

Investigation of BTEX Removal from Aqueous Solution by Single Wall Carbon Nanotubes Coated with ZnO

M. Zahedniya¹, Z. Ghazi Tabatabaei²

1. MSc Student, Department of Chemical Engineering, Ahar Branch, Islamic Azad University, Ahar, Iran

2. Assist. Prof., Department of Applied Chemistry, Ahar Branch, Islamic Azad University, Ahar, Iran

(Corresponding Author) zghazitabatabai@yahoo.com

(Received Oct. 3, 2016 Accepted Apr. 3, 2017)

To cite this article :

Zahedniya, M., Ghazi Tabatabaei, Z., 2018, "Investigation of BTEX removal from aqueous solution by single wall carbon nanotubes decorated with ZnO." Journal of Water and Wastewater, 29(2), 1-11. Doi: 10.22093/wwj.2017.62042.2252. (In Persian)

Abstract

Monoaromatics of Benzene, Toluene, Ethyl Benzene and Xylene which are abbreviated as BTEX, are among the most important environmental pollutants. Due to high solubility of BTEX in water, it is emitted to the aquatic environment with a very high speed. Adsorption by carbon nanotubes is regarded as one new treatment method. The aim of this study was to investigate the removal of BTEX from aqueous solutions through adsorption by single wall carbon nanotubes coated with Zinc oxide nanoparticles. The prepared nanoparticles were characterized by FT IR, XRD, FESEM and EDAX. First, the pHZPC was determined. Then, the effect of different operating parameters such as the amount of sorbent, contact time, pH, temperature and ionic strength were studied through batch method in order to obtain optimal conditions for the adsorption process. The optimum conditions for BTEX removal from aqueous solution by ZnO/SWCNTs was obtained as following: pH=6, contact time=20 min, adsorbent concentration=300 mg/L, amount of sorbent=10mg, T=20°C and salt concentration= 2g/L. The results showed that single wall carbon nanotubes coated with zinc oxide effectively adsorbs BTEX from water and it has a good potential for treating wastewater contaminated with petroleum

Keywords: BTEX, Single Wall Carbon Nanotubes, Nanoparticles, Adsorption, Water pollution.



کارایی نانولوله‌های کربنی تک دیواره پوشیده شده با ذرات اکسید روی در حذف آلاینده BTEX از محلول‌های آبی

مریم زاهدنیا^۱، زهره قاضی طباطبایی^۲

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

۲- استادیار، گروه شیمی کاربردی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

(نویسنده مسئول) zghazitabatabai@yahoo.com

پذیرش ۹۶/۱/۱۴

دریافت ۹۵/۷/۱۲

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

زاهدنیا، م.، قاضی طباطبایی، ز.، ۱۳۹۷، "کارایی نانولوله‌های کربنی تک دیواره پوشیده شده با ذرات اکسید روی در حذف آلاینده BTEX از محلول‌های آبی"

مجله آب و فاضلاب، ۲۹(۲)، ۱۱-۱. Doi: 10.22093/wwj.2017.62042.2252

چکیده

مونوآروماتیک‌های بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلین که به اختصار BTEX نامیده می‌شوند، از آلاینده‌های زیست محیطی بسیار مهم به شمار می‌آیند. قابلیت حل شدگی BTEX در آب زیاد است و این نوع آلودگی در محیط‌های آبی با سرعت بسیار زیادی منتشر می‌شوند. یکی از روش‌های مورد توجه در تصفیه، فرایند جذب توسط نانولوله‌های کربنی به‌عنوان یک روش نوین است. هدف از این پژوهش حذف BTEX به روش جذب سطحی با استفاده از نانولوله‌های کربنی تک دیواره پوشیده شده با نانو ذرات اکسید روی از محلول‌های آبی بود. نانو کامپوزیت تهیه شده با استفاده از FTIR، XRD، FESEM و EDAX شناسایی شد. pH نقطه صفر بار جاذب تعیین شد. سپس تأثیر پارامترهای عملیاتی مختلف با هدف به دست آوردن شرایط مطلوب برای انجام فرایند جذب از جمله مقدار نانوجاذب، زمان تماس، pH، دما و قدرت یونی محلول به روش ناپیوسته مطالعه شد. شرایط مطلوب برای حذف توسط نانولوله‌های کربنی در ۲۰ دقیقه تماس، pH برابر ۶، مقدار جاذب ۱۰ میلی‌گرم، دمای ۲۰ درجه سلسیوس و غلظت نمک ۲ گرم در لیتر به دست آمد. نتایج این پژوهش نشان داد که نانولوله‌های کربنی تک دیواره پوشیده شده با اکسید روی به‌طور مؤثری بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلین را از آب جذب می‌نماید و دارای پتانسیل خوبی برای تصفیه فاضلاب‌های آلوده به مواد نفتی است.

واژه‌های کلیدی: BTEX، نانو لوله‌های کربنی تک دیواره، نانو ذرات، جذب سطحی، آلودگی آب

۱- مقدمه

(Tellez et al. 2002). همچنین در حین فرایندهایی که برای استخراج و پالایش نفت خام و گاز طبیعی مورد استفاده قرار می‌گیرند، حجم بسیار زیادی آب ایجاد می‌شود که حاوی مقدار بسیار زیادی از این هیدروکربن‌های نفتی است. این آب تولید شده در فرایند تولید نفت و گاز بیشترین حجم آب‌های تولید شده را دارد. در هنگام بروز حوادث و یا ایجاد مشکل در پالایشگاه‌ها نیز مقدار زیادی از این هیدروکربن‌های نفتی به صورت مخلوط با آب ایجاد می‌شوند که به راحتی باعث آلودگی خاک، آب‌های سطحی و یا آب‌های زیرزمینی می‌شوند (Lu et al. 2008). شدت اثرات بهداشتی در مواجهه با این مواد با توجه به میزان جذب و مدت زمان

ترکیبات آلی فرار، ترکیبات بالقوه سرطان‌زا و خطرناکی هستند که در دهه‌های گذشته نگرانی‌های محیط زیستی قابل توجهی را در سرتاسر جهان به وجود آورده‌اند. بیشترین مقدار این ترکیبات در پساب‌های صنایع شیمیایی و پالایشگاه‌ها وجود دارند. یک گروه خاص از این هیدروکربن‌های نفتی بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلین (BTEX) هستند که پتانسیل زیادی در آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی دارند (Rent et al. 2011 & Smith et al. 2000). این ترکیبات آلی فرار از مهم‌ترین محصولات نفتی هستند که در صنایع شیمیایی برای تهیه حلال‌های آلی مورد استفاده قرار می‌گیرند



هستند.

