

بررسی ایزوترم و سینتیک جذب نفتالین از محلول های آبی توسط نانوتیوب های کربنی چند جداره

ساهره فضل الهی^۱، امیرحسام حسنی^{۱*}، مهدی برقی^۲، حمیدرضا پورزمانی^۳

(۱) گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط زیست و انرژی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

(۲) گروه مهندسی شیمی و نفت، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

(۳) گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران

تاریخ دریافت: ۹۳/۹/۱۵

تاریخ پذیرش: ۹۴/۵/۲۵

چکیده

مقدمه: نفتالین متقدم ترین هیدروکربن آروماتیک با دو حلقه بنزنی است که با عث کم خونی و آسیب به شبکه چشم می شود و برای گیاهان و آبزیان نیز سمیت دارد. در این مطالعه حذف این ترکیب از آب با نانولوله کربنی چند دیواره با هدف تعیین بیشترین راندمان حذف و تعیین مقدار پهنه متغیرهای آزمایش بررسی می شود.

مواد و روش ها: این مطالعه در شرایط آزمایشگاهی ناپیوسته انجام شده که در آن تاثیر پارامترهایی نظیر زمان ماند(دقیقه ۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰، ۱۸۰)، غلظت نانولوله کربنی چند دیواره (۰/۱، ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۵، ۱ و ۲ گرم در لیتر)، غلظت محلول (۰/۱-۵-۳-۷/۵-۱۰-۱۵ میلی گرم بر لیتر) و pH (۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۰ میلی گرم بر لیتر نفتالین) در حذف نفتالین بررسی شده است. داده های تجربی تعادل جذب با مدل های مختلف ایزوترم جذب لانگمیر و فروندلیخ ارزیابی و همراه با سینتیک جذب از طریق مقایسه ضریب تبیین (R^2) مورد بررسی و به وسیله نرم افزار Excel مورد تحلیل قرار گرفته است.

یافته های پژوهش: حداکثر ظرفیت جذب سطحی نفتالین بر روی نانوتیوب های کربنی چند جداره ۳۳/۳ میلی گرم بر گرم در pH اسیدی (pH=۳) و زمان مناسب جهت دستیابی به حداکثر جذب نفتالین و حالت تعادل، ۹۰ دقیقه می باشد. با افزایش دوز جاذب از ۰/۲ به ۰/۳ گرم در لیتر راندمان حذف برای محلول نفتالین با غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم در لیتر از ۹۷ درصد به ۹۹/۹۹ درصد و با افزایش غلظت اولیه نفتالین از ۳ به ۱۰ میلی گرم در لیتر در pH=۳ و زمان ۹۰ دقیقه از ۷۳/۳۳ درصد به ۹۹/۹۹ درصد افزایش می یابد. مکانیسم جذب با ایزوترم جذب فروندلیخ ($R^2=0/99$) سازگار بوده و از سینتیک جذب درجه اول ($R^2=0/96$) تبعیت می کند.

بحث و نتیجه گیری: نانوتیوب های کربنی چند جداره به دلیل اندازه کوچک، سطح مقطع زیاد و در نتیجه واکنش پذیری بسیار زیاد، به عنوان جاذب جهت حذف نفتالین از آب راندمان بالایی دارد.

واژه های کلیدی: نانو لوله های کربنی چند دیواره، هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای، جذب، ایزوترم، نفتالین

*نویسنده مسئول: گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط زیست و انرژی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

