بنزن و تولوئن توسط MWCNT، SWCNT و HCNT برای غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، غلظت جاذب ۱ گرم در لیتر و زمان تماس ۱۰ دقیقه

جاذب	بنزن		تولوئن	
	C _t	C ₀	درصد حذف	C _t
MWCNT	10 ± 0.2	0.3 ± 0.002	۹۹/۷	0.5 ± 0.002
SWCNT	10 ± 0.2	0.3 ± 0.001	۹۹/۷	0.2 ± 0.001
HCNT	10 ± 0.1	0.4 ± 0.002	۹۹/۶	0.5 ± 0.001

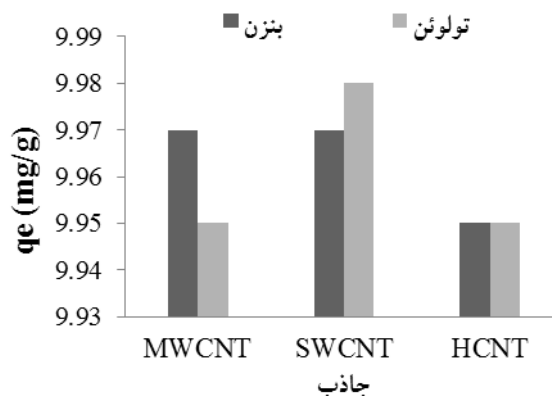
C₀ غلظت اولیه و C_t غلظت ثانویه بر حسب میلی‌گرم در لیتر هستند.



شکل ۵- نمودارهای DOE الف- برای مقایسه حذف بنزن و ب- برای تولوئن، توسط MWCNT، SWCNT و HCNT با غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، غلظت جاذب ۱ گرم در لیتر و زمان تماس ۱۰ دقیقه

همان طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود SWCNT بیش از HCNT و MWCNT می‌تواند بنزن و تولوئن را از محلول آبی حذف کند.

شکل ۶ ظرفیت جذب بنزن و تولوئن در HCNT، SWCNT و MWCNT با غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان تماس ۱۰ دقیقه و میزان همزدن ۲۴۰ دور در دقیقه را نشان می‌دهد.



شکل ۶- ظرفیت جذب بنزن و تولوئن توسط SWCNT، HCNT و MWCNT در غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، غلظت جاذب ۱ گرم در لیتر و زمان تماس ۱۰ دقیقه

شکل ۶ نشان می‌دهد که بنزن بیشتر از تولوئن توسط MWCNT جذب می‌شود ولی SWCNT تولوئن را بیشتر از بنزن جذب می‌کند. همچنین ظرفیت جذب بنزن و تولوئن توسط HCNT با هم برابر است. این حالت ناشی از کمتر بودن میزان انحلال تولوئن (۵۳۰ میلی‌گرم در لیتر) نسبت به بنزن (۱۹۷۰ میلی‌گرم در لیتر)، بیشتر بودن وزن مولکولی تولوئن (۹۲ گرم) نسبت به بنزن (۷۸ گرم) و نقطه جوش بالاتر تولوئن (۱۱۰/۷ درجه سلسیوس) نسبت به نقطه جوش بنزن (۸۰/۱ درجه سلسیوس) است [۵، ۷ و ۱۳].

لو و همکاران بر اساس تحقیقاتی که انجام داده‌اند، دریافته‌اند که در غلظت اولیه ۶۰ میلی‌گرم در لیتر و ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر از بنزن و تولوئن مقدار تولوئن جذب شده در واحد جرم جاذب بیشتر از مقدار بنزن جذب شده است [۵]. همچنین ایوالیوتی و همکاران نشان داده‌اند که ظرفیت جذب جاذبهای دیاتومه‌ای برای حذف تولوئن بیشتر از بنزن است [۷].

دیفلولا^۱ و جرجیس^۲ در مطالعات خود دریافته‌اند که میزان جذب تولوئن در واحد جرم جاذب بیشتر از بنزن است [۹]. سو و همکاران در مطالعات خود نشان داده‌اند که ظرفیت جذب

بنزن و تولوئن توسط نانو لوله‌های اصلاح شده با هیپوکلریت سدیم در غلظت اولیه ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان تماس ۲۴۰ دقیقه و غلظت جاذب ۶۰۰ میلی‌گرم در لیتر برابر ۲۱۲ و ۲۲۵ میلی‌گرم در هر گرم جاذب است. ظرفیت جذب تولوئن نیز بیشتر از بنزن به دست آمد [۱۰].