- شیارهای موجود در سطح خارجی نانولوله‌ها.

- سطح خارجی نانولوله‌ها که سطوح منحنی سطح خارجی نانولوله‌ها هستند (Kondratyuk & Yates 2007). جذب سطحی در نانولوله‌هایی که انتهای آنها بسته است، در شیارهای جذب انجام می‌شود (Singh et al. 2010). همچنین سطوح نانولوله‌ها را می‌توان از طریق تصفیه شیمیایی اصلاح نمود تا ظرفیت جذبشان افزایش یابد (He et al. 2009). از طرفی، با به‌کارگیری هم‌زمان نانولوله‌های کربنی و اکسیدهای فلزی می‌توان از قابلیت جذبی نانولوله‌های کربنی و توانایی کاتالیزوری اکسیدهای فلزی برای حذف آلاینده از جریان سیال استفاده کرد (Deng et al. 2012). نانو ذرات اکسید روی یکی از نانو ذرات معدنی پرکاربرد است که به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی مناسب، مورد توجه قرار گرفته است. از جمله خواص ویژه نانو ذرات ZnO می‌توان به پایداری شیمیایی زیاد، ثابت دی الکتریک کم، ضریب کوپل الکترومکانیکی زیاد، فعالیت کاتالیزوری زیاد و خاصیت ضد باکتری اشاره کرد (Martinson & Reddy 2009; Chen et al. 2011; Labrosse et al. 2008).

در این پژوهش اثر نانولوله‌های کربنی تک دیواره پوشیده شده با نانوذرات ZnO در رفع آلودگی از آب‌های آلوده به BTEX به صورت کمی بررسی شد و مقدار بهینه‌ای از شرایط واکنش به دست آورد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد و دستگاه‌ها

در این پژوهش نانولوله‌های کربنی تک دیواره از پژوهشگاه صنعت نفت تهران با خلوص بیش از ۸۵ درصد با قطر داخلی ۱۰ تا ۲۰ نانومتر و طول ۱۰ میکرومتر خریداری شد. بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن (BTEX) با خلوص ۹۹ درصد، اسید سولفوریک ۹۸ درصد، اسید نیتریک ۶۵ درصد، اسید هیدروکلریدریک ۳۷/۵ درصد و استات روی از شرکت Merck آلمان تهیه شدند.

برای تعیین غلظت باقیمانده آلاینده‌ها در هر لحظه از اسپکتروفتومتر UV-Visible مدل DR5000 شرکت HACH آمریکا استفاده شد. بعد از نمونه‌برداری و صاف کردن محلول، جذب آن در طول موج بیشینه BTEX ثبت شد. برای شناسایی

تماس با آن متفاوت است و اثرات آن می‌تواند به صورت تحریک مخاطی، سوزش و سوختگی پوستی، سرگیجه، تهوع، تشنج تا مرگ در اثر فلج سیستم تنفسی بروز کند (Mathur et al. 2007; Esplugas, et al. 2002).

بنابراین حذف این ترکیبات از منابع آبی به‌ویژه آب‌های سطحی و زیرزمینی الزامی است. حذف ترکیبات آلی از محیط‌های آبی با روش‌های تصفیه مختلف از جمله انعقاد و لخته‌سازی، الکتروشیمیایی، تجزیه کاتالیتیکی و فتوکاتالیتیکی، تجزیه زیستی، فیلتراسیون غشائی، جذب سطحی، فرایندهای تبادل یونی، پرتودهی و روش‌های ترکیبی امکان‌پذیر است (Litter 2005). در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته با وجود تجزیه‌پذیری زیاد، مقدار معدنی‌سازی کم می‌شود و گاهی سمیت پساب افزایش می‌یابد. همچنین فرایندهای غشایی به تجهیزات گران و انرژی زیاد نیاز دارند. سایر روش‌ها نیز معایبی همچون هزینه بالای تصفیه، نیاز به تصفیه تکمیلی، تشکیل فرآورده‌های جانبی خطرناک، تولید مقادیر بالای لجن، راندمان پایین و کاربرد برای غلظت‌های کم آلاینده هستند (Chan et al. 2011). یک فرایند مؤثر جایگزین، جذب سطحی است که در آن به راحتی از جاذب جامد بدون تجزیه شیمیایی استفاده می‌شود. این روش به علت مزیت‌هایی همچون اثربخشی و کارایی بالا، بهره‌برداری و کاربرد آسان، قابلیت دسترسی آسان به میزان وسیعی از جاذب‌ها و عدم تولید لجن، بسیار مورد توجه قرار گرفته است (Mukherjee et al. 2007). اخیراً استفاده از نانولوله‌های کربنی به دلیل خواص مغناطیسی، مکانیکی و الکترونیکی منحصر به فرد و خواص برجسته نظیر هدایت حرارتی مناسب، انعطاف‌پذیری زیاد، چگالی کم، تخلخل و نیز نسبت سطح به حجم زیاد، ساختارهای کوچک و لایه‌بندی شده به‌عنوان جاذب‌های مناسب برای حذف انواع آلاینده‌ها در پژوهش‌های مختلف مورد توجه قرار گرفته‌اند (Ma et al. 2010). ویژگی‌های جذب سطحی توسط نانولوله‌های کربنی به توزیع سایت‌های مختلف جذب بر روی نانولوله‌های کربنی بستگی دارد، سایت‌های مختلفی برای جذب بر روی نانولوله‌های کربنی وجود دارد که عبارت‌اند از: - سایت‌های داخلی که منافذ داخلی برخی نانولوله‌های خاص هستند که تنها در صورتی که انتهای نانولوله‌ها باز باشد، قابل دستیابی هستند.

- کانال‌های روزنه‌ای که کانال‌های خاص بین دسته‌های نانولوله‌ها



شد تا واکنش به‌طور کامل با گروه‌های اکسیدی توسط همزن مغناطیسی صورت پذیرد، پس از آن، نانولوله‌ها برای جداسازی محصولات ناخواسته در واکنش، رقیق و با آب دیونیزه چندین بار شستشو شدند تا pH نهایی به pH خنثی برسد و در نهایت در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت در آون خلا خشک شد (Saleh 2011).

۲-۳-۲- عامل دار کردن نانولوله‌های کربنی

سنتر نانو کامپوزیت ZnO - SWNTs در دو مرحله صورت گرفت (Zhu et al. 2006).