مقدمه

در سال های اخیر آلودگی برخی از منابع آب شرب، بهداشتی و کشاورزی به هیدروکربن های نفتی به عنوان یکی از عمده ترین معضلات زیست محیطی در کشور مطرح می باشد. نفتالین ($C_{10}H_8$)، ساده ترین عضو هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای (PAHs) است که شامل دو حلقه بنزنی چسبیده به هم است که حالت رزونانسی دارد و به کربن های مشترک بین دو حلقه، اتم هیدروژن متصل نیست (۱) (شکل شماره ۱). نفتالین به نام های آلبوکربن، کافور قیر، قیر سفید، نفتالن، نفتن، توپ بید نیز گفته می شود و ماده ای سمی است که در اثر احتراق ناقص حامل های انرژی، فعالیت مراکز صنعتی، حمل یا تخلیه نامناسب نفتکش ها، آتش سوزی های ناخواسته و هم چنین در برش های سبک و سنگین نفت خام وجود دارد. یکی از استفاده های اصلی از نفتالین در ایالات متحده به عنوان یک ماده خام برای سنتز فتالیک انیدرید برای ساخت پلاستیک ها، رنگ ها و حل کننده ها است. نفتالین برای گندزدایی و حشره کشی کاربرد فراوانی دارد. آژانس های مختلف محیط زیست مانند آژانس حفاظت محیط زیست ایالات متحده (EPA) و نیز آژانس بین المللی تحقیقات سرطانی (IARC) ورود این ترکیب به محیط زیست، مخصوصاً از طریق آب را هشدار داده اند. که دو منشاء طبیعی (آتش سوزی جنگل ها، فعالیت آتشفشانی و مواد آلی در طبیعت) و فعالیت های انسانی (منبع اصلی ورود) دارد. حلالیت نفتالین در آب در محدوده بین ۳۰۰۰۰ میکروگرم بر لیتر و ۴۰۰۰۰ میکروگرم بر لیتر در $25^{\circ}C$ گزارش شده است (۲). نفتالین پس از جذب به طور گسترده ای توزیع می شود. در چربی به مدت دو هفته، می تواند در تمام بافت های آزمایش شده تشخیص داده شود که توزیع نسبی آن به شرح زیر است: پوست < کبد < مغز = خون < عضلات < قلب. از عوارض مسمومیت با نفتالین کم خونی همولیتیک (که منجر به خستگی، کم اشتها، بیقراری و اضطراب می شود)، ایجاد آسیب های عصبی در کودکان، آسیب به جگر، تهوع، سردرد، خونریزی، تب، ناراحتی های کبدی، تشنج و کما (تماس حاد) اذیت

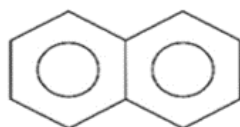
چشم، گیجی، برانگیختگی و شوریدگی، درد شکم، اذیت مثانه، عرق زیاد، یرقان، از کار افتادن کلیه ها و ورم پوست (تماس مزمن) می باشد. با توجه به عوارض فوق سازمان بهداشت جهانی میزان مجاز آن در آب آشامیدنی را ۰/۰۵ میلی گرم بر لیتر اعلام کرده است، بنا بر این حذف آن از پساب صنعتی و آب حائز اهمیت است (۳). از روش های حذف نفتالین می توان به فرآیندهای فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی اشاره کرد. به علت این که ترکیباتی نظیر نفتالین جزء آلاینده های آلی با مقاومت بسیار بالا هستند، در روش های بیولوژیکی به دلیل حلقه های بنزنی در هیدروکربن های آروماتیک بازدهی حذف بیولوژیک به شدت کاهش یافته و میکروارگانیسم ها قادر به شکستن این ساختارها نمی باشند و هم چنین دارای هزینه بالا و تاثیر کمی در تجزیه آن ها هستند. بنا بر این استفاده از روش های فیزیکی و شیمیایی بسیار مناسب تر است (۴). در بین روش های فیزیکی و شیمیایی مختلف، فرآیند جذب موثرترین فرآیند حذف آلودگی می باشد. مزایای این فرآیند در مقایسه با دیگر فرآیندهای جداسازی، سادگی در بهره برداری و ارزان بودن است (۵). مشکلات استفاده از روش های رایج تصفیه آب به منظور حذف آلاینده های نفتی محققان را به مطالعه و ارائه روش های نوین سوق داده است (۶). Gotovac و همکاران در سال ۲۰۰۶ به جذب سطحی نفتالین از محلول تری کلرواتیلن بر روی نانولوله های کربنی تک دیواره SWCNT پرداختند و یک جذب قوی از نفتالین بر روی سطح خارجی نانولوله کربنی تک دیواره را نشان دادند (۷). از آن جایی که بحران آب یکی از مسائل اساسی مناطق خشک و نیمه خشک از جمله ایران است، می توان از فناوری نانو در زمینه حذف آلاینده ها در صنعت تصفیه آب استفاده کرد. یکی از مهم ترین شاخه های فناوری نانو، نانولوله های کربنی هستند که خاصیت جذب بسیار خوبی برای ترکیبات مختلف آلی و یون های معدنی از خود نشان داده اند (۸). لذا، این مطالعه با هدف بررسی حذف نفتالین از محیط های آبی با استفاده از نانولوله های کربنی چند دیواره انجام شده است و اهداف تحقیق