همچنین در این تحقیق مشخص گردید که ظرفیت جذب (qe) بنزن و تولوئن توسط SWCNT بیشتر از MWCNT و HCNT است به طوری که در غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، نانو لوله کربنی تک دیواره بیشترین ظرفیت جذب را برای تولوئن با ۹/۹۸ میلی‌گرم بر گرم و بنزن با ۹/۹۶ میلی‌گرم بر گرم، نشان می‌دهد. مقایسه نانو لوله‌های کربنی از نظر ظرفیت جذب (qe) نیز مشخص گردید که این جاذبها دارای درجه بندی به صورت SWCNT > MWCNT > HCNT هستند. این مسئله ناشی از وجود گروههای ذاتی شیمیایی بر روی این جاذبها و مشخصات ساختاری آنها در جذب ترکیبات آروماتیک مانند بنزن و تولوئن است. این مسئله نشان می‌دهد که جذب بنزن و تولوئن توسط نانو لوله‌های کربنی به ماهیت شیمیایی سطح جاذب و مشخصات خلل و فرجی آن دارد. چنین نتایج مشابهی نیز توسط سایر محققان در مقالات مختلف ارائه شده است [۹]. بررسی مکانیسم جذب بنزن و تولوئن توسط نانو لوله‌های کربنی بسیار با اهمیت است. با توجه به اینکه تغییر قابل توجهی در میزان pH محلول در طول فرایند جذب اتفاق نیفتاد، می‌توان گفت که مکانیسم جذب این ترکیبات توسط نانو لوله‌های کربنی از حالت دهنده الکترون-گیرنده الکترون تبعیت می‌کند که مستلزم وجود گروههای کربوکسیلیک و اتم اکسیژن بر روی سطح نانو لوله‌های کربنی به عنوان دهنده الکترون و حلقه آروماتیک در بنزن و تولوئن به عنوان گیرنده الکترون است [۵]. چنین نتایجی از مطالعات دیگران بر روی MWCNT نیز به دست آمده است [۱۰]. به علاوه واکنش‌های الکترواستاتیک بین مولکول‌های بنزن و تولوئن و سطح SWCNT را می‌توان به عنوان عامل بالا بودن جذب این ترکیبات توسط SWCNT توصیف نمود. با توجه به اینکه مولکول‌های بنزن و تولوئن از نظر بار، دارای شارژ یون مثبت هستند، بنابراین جذب این مولکول‌ها توسط یک سطح دارای بار منفی مانند SWCNT به‌طور قابل توجهی انجام می‌شود [۵]. این نتایج نشان دهنده جذب بیشتر بنزن و تولوئن توسط نانو لوله‌های کربنی تک دیواره است. جدول ۳ مقدار qe برای بنزن و تولوئن توسط جاذبهای مختلف مانند SWCNT، MWCNT، کربن فعال پودری^۳ و کربن فعال گرانولی^۴ حاصل از این مطالعه را با سایر مطالعات مقایسه نموده است.

³ Powder Activated Carbon (PAC)
⁴ Granular Activated Carbon (GAC)

¹ Daifullah
² Girgis

تولوئن 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 بنزن و تولوئن اختصاص داده شد.

جدول ۴ درصد حذف بنزن و تولوئن توسط نانو لوله‌های کربنی بازیابی شده در اولین بازیابی (SWCNTrec1، MWCNTrec1 و HCNTrec1) و دومین بازیابی (SWCNTrec2، MWCNTrec2 و HCNTrec2) را نشان می‌دهد. نانو لوله‌های بازیابی شده برای حذف بنزن و تولوئن با غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، غلظت نانو لوله‌های کربنی ۱ گرم در لیتر، زمان تماس ۱۰ دقیقه و شدت همزدن ۲۴۰ دور در دقیقه مورد استفاده قرار گرفتند. شکلهای ۷ و ۸ نیز بازدهی حذف بنزن و تولوئن توسط نانو لوله‌های کربنی بازیابی شده مرحله اول و دوم را با نانو لوله‌های کربنی اولیه مقایسه می‌کند.

در این مطالعه مشخص گردید که SWCNT بیشتر از سایر جاذبه‌های مورد استفاده در شرایط یکسان قادر به جذب بنزن و تولوئن است. بنابراین می‌توان از این جاذب در حذف بنزن و تولوئن از آب و یا فاضلاب آلوده شده استفاده نمود.