در مرحله اول ابتدا مقدار ۱/۱ گرم استات روی دو آبه در ۲۵۰ میلی‌لیتر دی اتیلن گلیکول حل شد. سپس ۱۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه به محلول اضافه شد و بر روی همزن مغناطیسی در دمای ۱۵۰ تا ۱۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۵ دقیقه قرار گرفت. سپس در دمای اتاق به مدت ۲ ساعت برای تشکیل سل ZnO بی حرکت قرار داده شد. در مرحله بعدی، مقدار معینی از نانولوله‌های کربنی اصلاح شده در محلول سل بالایی با استفاده از سونکیت برای ۳۰ دقیقه دیسپرس شد و به مدت یک و نیم ساعت در دمای ۱۶۰ تا ۱۸۰ درجه سلسیوس بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. بعد از این مدت به مخلوط اجازه داده شد تا در دمای اتاق سرد شود. نانوکامپوزیت ZnO - SWNTs بعد از سانتریفیوژ و شستشو با اتانول و آب دیونیزه در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت خشک شد.

شناسایی، تعیین خلوص و اندازه ذرات نانوجاذب با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز، پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی مشخص شد.

۲-۴- آزمایش‌های جذب سطحی

آزمایش جذب سطحی با جاذب ZnO-SWNTs به روش ناپیوسته انجام شد. تغییرات غلظت BTEX در مدت زمان آزمایش نسبت به پارامترهای مختلف نظیر مقدار نانوجاذب، pH، زمان تماس، دمای واکنش و قدرت یونی محلول مورد ارزیابی قرار گرفت. به منظور مقایسه بهتر تأثیر عامل مورد بررسی، عوامل دیگر در شرایط پایه، ثابت نگه داشته شدند. همه آزمایش‌ها در ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتری حاوی ۱۰۰ میلی‌لیتر مخلوط آلاینده با غلظت ۳۰۰

گروه‌های عاملی از دستگاه FTIR مدل Perkin Elmer استفاده شد. برای تعیین فاز بلورینگی ذرات از دستگاه XRD مدل D8 ADVANCE و به منظور بررسی مورفولوژی سطح و تعیین اندازه ذرات از دستگاه FESEM مدل SIGMA VP استفاده شد.

۲-۲- آماده‌سازی آلاینده‌های آبی

در این پژوهش برای تهیه آلاینده BTEX، ابتدا یک محلول استوک با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر از هریک از آلاینده‌ها تهیه شد. با توجه به این که انحلال‌پذیری مونوآروماتیک‌ها در آب حدود ۴۰ درصد است، لذا نمونه‌های آزمایشگاهی برای یک ساعت بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفتند تا محلول کاملاً یکنواختی به دست آید (Miao et al. 2015)؛ سپس محلولی با غلظت ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر از مخلوط آلاینده‌ها تهیه شد و با استفاده از اسپکتروفتومتری UV-Visible مقدار جذب محلول صاف شده، تعیین شد.

۲-۳- عامل دار کردن نانولوله‌های کربنی

۲-۳-۱- اکسید کردن نانولوله‌های کربنی تک دیواره

به منظور ایجاد اتصال پیوندی قوی میان آلاینده و سطح خارجی نانولوله‌های کربنی باید ناخالصی‌ها از سطح نانولوله‌های کربنی زدوده شود و گروه‌های عاملی در سطح خارجی نانولوله‌های کربنی ایجاد شود.

از آن جا که نانولوله‌های کربنی سطح آب‌گریزی دارند، برای پراکندگی بهتر آن‌ها در محلول‌ها باید سطح آن‌ها از طریق روش‌های عامل دار کردن کووالانسی و غیرکووالانسی با گروه‌های عاملی اکسیژن دار اصلاح شوند. به همین دلیل و از طرفی برای حذف ناخالصی‌های موجود در نانولوله‌های کربنی و افزایش ظرفیت جذب نانولوله‌ها و بهبود پراکندگی نانولوله‌های کربنی در ماتریس فلزی با تبدیل رشته‌های طویل به قسمت‌های کوتاه‌تر، با انتهای باز، فرایند اسید شویی توسط اسید نیتریک و اسید سولفوریک انتخاب شد (Liu et al. 1998). برای این منظور ۱ گرم از نانولوله به ۱۲۰ میلی‌لیتر اسید، شامل مخلوطی از HNO₃ ۶۵ درصد و H₂SO₄ ۹۸ درصد به نسبت ۱ به ۳، اضافه شد. مخلوط در حمام اولتراسونیک به مدت یک ساعت قرار گرفت تا نانولوله‌های کربنی به‌طور کامل در آن توزیع شوند. پس از آن به مدت ۴ ساعت بر روی همزن مغناطیسی در دمای ۸۰ تا ۹۰ درجه سلسیوس مخلوط



اطراف 1500 cm^{-1} مربوط به ساختار گرافیتی نانولوله کربنی است. وجود ارتعاش در $900-1100\text{ cm}^{-1}$ نشان‌دهنده وجود عوامل کربوکسیل (C=O)، 1562 cm^{-1} عامل کربوکسیلیک (C=O)، 2400 و 3400 cm^{-1} عامل هیدروکسیل (-OH) و ارتعاش ناحیه 530 cm^{-1} مربوط به عامل Zn-O است که در نوک، دیواره داخلی و خارجی نانولوله کربنی قرار گرفته‌اند (Atieh et al. 2010; Smith 1999)

شکل ۱ در قسمت a نانولوله‌های کربنی اولیه که دارای مقادیری ناخالصی هستند را نشان می‌دهد. در طی فرایند اسیدشویی گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل روی سطح خارجی نانولوله ایجاد می‌شود که با توجه به قسمت b شکل ۱ مشاهده می‌شود شدت خط‌ها و پارازیت‌ها نسبت به نمونه اولیه کاهش یافته و گروه‌های سطحی نمونه‌ها یکنواخت‌تر شده است. این مطلب به معنی حذف آلودگی و ناخالصی‌ها از سیستم است. طیف FTIR نمونه‌های عامل‌دار شده با اکسید روی در قسمت c در شکل ۱ نشان می‌دهد که عامل فعال سطحی اکسید روی، توسط سطح ذرات اسید شویی جذب شده است، بنابراین استفاده از اکسید روی می‌تواند گروه‌های عاملی جدید و مناسبی را روی سطح نانولوله‌های کربنی ایجاد کند که به توزیع بهتر آنها در محیط‌های مختلف کمک می‌نماید.