تعیین بالاترین راندمان حذف و مقدار بهینه متغیرهای آزمایش (زمان تماس، pH، غلظت نانولوله کربنی چند دیواره و غلظت محلول مورد بررسی می باشد).

مواد و روش ها

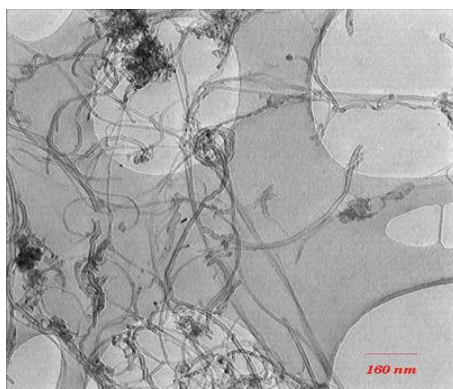
این مطالعه تجربی به صورت ناپیوسته و در آزمایشگاه آب دانشگاه شهرکرد انجام گردیده است. نانوتیوپ های کربنی چند دیواره Mutlti (MWCNTs) Walled Carbon Nanotubes از شرکت پیشگامان نانومواد خریداری شد که دارای سطح ویژه $233 \text{ m}^2/\text{g}$ ، قطر داخلی ۳-۵ نانومتر، قطر خارجی ۱۵-۵ نانومتر و طول ۵۰ میکرومتر و درجه خلوص بیشتر از ۹۵ درصد بود. جهت بررسی موقعیت قرارگیری گروه های عامل در سطح نانوتیوپ از تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) Scanning Electron Microscop و ساختار از میکروسکوپ الکترونی عبوردهنده (TEM) Transmission Electron Microscopy و سطح

مخصوص نانوتیوپ ها توسط روش بت Brunauer Teller Emmett (BET) استفاده شد که در این راستا از داده های ارائه شده توسط این شرکت بهره گیری شده است. تصویری از TEM و SEM مربوط به نانوتیوپ های کربنی چند جداره مصرفی در شکل شماره ۲ و ۳ نشان داده شده است. در این مطالعه، از نفتالین مرک آلمان برای تهیه نمونه ها استفاده شده است. سایر مواد استفاده شده نیز از شرکت مرک آلمان می باشد. جهت انجام مطالعه ابتدا محلول ۱۰ میلی گرم در لیتر نفتالین تهیه گردید و سپس برای تهیه سایر غلظت ها مورد استفاده قرار گرفت. سنجش غلظت نفتالین با استفاده از منحنی استاندارد تهیه شده با غلظت های ۰/۱، ۰/۵، ۱، ۳، ۵، ۷/۵، ۱۰ میلی گرم در لیتر توسط اسپکتروفتومتر UV/Vis و معادله بهترین خط برازش به دست آمده با ضریب هم بستگی مناسب انجام شد ($R^2=0.999$).