۳-۲- بازیابی نانو لوله‌های کربنی

یکی از فاکتورهای بسیار مهم در مورد جاذبه‌های استفاده شده برای حذف آلاینده‌ها از آب و فاضلاب، قابلیت بازیافت آنها است. جاذبه‌های نانو علاوه بر اینکه دارای قدرت جذب بالایی هستند باید خاصیت واجد 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 جاذبه‌ها در حالت عادی به علت هزینه‌های بالایی که دارند، نمی‌توانند به صورت محیطی مورد استفاده قرار گیرند، بنابراین مطالعه بازیابی این جاذبه‌ها که در حذف بنزن و

جدول ۳- مقایسه ظرفیت جذب بنزن و تولوئن توسط جاذبه‌های مختلف

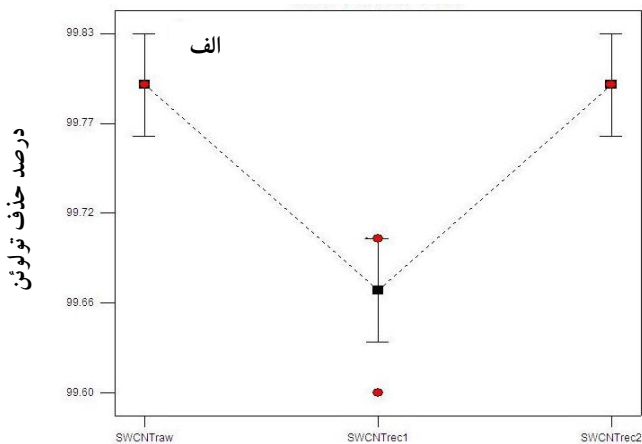
مرجع	شرایط مطالعه	ظرفیت جذب (mg/g)		جاذبه
		بنزن	تولوئن	
مطالعه حاضر	$C_0=10$ و $S/L=0.1/100$, $T=25$, $pH=7$	۹/۹۸	۹/۹۵	MWCNT
مطالعه حاضر	$C_0=10$ و $S/L=0.1/100$, $T=25$, $pH=7$	۹/۹۸	۹/۹۶	SWCNT
مطالعه حاضر	$C_0=10$ و $S/L=0.1/100$, $T=25$, $pH=7$	۹/۹۷	۹/۹۵	HCNT
[۵]	$C_0=200$, $S/L=0.6/100$, $T=25$, $pH=7$	۱۸/۱	۸۰/۱	CNT
[۱۴]	$C_0=35-42$ و $S/L=0.15/100$, $T=25$, $pH=7$	۱۸۳/۱	۱۹۴/۱	GAC
[۱۵]	$C_0=100$ و $S/L=0.1/40$	۴۰	۴۰	PAC
[۹]	$C_0=10$ و $S/L=0.1/100$, $T=25$	۴/۷۶	۵/۵	کربن فعال

T دما (°C)، S/L نسبت جاذب به مایع (g/ml) و C_0 غلظت اولیه (میلی‌گرم در لیتر)

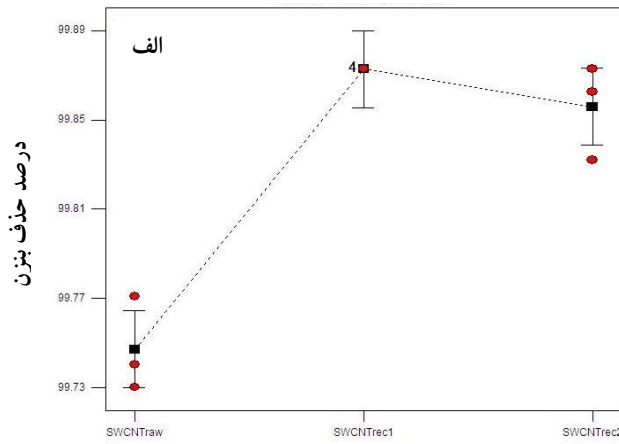
جدول ۴- حذف بنزن و تولوئن توسط SWCNT، MWCNT و HCNT بازیابی شده مرحله اول و دوم با غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، غلظت جاذب ۱ گرم در لیتر و زمان تماس ۱۰ دقیقه