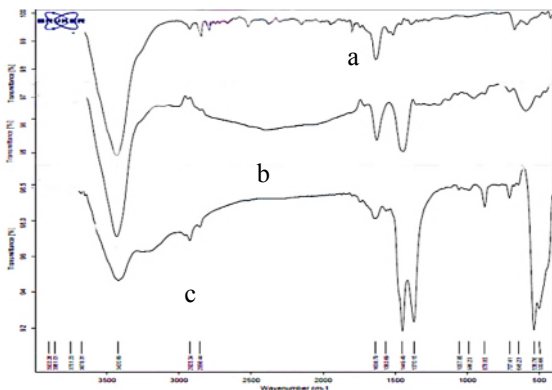


Fig. 1. FTIR spectrum curves, a) CNTs, b) Modified carbon nanotubes, c) Functionalized carbon nanotubes

شکل ۱- FTIR، a- نانولوله کربنی تک دیواره، b- نانولوله کربنی

اصلاح شده، c- نانولوله کربنی عامل‌دار شده

۳-۲- بررسی ساختار بلوری و سایز کریستالی ZnO/SWCNTs

توسط طیف‌سنجی پراش اشعه ایکس (XRD)

شکل ۲ الگوی پراش اشعه ایکس ZnO/SWCNTs را در محدوده زاویه پرتو دهی 90° تا $10^\circ = 2\theta$ نشان می‌دهد.

میلی‌گرم در لیتر با مقدار معینی نانوجاذب بر روی همزن مغناطیسی با سرعت 200 rpm انجام شد که در فواصل زمانی معین (۵ دقیقه) نمونه‌برداری از محلول انجام می‌گرفت. برای صاف کردن محلول، نانوجاذب از میکروفیلتر عبور داده شد و با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis مقدار جذب محلول صاف شده، تعیین شد. برای تعیین درصد غلظت BTEX حذف شده از معادله ۱ استفاده شد

$$\text{Removal}(\%) = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

که در این معادله

A_0 و A_t به ترتیب جذب اولیه و جذب در لحظات مختلف است. همچنین مقدار BTEX جذب شده (q_t) بر روی سطح جاذب برحسب میلی‌گرم جذب شونده بر گرم جاذب در لحظات مختلف از معادله ۲ محاسبه شد

$$q_t = \left(\frac{C_0 - C_t}{m} \right) \times v \quad (2)$$

که در آن

C_0 غلظت آلاینده در لحظه صفر، C_t غلظت آلاینده در هر لحظه، m جرم جاذب و v حجم محلول است.

برای بررسی مکانیسم جذب ابتدا pH_{ZPC} توسط آزمایش‌های ناپیوسته تعیین شد. برای این منظور ابتدا یک سری ارلن مایر 50 میلی‌لیتر از آب دیونیزه با pH ابتدایی در محدوده اسیدی تا قلیایی آماده شد و به هر کدام 10 میلی‌گرم نانولوله عامل‌دار شده اضافه شد و به مدت یک شب در دمای 25 درجه سلسیوس باقی ماند تا به حالت تعادل برسد. بعد از این مدت زمان، pH نهایی توسط pH متر اندازه‌گیری و نمودار آن در مقابل pH ابتدایی برای هر دو محدوده اسیدی و قلیایی رسم شد. pH_{ZPC} را می‌توان نقطه‌ای در نظر گرفت که منحنی pH نهایی در مقابل pH ابتدایی خط $x=y$ را قطع می‌کند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی تشکیل گروه‌های عاملی سطحی

شکل ۱ نتایج ارتعاشات FTIR را برای نانولوله‌های کربنی اولیه، نانولوله‌های کربنی اصلاح شده و عامل‌دار شده نشان می‌دهد. پیک



نمونه پوشیده از طلا، حاکی از حضور عناصر C، Zn و O است و عدم حضور عناصر زائد مؤید خلوص این نانو ذرات است. پیک مشاهده شده در ۲/۱ eV مربوط به عنصر طلا است. همان طور که مشاهده می شود، بیشترین درصد، مربوط به عنصر کربن است که این امر خود دلیلی بر نقش نانولوله های کربنی به عنوان پایه برای اکسید روی توزیع شده بر روی آن است.

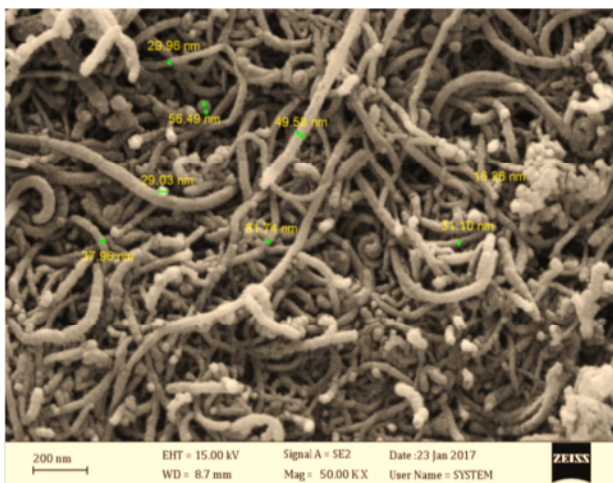


Fig. 3. FESEM image of ZnO/SWCNT_s
شکل ۳- تصویر FESEM نانو کامپوزیت ZnO/SWCNT_s

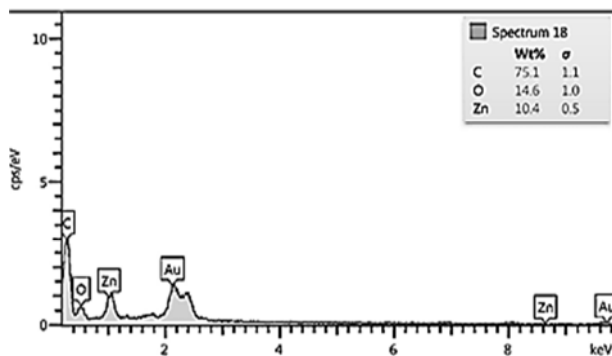


Fig. 4. EDX curve of ZnO/SWCNT_s
شکل ۴- نمودار EDX، نانو کامپوزیت ZnO/SWCNT_s

۳-۵- بررسی اثر pH

pH از فاکتورهای مهمی است که از طریق تأثیر بر ساختار آلاینده و بار سطحی جاذب در فرایند جذب تأثیر می گذارد. با توجه به شکل ۵ ملاحظه می شود که pH_{ZPC} برای نانولوله های کربنی مورد استفاده در این پژوهش برابر ۶/۶ است. این نتیجه بدان معناست که در pHهای بالاتر از ۶/۶ بار سطحی نانولوله ها منفی است. یکی از