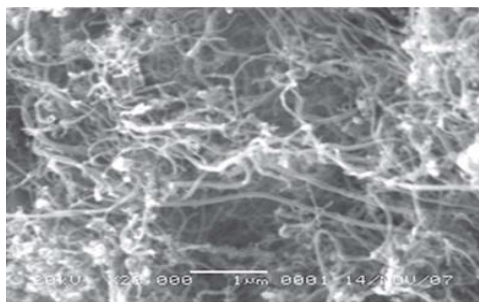


Naphthalene
 C_{10}H_8

شکل شماره ۱. ساختار شیمیایی نفتالین



شکل شماره ۲. تصویر TEM نانولوله های کربنی



شکل شماره ۳. تصویر (SEM) از نانوتیوب کربنی چند دیواره

ایزوترمی، غلظت های مختلفی از نفتالین (۳، ۵/۷، ۱۰) میلی گرم بر لیتر (دلیل انتخاب غلظت ۳ میلی گرم بر لیتر تایید نوع ایزوترم غالب در یک غلظت کم و تأیید صحت مطابقت با ایزوترم غالب است) با دوز جاذب ۰/۳ گرم در لیتر در $pH=3$ تهیه شدند. محلول های مورد نظر برای ۹۰ دقیقه بر روی شیکر با سرعت ۱۴۰ دور در دقیقه و در دمای اتاق قرار داده شد. پس از طی زمان مورد نظر نمونه ها در دور ۳۵۰۰rpm به مدت ۵ دقیقه سانتریفوژ گردید و بعد از صاف سازی میزان جذب آن با اسپکتروفتومتر در طول ۲۵۴ نانومتر قرائت گردید. در این مطالعه، دو مدل سینتیک درجه اول کاذب و درجه دوم کاذب نیز مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش های سینتیک با تغییر زمان تماس ۱۸۰، ۱۲۰، ۹۰، ۶۰، ۳۰، ۱۵، ۵ دقیقه و با غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم در لیتر نفتالین و دوز جاذب ۰/۲ گرم بر لیتر انجام شد. ضریب تعیین برای نشان دادن این موضوع که تا چه اندازه معادله رگرسیونی نمونه ها، داده ها را به نیکویی برازش می کند، استفاده گردید و مدل های مختلف ایزوترم و سینتیک جذب از طریق مقایسه ضریب تعیین (R^2) کل تعداد نمونه ها به وسیله نرم افزار Excel، مورد تحلیل قرار گرفتند.

یافته های پژوهش

در این مطالعه که در سیستم ناپیوسته انجام شد راندمان حذف نفتالین از محلول های آبی به متغیرهای زمان تماس، دوز جاذب، غلظت اولیه نفتالین و pH بستگی داشت. نتایج بررسی تاثیر زمان تماس بر حذف نفتالین از محلول آبی توسط نانولوله کربنی چند دیواره برای غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم بر لیتر محلول نفتالین نشان داد که اگر چه میزان جذب نفتالین با افزایش زمان تماس افزایش می یابد، اما با افزایش زمان از

در ادامه تاثیر فاکتورهای مختلفی نظیر زمان تماس، (دقیقه ۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۸۰) دوز جاذب (۰/۱، ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۵، ۱ و ۲ گرم در لیتر)، غلظت نفتالین (۱-۵-۱۰-۱۵-۳۰-۵۰-۷۰-۱۰۰-۱۵۰ میلی گرم بر لیتر) و pH (۳، ۵، ۷، ۱۰)، حذف نفتالین در غلظت ۳، ۵/۷ و ۱۰ میلی گرم بر لیتر، بر روی میزان جذب مطالعه گردید. با ثابت نگاه داشتن چند متغیر، راندمان حذف نفتالین به وسیله نانوتیوب کربنی چند جداره بر اساس یک پارامتر متغیر، بررسی شد تا مقدار بهینه متغیرها به دست آید. از بطری های شیشه ای در بسته ۵۰ میلی لیتری برای انجام آزمایش ها (به تعداد ۳۵ نمونه و با ۳ بار تکرار مجموعاً ۱۰۵ نمونه) استفاده شد. H_2SO_4 ، HCl ۰/۱ نرمال جهت تنظیم pH استفاده شد. جهت تجزیه و تحلیل نتایج از نرم افزار اکسل استفاده گردید. میزان نفتالین در نمونه ها با اسپکتروفتومتر $uv\ visible$ در طول موج ۲۵۴ نانومتر اندازه گیری شد (۹).