جاذب	بنزن		تولوئن		درصد حذف
	C_t	C_0	درصد حذف	C_t	
MWCNTrec1	0.013 ± 0.001	1.0 ± 0.01	۹۹/۹	0.039 ± 0.001	۹۹/۶
SWCNTrec1	0.013 ± 0.002	1.0 ± 0.02	۹۹/۹	0.033 ± 0.001	۹۹/۷
HCNTrec1	0.015 ± 0.0008	1.0 ± 0.009	۹۹/۸	0.05 ± 0.002	۹۹/۵
MWCNTrec2	0.015 ± 0.002	1.0 ± 0.02	۹۹/۸	0.02 ± 0.0009	۹۹/۷
SWCNTrec2	0.014 ± 0.001	1.0 ± 0.008	۹۹/۹	0.02 ± 0.001	۹۹/۸
HCNTrec2	0.015 ± 0.001	1.0 ± 0.01	۹۹/۸	0.02 ± 0.001	۹۹/۸

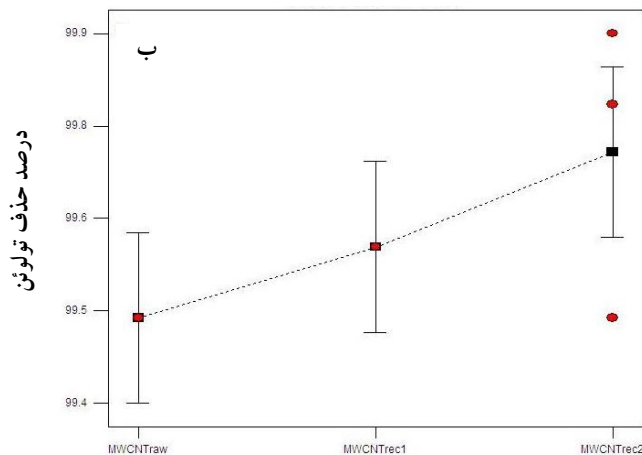
C_0 غلظت اولیه و C_t غلظت ثانویه بر حسب میلی‌گرم در لیتر هستند.