پیک پهن و قوی موجود در زوایای ۲θ برابر با ۳۲/۰۸°، ۳۴/۶۶°، ۳۶/۵۵°، ۴۷/۷۸°، ۵۶/۸۰°، ۶۳/۰۷°، ۶۸/۱۶° و ۶۹/۳۷° به ترتیب مربوط به ساختارهای (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۱۰)، (۱۰۳)، (۱۱۲) و (۲۰۱) کریستالی ZnO است. پیک های موجود در زوایای ذکر شده کاملاً منطبق بر الگوی استاندارد XRD با داده های فایل (JCPDS No. 36-1451)^۱ می باشند. پیک پهن و قوی موجود در زوایای برابر ۲۶/۰۷ = ۲θ بر فرم (۰۰۲) ساختار گرافیت همگراگونی اشاره کرده و مبین اتصال نانولوله های کربنی و نانو کریستال های اکسید روی است (Chen et al. 2003). با استفاده از رابطه دبای شرر (d = kl/βcosθ)، اندازه بلورهای ZnO حدود ۲۳nm محاسبه شد.

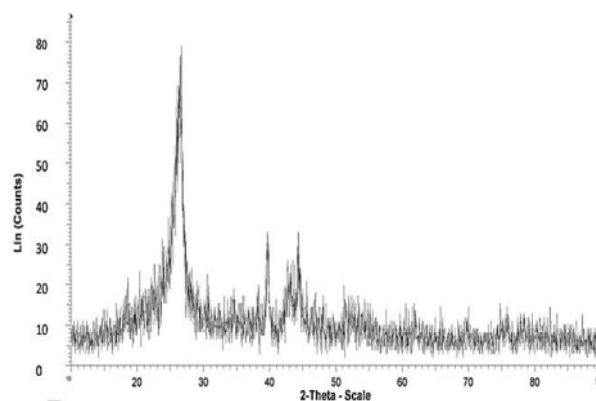


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of ZnO/SWCNT_s
شکل ۲- طیف XRD نانو کامپوزیت ZnO/SWCNT_s

۳-۳- بررسی مورفولوژی ZnO/SWCNTs با استفاده از فناوری FESEM

در ویژگی های یک نانوکامپوزیت نه تنها نوع فازها بلکه شکل، اندازه و توزیع آن ها نیز مؤثر است. بنابراین مطالعه این ویژگی ها در ساختار میکروسکوپی و به منظور ارزیابی رفتار نمونه ضروری است. با توجه به تصویر FESEM گرفته شده از نانو ساختار ZnO/SWCNTs که در شکل ۳ ارائه شده است، نانو ذرات ZnO بر روی نانولوله های کربنی به خوبی تثبیت شده اند.

۳-۴- بررسی آنالیز عنصری نانو کامپوزیت ZnO/SWCNTs

به منظور تأیید حضور اجزای مطلوب مورد نظر، آنالیز کیفی عنصری EDX بر روی نمونه انجام گرفت (شکل ۴). نتایج آنالیز عنصری

¹ Joint Committee of Powder Diffraction Standards



با غلظت ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر از مخلوط آلاینده‌ها تهیه شد و پس از اضافه کردن ۱۰ میلی‌گرم از نانو جاذب عامل‌دار شده به آن مدت زمان‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵ و ۴۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. پس از صاف کردن، میزان جذب محلول اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل از بررسی تأثیر زمان تماس بر راندمان حذف BTEX در بازه زمانی صفر تا ۴۰ در شکل ۷ نشان می‌دهد که سرعت حذف در زمان ۲۰ دقیقه اول بسیار سریع بوده و به تدریج کند شده است. علت این روند ممکن است تعداد زیاد جایگاه‌های فعال موجود در سطح جاذب در ابتدای فرایند باشد که به دنبال آن سرعت جذب بر روی سطح جامد افزایش می‌یابد. اما با گذشت زمان این جایگاه‌ها اشغال می‌شود و منجر به کاهش بازدهی جذب می‌شود (Hyung & Kim 2008). شکل ۷ همچنین نشان می‌دهد که بازدهی جذب BTEX در زمان‌های بعد از ۲۰ دقیقه تغییرات قابل ملاحظه‌ای نداشته است. این حالت ممکن است ناشی از کامل شدن ظرفیت جذب SWNATs-ZnO باشد. بر این اساس برای فرایند جذب در این پژوهش زمان تعادل، ۲۰ دقیقه در نظر گرفته شد.

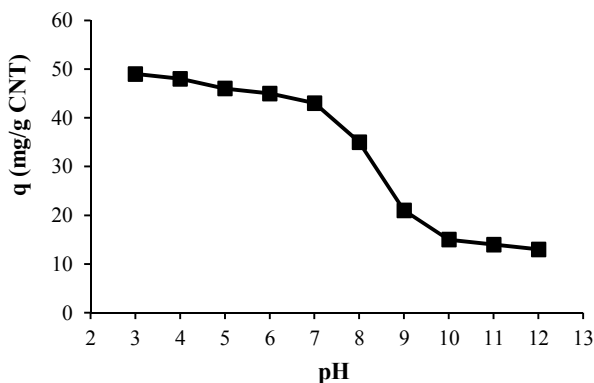


Fig. 6. Effect of pH on BTEX removal by CNTs ([BTEX]=300mg/l, [ZnO/SWCNT_s]₀=0.01g/250mL, T=20±1 °C)

شکل ۶- اثر pH بر میزان جذب سطحی نانو لوله های کربنی در حذف BTEX (غلظت اولیه BTEX ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر، مقدار دز جاذب ۰/۰۱ گرم در ۲۵۰ میلی لیتر، دما ۲۰ درجه سلسیوس)

۳-۷- بررسی اثر غلظت نانو جاذب

به منظور بررسی اثر غلظت نانو جاذب در حذف آلاینده‌ها، محلولی با غلظت ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر از مخلوط آلاینده‌ها تهیه شد و