میزان نفتالین جذب شده به وسیله جاذب از فرمول زیر محاسبه گردید.

$$q_e = (c_0 - c_e)V/W$$

q_e : مقدار نفتالین جذب شده به ازای وزن جاذب در زمان تعادل (mg/g)

c_0 : غلظت اولیه نفتالین در محلول (mg/l)

c_e : غلظت تعادلی نفتالین در محلول (mg/l)

V : حجم محلول (l)

W : وزن جاذب (g)

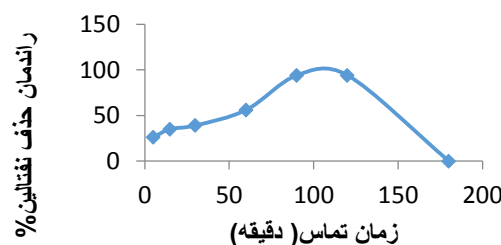
درصد حذف نفتالین از محلول با استفاده از فرمول زیر محاسبه گردید.

$$\text{درصد حذف نفتالین} = [(c_0 - c_e) / c_0] * 100$$

مدل های جذب فروندلیچ و لانگمویر برای آنالیز معادله جذب استفاده شدند و جهت تعیین مدل های

کربنی چند دیواره در این تحقیق ۹۰ دقیقه منظور شد. و در زمان ۱۸۰ دقیقه به دلیل پدیده واجذبی در محلول ایجاد کدورت می کند(نمودار شماره ۱).

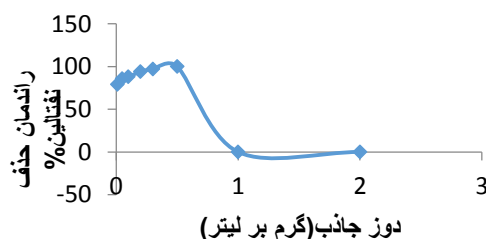
سرعت جذب نفتالین کاسته می شود. به طوری که پس از زمان ۹۰ دقیقه میزان تغییرات بسیار اندک می باشد. بنا بر این زمان بهینه جذب نفتالین برای نانوتیوب



نمودار شماره ۱. بررسی زمان تماس بر کارایی حذف نفتالین از آب با نانولوله کربنی چند دیواره (غلظت ۱۰ mg/l و دوز جاذب ۰/۲ g)

این نکته ضروری است که با افزایش دوز جاذب به ۱ گرم بر لیتر و ۲ گرم بر لیتر در شرایط ذکر شده کارایی حذف کاهش می یابد(نمودار شماره ۲).

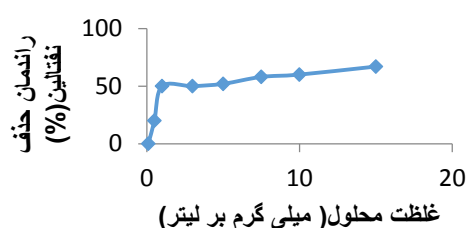
نتایج بررسی تاثیر غلظت جاذب بر میزان جذب نفتالین نشان داد با افزایش غلظت نانوتیوب کربنی به عنوان جاذب از ۰/۱ گرم بر لیتر به ۰/۵ گرم بر لیتر بر میزان درصد حذف نفتالین افزوده می شود. اما توجه به