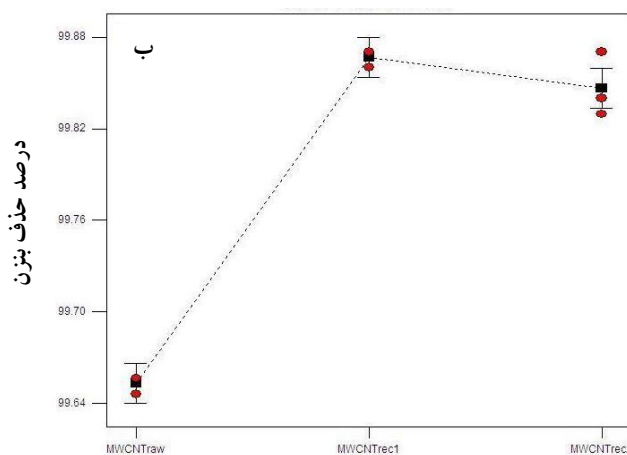
نانولوله‌های کربنی تک دیواره



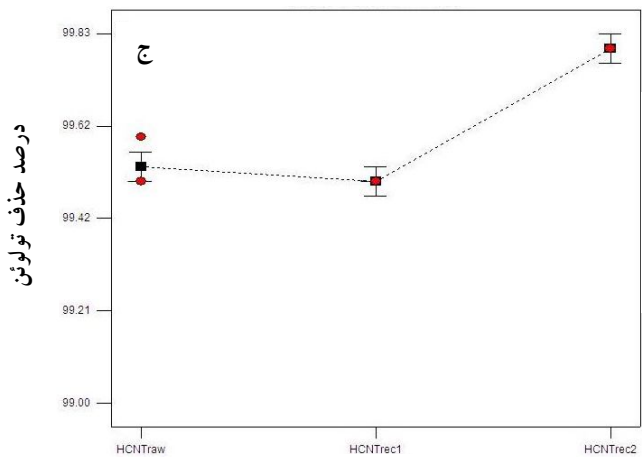
نانولوله‌های کربنی تک دیواره



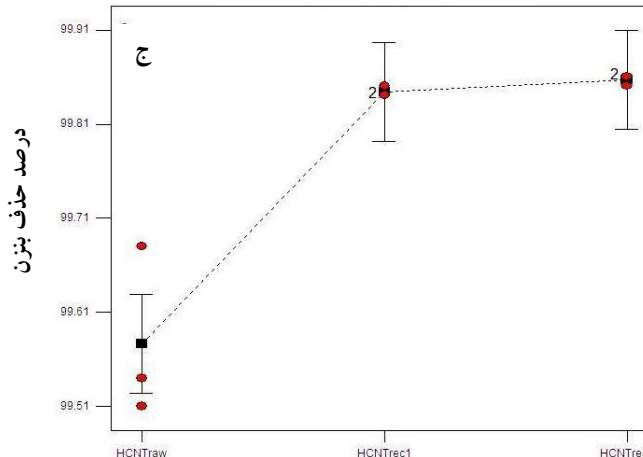
نانولوله‌های کربنی چند دیواره



نانولوله‌های کربنی چند دیواره



نانولوله‌های کربنی هیبرید



نانولوله‌های کربنی هیبرید

شکل ۸- نمودارهای DOE برای مقایسه نانو لوله‌های کربنی اولیه و بازیابی شده با غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، غلظت جاذب ۱ گرم در لیتر و زمان تماس ۱۰ دقیقه در حذف تولوئن: الف- نانو لوله‌های کربنی تک دیواره، ب- نانو لوله‌های کربنی چند دیواره، ج- نانو لوله‌های کربنی هیبرید

شکل ۷- نمودارهای DOE برای مقایسه نانو لوله‌های کربنی اولیه و بازیابی شده با غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، غلظت جاذب ۱ گرم در لیتر و زمان تماس ۱۰ دقیقه در حذف بنزن: الف- نانو لوله‌های کربنی تک دیواره، ب- نانو لوله‌های کربنی چند دیواره، ج- نانو لوله‌های کربنی هیبرید

۴- نتیجه گیری

در مطالعه حذف بنزن و تولوئن از منابع آبی با استفاده از نانو لوله های کربنی مشخص گردید که SWCNT دارای ظرفیت بالاتری نسبت به MWCNT و HCNT (SWCNT>MWCNT>HCNT) است. ظرفیت جذب بنزن توسط MWCNT بیشتر از تولوئن است در حالی که در جذب این آلاینده ها توسط SWCNT تولوئن بیشتر از بنزن جذب می گردد ولی HCNT، بنزن و تولوئن را به یک میزان جذب می نماید.

بعد از بازیابی نانو لوله های کربنی استفاده شده در حذف بنزن و تولوئن که در دو سیکل متوالی انجام گردید، مشخص شد که نانو لوله های کربنی SWCNT، MWCNT و HCNT را می توان در چندین مرحله در تصفیه آب و فاضلاب مورد استفاده قرار داد و آنها را احیا نمود. به علاوه بازیابی این نانو لوله ها توسط گرما می تواند عملکرد آنها را نسبت به حالت اولیه بهبود بخشد که این مسئله ناشی از حذف فلزات احتمالی موجود در دیواره نانو لوله ها و تغییر در ساختار و ماهیت سطحی آنها باشد به طوری که دما باعث افزایش ساختار گرافیتی و کاهش گروه های عملکردی سطحی و کاهش بار منفی سطوح نانو لوله های کربنی می شود.

۵- قدردانی

نویسندگان این مقاله از گروه مهندسی بهداشت محیط و مرکز تحقیقات محیط زیست دانشکده بهداشت به خاطر همکاری در انجام پروژه تحقیقاتی مذکور قدردانی می نمایند. همچنین از دانشگاه علوم پزشکی اصفهان به خاطر تأمین هزینه های مالی و پژوهشکده صنعت نفت به علت همکاری و ساخت نانو لوله های کربنی بر اساس نیاز محققان تشکر به عمل می آورند.

جدول ۳ و شکل های ۷ و ۸ نشان می دهند که نانو لوله های کربنی مورد استفاده در حذف بنزن و تولوئن را می توان به راحتی بازیابی نمود و مجدداً در حذف این آلاینده ها از آب و فاضلاب مورد استفاده قرار داد. به علاوه بازیابی این جاذبها با استفاده از حرارت می تواند بازدهی حذف بنزن و تولوئن از آب و فاضلاب را افزایش دهد به طوری که جاذبهای بازیابی شده بهتر از حالت اولیه آنها عمل کند که این مسئله ممکن است ناشی از حذف کاتالیست های فلزی باشد که در هنگام فرایندهای شیمیایی ساخت این نانو لوله ها در داخل جاذبها باقی مانده اند و حذف آنها توسط گرما باعث بهبود عملکرد آنها می شود. همچنین در اثر گرما دادن به این جاذبها ساختار و ماهیت سطحی کربن به گونه ای تغییر می کند که ساختار گرافیتی آن افزایش و گروه های عملکردی سطحی و شارژ منفی آنها کاهش می یابد [۱۶]. این امر باعث افزایش جذب بنزن و تولوئن توسط نانو لوله های کربنی می شود.