دلایل کاهش pH_{ZPC} در نانولوله‌های عامل‌دار شده اثر دانسیته گروه‌های عاملی کربوکسیلی است. به‌منظور بررسی اثر pH، محلول‌هایی با pH در محدوده ۳ تا ۱۲ با اسید هیدروکلریک و هیدروکسید سدیم و به کمک دستگاه pH متر آماده شد. در این مرحله pH به‌عنوان تنها متغیر آزمایش بوده و آزمایش‌ها با ثابت در نظر گرفتن سایر پارامترها به‌صورت غلظت آلاینده BTEX ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر و ۱۰ میلی‌گرم از نانو جاذب در مدت زمان ۲۰ دقیقه انجام شد. با توجه به شکل ۶ مشخص است که با ثابت بودن غلظت BTEX و تغییر میزان pH از ۳ تا ۱۲ میزان سطح جذبی با کاهش pH افزایش یافته است. این نتایج با دیگر پژوهش‌هایی که از جاذب‌هایی مثل کربن فعال برای جذب سطحی مواد آلی استفاده نموده‌اند، نیز همخوانی دارد (Machado et al. 2011). هنگامی که pH افزایش می‌یابد بار مواد آلی با گروه‌های کربوکسیلی و فنلی بیشتر منفی شده، بنابراین در pH‌های بالاتر نیروهای دافعه بین BTEX و نانو جاذب افزایش یافته که این موارد به نوبه خود موجب کاهش مقدار جذب سطحی مواد آلی بر روی نانولوله‌های کربنی می‌شود (Li et al. 2002). با توجه به این مطالب و pH اولیه محلول استوک مقدار pH برابر ۶ برای این پژوهش لحاظ شد.

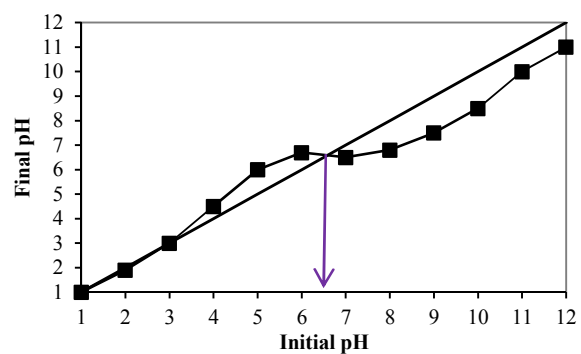


Fig. 5. pH_{ZPC} curves for CNTs ([SWCNT_s]₀=0.01g/50mL, T=20±1 °C)

شکل ۵- نمودار pH نقطه صفر (pH_{ZPC}) برای نانو لوله های کربنی (غلظت اولیه نانولوله ۰/۰۱ گرم در ۵۰ میلی لیتر، دما ۲۰ درجه سلسیوس)

۳-۶- بررسی زمان تماس

زمان تماس واکنش به‌عنوان یکی دیگر از متغیرهای مؤثر در واکنش جذب، با دامنه ۵ تا ۴۰ دقیقه مورد سنجش قرار گرفت. به‌منظور بررسی زمان تماس نانو جاذب در حذف آلاینده، محلولی



افزایش دسترسی مولکول‌های BTEX به جایگاه‌های فعال موجود در سطح جاذب، دلیل اصلی افزایش بازدهی حذف در مقابل افزایش مقادیر غلظت جاذب است (Cheng et al. 2012). همچنین این نمودار بیانگر این موضوع است که با عامل‌دار نمودن نانولوله‌های کربنی توسط ذرات اکسید روی درصد حذف افزایش قابل توجهی دارد.

۳-۸- اثر دمای واکنش

تأثیر دماهای مختلف بر فرایند جذب BTEX در شرایط بهینه شده و در شکل ۹ نشان داده که افزایش دما از صفر تا ۲۰ درجه سلسیوس راندمان حذف را افزایش می‌دهد. این افزایش کارایی ممکن است به دلیل انبساط جاذب و در نتیجه افزایش محل‌های فعال بیشتر برای حذف BTEX باشد. اما افزایش دما از ۲۰ تا ۴۵ درجه سلسیوس، سبب کاهش راندمان حذف به میزان ۵/۳ درصد شد. کاهش راندمان حذف با افزایش دما نشان می‌دهد جذب BTEX بر روی SWNTs-ZnO یک فرایند آگروترومیک (گرمازا) بوده است. سایر پژوهشگران نیز در پژوهش‌های خود به گرمازا بودن فرایند جذب ترکیبات آروماتیکی بر روی جاذب‌هایی نظیر بنتونیت و کربن فعال اشاره کرده‌اند (Rao et al. 2009 & Saeedi et al. 2011).

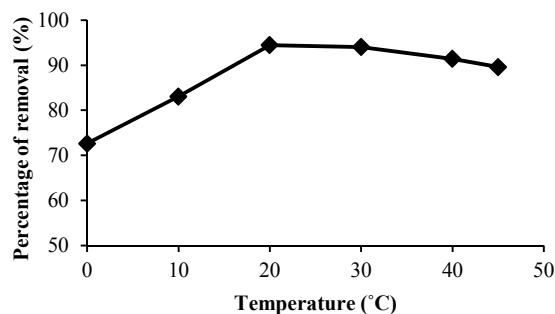


Fig. 9. Impact of temperature on BTEX removal ([BTEX]=300mg/L, [ZnO/SWCNT_s]₀=0.01g/250mL, pH=6)

شکل ۹- بررسی دمای واکنش در حذف BTEX (غلظت اولیه BTEX ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر، مقدار دز جاذب ۰/۰۱ گرم در ۲۵۰ میلی لیتر، pH برابر ۶)

۳-۹- اثر قدرت یونی

برای بررسی تاثیر قدرت یونی محلول بر روی کارایی نانولوله‌های سنتز شده در حذف BTEX از یون سدیم به صورت سولفات سدیم،

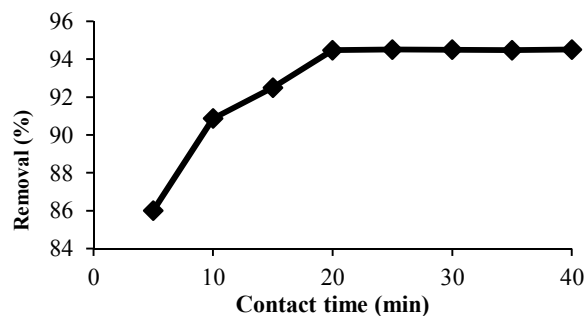


Fig. 7. Effect of contact time on BTEX removal ([BTEX]=300mg/L, [ZnO/SWCNT_s]₀=0.01g/250mL, T=20±1 °C, pH=6)

شکل ۷- بررسی زمان ماند در حذف آلاینده BTEX (غلظت اولیه BTEX ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر، مقدار دز جاذب ۰/۰۱ گرم در ۲۵۰ میلی لیتر، دما ۲۰ درجه سلسیوس و pH برابر ۶)