نمودار شماره ۲. بررسی تاثیر دوز جاذب بر کارایی حذف نفتالین از آب با نانولوله کربنی چند دیواره (غلظت ۱۰ mg/l و زمان تماس ۹۰ دقیقه)

اولیه رسیدن به زمان تعادل را تحت تاثیر قرار نمی دهد. اما به طور موثری مقدار نفتالین جذب شده در واحد وزن نانولوله کربنی یعنی مقدار q را افزایش می دهد. می توان نتیجه گرفت که اگر مقدار جاذب بدون تغییر باقی بماند، مقدار نفتالین جذب شده روی جاذب با افزایش غلظت اولیه نفتالین موجود در محلول افزایش می یابد(نمودار شماره ۳).

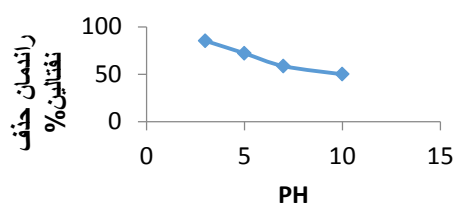
نتایج تاثیر غلظت اولیه محلول نفتالین بر میزان جذب آن توسط نانولوله کربنی چند دیواره نشان داد که افزایش غلظت اولیه محلول نفتالین سبب افزایش درصد حذف نفتالین می گردد. در عین حال با افزایش غلظت اولیه محلول نفتالین، بر میزان q که نشان دهنده نسبت مقدار نفتالین جذب شده به مقدار جاذب می باشد افزوده می شود. هم چنین افزایش غلظت



نمودار شماره ۳. بررسی تاثیر غلظت اولیه نفتالین بر کارایی حذف نفتالین از آب با نانولوله کربنی چند دیواره (دوز جاذب ۳/۰ گرم بر لیتر و زمان تماس ۹۰ دقیقه)

می رسد pH بهینه برای جذب حدود ۳ می باشد. با کاهش pH از ۱۰ به ۳ راندمان حذف نفتالین در غلظت ۷/۵ میلی گرم بر لیتر نفتالین از ۲۱ درصد به ۸۴ درصد افزایش می یابد (نمودار شماره ۴).

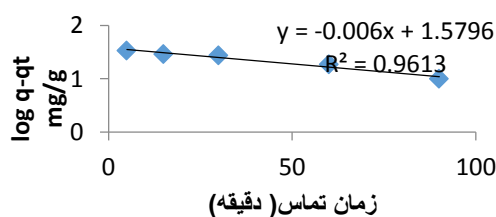
نتایج بررسی تاثیر pH بر میزان حذف نفتالین توسط نانولوله کربنی چند دیواره نشان داد pH اثر مشخصی بر فرآیند حذف نفتالین دارد و کاهش pH سبب بالاتر رفتن میزان جذب آن شده است. به نظر



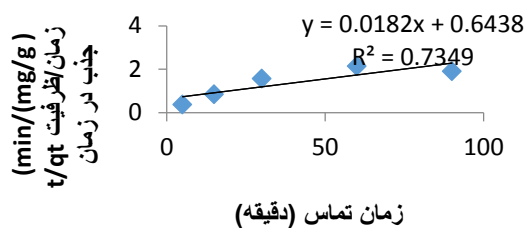
نمودار شماره ۴. بررسی تاثیر pH بر کارایی حذف نفتالین با غلظت ۷/۵ میلی گرم بر لیتر از آب با نانولوله کربنی چند دیواره

صفر، اول و دوم کاذب بررسی شد. نتایج نشان داد که سینتیک جذب نفتالین بر نانوتیوب های کربنی چند جداره از مدل سینتیک درجه یک کاذب پیروی می کند ($R^2=0.96$) (نمودار شماره های ۵ و ۶).