نتایج حاصل از این تحقیق نشان می دهد که بنزن و تولوئن جذب شده توسط SWCNT به راحتی توسط گرما قابل واجدبی است که این مسئله نشان می دهد SWCNT می تواند 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 حاصل شده از این تحقیق می توان انتظار داشت که هزینه واحد نانو لوله های کربنی با بازیابی آنها در آینده کاهش یابد.

در بازیابی نانو لوله های کربنی مقدار کاهش وزن بسیار ناچیز و در حد صرف نظر کردن بود. هر چند که همین کاهش وزن جزئی می تواند ناشی از تبخیر آبی باشد که در جاذبهای کربنی خام وجود داشته و یا ناشی از حذف گروه های کربوکسیلیک یا هیدروکسیل موجود در دیواره نانو لوله های کربنی باشد [۵].

۶- مراجع

- 1- Bielefeldt, A.R., and Stensel, H.D. (1999). "Evaluation of biodegradation kinetic testing methods and longterm variability in biokinetics for BTEX metabolism." *J. of Water Research*, 33(3), 733-740.
- 2- Bina, B., Pourzamani, H., Rashidi, A., and Amin, M.M. (2011). "Ethylbenzene removal by carbon nanotubes from aqueous solution." *J. of Environmental and Public Health*, doi: 10.1155/2012/817187.
- 3- Mathur, A.K., Majumder, C.B., and Chatterjee, S. (2007). "Combined removal of BTEX in air stream by using mixture of sugar cane bagasse, compost and GAC as biofilter media." *J. of Hazardous Materials*, 148(1-2), 64-74.
- 4- Mello, J.M.M.d., de Lima Brandão, H., de Souza, A.A.U., da Silva, A., and de Souza, S.M.d.A.G.U. (2010). "Biodegradation of BTEX compounds in a biofilm reactor-modeling and simulation." *J. of Petroleum Science and Engineering*, 70(1-2), 131-139.
- 5- Lu, C., Su, F., and Hu, S. (2008). "Surface modification of carbon nanotubes for enhancing BTEX adsorption from aqueous solutions." *J. of Applied Surface Science*, 254(21), 7035-7041.

- 6- Lin, S.H., and Huang, C.Y. (1999). "Adsorption of BTEX from aqueous solution by macroreticular resins." *J. of Hazardous Materials*, 70(1-2), 21-37.
- 7- Aivalioti, M., Vamvasakis, I., and Gidarakos, E. (2010). "BTEX and MTBE adsorption onto raw and thermally modified diatomite." *J. of Hazardous Materials*, 178(1-3), 136-143.
- 8- Carmody, O., Frost, R., Xi, Y., and Kokot, S. (2007). "Adsorption of hydrocarbons on organo-clays-- implications for oil spill remediation." *J. of Colloid and Interface Science*, 305(1), 17-24.
- 9- Daifullah, A.A.M., and Girgis, B.S. (2003). "Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX." *J. of Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 214(1-3), 181-193.
- 10- Su, F., Lu, C., and Hu, S. (2010). "Adsorption of benzene, toluene, ethylbenzene and p-xylene by NaOCl-oxidized carbon nanotubes." *J. of Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 353(1), 83-91.
- 11- Pourzamani, H., Bina, B., Rashidi, A., and Amin, M. (2012). "Performance of raw and regenerated multi- and single-walled carbon nanotubes in xylene removal from aqueous solutions." *Int. J. of Environmental Health Engineering*, 1(1), 4.
- 12- Pourzamani, H., Bina, B., Amin, M.M., and Rashidi, A. (2012). "Monoaromatic pollutant removal by carbon nanotubes from aqueous solution." *J. of Advanced Materials Research*, 488, 934-939.
- 13- Gomes, H.T., Samant, P.V., Serp, P., Kalck, P., Figueiredo, J.L., and Faria, J.L. (2004). "Carbon nanotubes and xerogels as supports of well-dispersed Pt catalysts for environmental applications." *J. of Applied Catalysis B: Environmental*, 54(3), 175-182.
- 14- Wibowo, N., Setyadhi, L., Wibowo, D., Setiawan, J., and Ismadji, S. (2007). "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. of Hazardous Materials*, 146(1-2), 237-242.
- 15- Koh, S.M., and Dixon, J.B. (2001). "Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene." *J. of Applied Clay Science*, 18(3-4), 111-122.
- 16- Lu, C., and Su, F. (2007). "Adsorption of natural organic matter by carbon nanotubes." *J. of Separation and Purification Technology*, 58(1), 113-121.