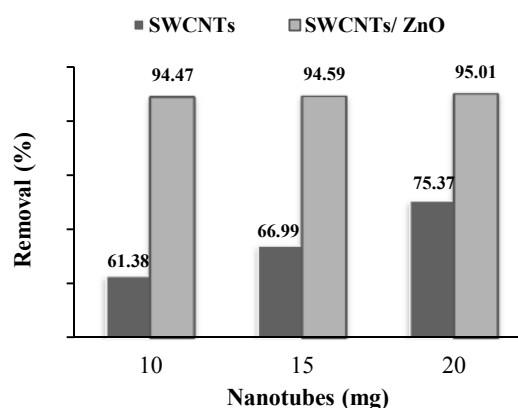


Fig. 8. Effect of nano-sorbent concentration on BTEX removal ([BTEX]=300mg/L, pH=6, T=20±1 °C, Contact Time=20 min)

شکل ۸- بررسی اثر غلظت نانو جاذب در حذف BTEX (غلظت اولیه BTEX ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر، دما ۲۰ درجه سلسیوس، زمان تماس ۲۰ دقیقه و pH برابر ۶)

مقادیر ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم از نانو جاذب اصلاح شده و عامل‌دار شده به آن اضافه گردید و پس از ۲۰ دقیقه هم زدن بر روی همزن مغناطیسی میزان جذب محلول‌های صاف شده اندازه‌گیری شد که نتایج حاصل در شکل ۸ نشان داده شده است. نتایج حاصل از بررسی تغییرات غلظت‌های مختلف SWNTs-ZnO و SWNTs در حذف آلاینده آلی BTEX، مطابق شکل ۸ بر روی کارایی حذف BTEX بیانگر این موضوع است که افزایش غلظت جاذب بر روی مقادیر جذب و بازدهی حذف اثر مثبت داشته است؛ زیرا افزایش مکان‌های آزاد جذب BTEX بر روی سطح جاذب و با



برای سطح نانولوله کربنی، رقابت می‌کنند که کارایی حذف کمتر می‌شود (Kuo et al. 2008 & Sun et al. Zhang, 2012).

۴- نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر از نانولوله‌های کربنی تک دیواره پوشیده شده با نانو ذرات اکسید روی در حذف آلاینده‌های نفتی (BTEX) از محلول‌های آبی استفاده شد. نتایج حاصل از آزمایش‌ها نشان داد که حذف این آلاینده از محلول توسط نانولوله‌های کربنی تک دیواره پوشیده شده با نانو ذرات اکسید روی تحت شرایط اسیدی با مقدار بهینه جاذب ۱۰ میلی‌گرم، زمان تماس ۲۰ دقیقه، دمای ۲۰ درجه سلسیوس و غلظت نمک ۲ گرم در لیتر بهتر صورت می‌گیرد، به طوری که راندمان تا ۹۵ درصد افزایش می‌یابد. با توجه به اثرات سوء بهداشتی BTEX و سایر ترکیبات آلی وابسته به این مواد در محیط زیست، نتایج حاصل شده در مقایسه با کارایی سایر روش‌ها، استفاده از نانولوله‌های کربنی تک دیواره پوشیده شده با نانو ذرات اکسید روی را می‌توان به عنوان یک روش مناسب در حذف BTEX از پساب صنایع نفتی و پتروشیمی‌ها، استفاده مجدد از پساب و کاهش اثرات سوء غیر قابل جبران زیستی آنها مطرح نمود.

۵- قدردانی

نویسندگان این مقاله مراتب قدردانی خود را از معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر که امکانات علمی و آزمایشگاهی لازم در راستای اجرای این پروژه را فراهم نمودند، اعلام می‌نمایند.

جدول ۱- درصد کارایی حذف BTEX از محلول آبی با استفاده از جاذب نانولوله کربنی- اکسید روی در غلظت نمک‌های مختلف (غلظت اولیه BTEX ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر، مقدار دز جاذب ۰/۰۱ گرم در ۲۵۰ میلی لیتر، دما ۲۰ درجه سلسیوس و pH برابر ۶)

Table 1. Percentage of BTEX removal from aqueous solution using ZnO/SWCNTs in different salt concentrations ([BTEX]=300mg/L, [ZnO/SWCNTS] 0 =0.01g/250mL, T=20±1 °C , pH=6)

Salt Concentration (mg/l)	CaCl ₂	NaCl	K ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄
500	88.16	97.81	98.75	96.67	74.05
1000	91.67	98.13	99.35	96.73	76.34
1500	92.03	98.32	99.56	96.83	77.91
2000	95.56	98.46	99.83	96.43	78.82

کربنات سدیم و کلرید سدیم، یون کلسیم به صورت کلرید کلسیم و یون پتاسیم به صورت کلرید پتاسیم استفاده شد. نتایج به دست آمده در جدول ۱ نشان می‌دهد که با افزایش قدرت یونی محلول، کارایی حذف بیشتر می‌شود. به طوری که کلرید پتاسیم در مقابل دیگر نمک‌های افزوده شده تأثیر بسزایی در کاهش BTEX و جذب آن توسط نانولوله جاذب دارد. همچنین ملاحظه شد که با افزایش غلظت نمک در محلول، باقیمانده BTEX کاهش می‌یابد. حضور یون‌ها به دو طریق سیستم را تحت تأثیر قرار می‌دهد. از یک طرف قدرت یونی محلول را بهبود می‌دهد که مطابق با نتایج افزایش قدرت یونی، می‌تواند نانولوله کربنی- اکسید روی را تقویت کرده و کارایی حذف را بهبود بخشد. با این حال افزایش بیش از حد یون‌ها می‌تواند اثر منفی داشته باشد. از طرف دیگر اگر آلاینده‌های مورد پژوهش حاوی یون باشند، با یون‌های موجود در ترکیبات آلاینده

References

- Atieh, M.A., Bakather, O.Y., Al-Tawbini, B., Bukhari, A.A., Abuilaiwi, F.A. & Fettouhi, MB., 2010, "Effect of carboxylic functional group functionalized on carbon nanotubes surface on the removal of lead from water", *Bioinorganic Chemistry Application*, doi: 10.1155/2010/603978.
- Chan, S.H.S., Wu., Y., Juan, J.C. & The, C.Y., 2011, "Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye wastewater", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 86, 1130-1158.
- Chen, L., Xie, H., & Yu, W., 2011, "Functionalization methods of carbon nanotubes and its applications", *Carbon Nanotubes Applications on Electron Devices*, 41 (2), 215-222.
- Chen, W.X., Tu, J.P., Wang, L.Y., Gran, H.Y., Xu, Z.D. & Zhang X.B., 2003, "Tribological application of carbon nanotubes in a metal-based composite coating and composites", *Carbon*, 41, 215-222.



- Cheng, Z., Tan, A.L.K., Tao, Y., Shan, D., Ting, K.E. & Yin, X.J., 2012, "Synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles and applications in the removal of heavy metals from industrial wastewater", *International Journal of Photoenergy*, 20(12),18-28.
- Deng, Q., Ren, T. & Yuan, Z., 2012, "Mesoporous manganese oxide nanoparticles for the catalytic total oxidation of toluene", *Journal of Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, 108(2), 507-518.
- Esplugas, S., Gimenez, J., Contreras, S., Pascual, E. & Rodriguez, M., 2002, "Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation", *Water Research*, 36(4),1034-1042.
- He, C., Tian, F. & Liu, S., 2009, "A carbon nanotube/alumina network structure for fabricating alumina matrix composites", *Journal of Alloys and Compound*, 478(1), 816-819.
- Hyung, H. & Kim, J-H., 2008, "Natural organic matter (NOM) adsorption to multi-walled carbon nanotubes: Effect of NOM characteristics and water quality parameters", *Environmental Science & Technology*, 42(12), 4416-4421.
- Kuo, C.Y., Wu, C.H. & Wu, J.Y., 2008, "Adsorption of direct dyes from aqueous solutions by carbon nanotubes: Determination of equilibrium, kinetics and thermodynamics parameters", *Journal of Colloid and Interface Science*, 327(2), 308-315.
- Kondratyuk, P. & Yates, J., 2007, "Molecular views of physical adsorption inside and outside of singlewall carbon nanotubes", *Acc. Chem. Res.*, 40(10):995-1004.
- Labrosse, M.R., Shi, W. & Johnson, J.K., 2008, "Adsorption of gases in carbon nanotubes: Are defect interstitial sites important", *Langmuir*; 24(17), 9430-9439.
- Li, F.S., Yuasa, A., Ebie, K., Azuma, Y., Hagishita, T. & Matsui, Y., 2002, "Factors affecting the adsorption capacity of dissolved organic matter onto activated carbon: Modified isotherm analysis", *Water Research*, 36(18), 4592-4604.
- Litter, M.I., 2005, "Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment", *Environmental Photochemistry Part II*, 2, 325-366.
- Liu, J., Rinzler, A.G., Dai, H., Hafner, J.H., Bradley, R.K., Boul, P. J., et al. 1998, "Fullerene pipes", *Science*, 280(5367), 1253-1256.
- Lu, C., Su, F. & Hu, S., 2008, "Surface modification of carbon nanotubes for enhancing BTEX adsorption from aqueous solutions", *Applied Surface Science*, 254(21), 7035-7041.
- Machado, F. M., Bergmann, C.P., Fernandes, T. H. M., Lima, E. C., Royer, B., Calvete, T. et al., 2011, "Adsorption of reactive red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon", *Hazardous Materials*, 192(3), 1122-1131.
- Martinson, C.A., Reddy, K.J., 2009, "Adsorption of arsenic(III) and arsenic(V) by cupric oxide nanoparticles", *Journal of Colloid. Inter. Sci.*, 336(2), 406-411.
- Mathur, A.K., Majumder, C.B. & Chatterjee, S., 2007, "Combined removal of BTEX in air stream by using mixture of sugar cane bagasse, compost and GAC as biofilter media", *Joural of Hazardous Materials*, 148(1-2), 64-74.



- Miao, Y., Yunpeng, H., Zhang, C. & Liu, T., 2015, "Hierarchically organized nano composites derived from low-dimensional nanomaterials for efficient removal of organic pollutants", *Journal of Current Organic Chemistry*, 19(2), 115-126.
- Mukherjee, S., Kumar, S., Misra, A.K. & Fan, M., 2007, "Removal of phenols from water environment by activated carbon, bagasse ash and wood charcoal", *Chemical Engineering Journal*, 129(1), 133-142.
- Ma, P.C., Siddiqui N.A., Marom, G. & Kim, J., 2010, "Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites", *A Review Composites; Part A*, 41, 1345-1367.
- Rao, M.M., Ramana, D., Seshiah, K., Wang, M. & Chien, S., 2009, "Removal of some metal ions by activated carbon prepared from Phaseolus aureus hulls", *Journal of Hazardous Materials*, 166(2), 1006-1013.
- Rent, X., Chen, C., Nagatsu, M. & Wang, X., 2011, "Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review", *Journal of Chemical Engineering*, 170(2), 395-410.
- Saeedi, M., Zarei, A. & Bazrafshan, E., 2011, "Adsorption of phenol from contaminated water by using activated carbon and carbon-skinned almonds and walnuts", *Journal of Environmental Health Science & Engineering*; 12(2), 11-19.
- Saleh, T.A., 2011, "The influence of treatment temperature on the acidity of MWCNT oxidized by HNO₃ or a mixture of HNO₃/H₂SO₄", *Applied Surface Science*, 257(17), 7746-7751.
- Singh, J., Im, J., Whitten, J.E., Soares, J.W. & Steeves, D.M., 2010, "Chemisorption of a thiol-functionalized ruthenium dye on zinc oxide nanoparticles: Implications for dye-sensitized solar cells", *Chem. Phys. Lett.*, 497(4), 196-199.
- Smith, B., 1999, *Infrared spectral interpretation. a systematic approach*, CRC Press, Boca Raton.
- Smith, C.J., Perfetti, T.A., Rumble, M.A., Rodgman, A. & Doolittle, D.J., 2000, "IARC group 2A carcinogens reported in cigarette mainstream smoke", *Food Chem. Toxicol.*, 38(4), 371-383.
- Sun, K., Zhang, Z., Gao, B., Wang, Z., Xu, D. & Jin, J., 2012, "Adsorption of diuron, fluridone and norflurazon on single-walled and multi-walled carbon nanotubes", *Science of the Total Environment*, 439, 1-7.
- Tellez, G.T., Nirmalakhandan, N. & Gardea-Torresdey, J.L., 2002, "Performance evaluation of an activated sludge system for removing petroleum hydrocarbons from oilfield produced water", *Advances in Environmental Research*, 6(4), 455-470.
- Zhu, L.P., Huang, W.Y., Ma, L.L., Fu, S.Y., Yu, Y., Jia, Z.J., 2006, "Synthesis and characteristics of ZnO-CNTs nanocomposites", *Acta Phys. Chim. Sin.*, 22 (10), 1175-1180.