به منظور بررسی سینتیک جذب نفتالین بر نانوتیوب های چند جداره، داده های حاصل از مطالعه، غلظت نفتالین ۱۰ میلی گرم در لیتر و دوز جاذب ۳/۰ گرم در لیتر بررسی و میزان مطابقت نتایج با مدل های درجه



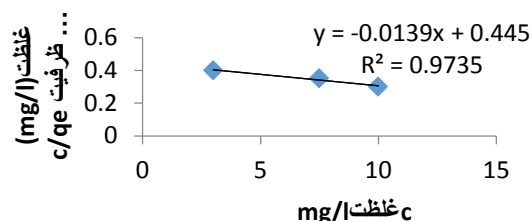
نمودار شماره ۵. معادله سینتیک شبه درجه اول



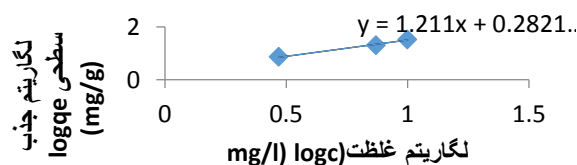
نمودار شماره ۶. معادله سنتتیک شبه درجه دو نوع اول

فرآیند جذب نفتالین بر سطح نانولوله کربنی چند دیواره از ایزوترم جذب فروندلیخ تبعیت می کند ($R^2=0.99$). (نمودار شماره های ۷ و ۸).

بررسی ایزوترم های جذب لانگمیر و فروندلیخ برای فرآیند جذب نفتالین توسط نانولوله کربنی چند دیواره و مقادیر R^2 ایزوترم جذب فروندلیخ و مقادیر R^2 ایزوترم جذب لانگمیر، بیانگر این مطلب است که



نمودار شماره ۷. ایزوترم جذب لانگمیر نانولوله کربنی چند دیواره در حذف نفتالین (دوز جاذب ۳/۰ گرم بر لیتر و زمان تماس ۹۰ دقیقه و pH بهینه ۳)



نمودار شماره ۸. ایزوترم جذب فروندلیخ نانولوله کربنی چند دیواره برای جذب نفتالین از آب (دوز جاذب ۳/۰ گرم بر لیتر و زمان تماس ۹۰ دقیقه و pH بهینه ۳)

زمان تماس و افزایش دوز جاذب و افزایش غلظت اولیه نفتالین و کاهش pH، افزایش می یابد. به طور کلی نتایج مطالعه نشان داد که حداکثر ظرفیت جذب سطحی نفتالین بر روی نانوتیوب های کربنی چند دیواره ۳۳/۳ میلی گرم بر گرم در شرایط pH

بحث و نتیجه گیری

این مطالعه به منظور بررسی حذف نفتالین از محیط های آبی توسط جاذب نانولوله کربنی چند دیواره انجام شد. بر اساس نتایج، راندمان حذف نفتالین به وسیله نانوتیوب های کربنی چند جداره از محلول با افزایش

اسیدی ($pH=3$) و غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر نفتالین و دوز جاذب ۰/۳ گرم بر لیتر در زمان تماس ۹۰ دقیقه اتفاق افتاده است.

نتایج تاثیر زمان تماس بر حذف نفتالین: نتایج نشان داد که میزان جذب نفتالین با افزایش زمان تماس افزایش می یابد که این یافته نیز با یافته های مدرکیان و همکاران مطابقت نشان داد (۱۰). احتمالاً این افزایش جذب سطحی به دلیل افزایش برخورد مولکول های نفتالین با سطح نانوتیوب های کربنی بوده است (۱۱). اگر چه میزان جذب نفتالین با افزایش زمان تماس افزایش می یابد، اما با افزایش زمان از سرعت جذب نفتالین کاسته می شود. به طوری که پس از زمان ۹۰ دقیقه میزان تغییرات بسیار اندک می باشد و در زمان ۹۰ دقیقه، غلظت به حالت تعادل می رسد. دلیل کاهش سرعت جذب نفتالین با افزایش زمان تماس را می توان در اشباع شدن نقاط جذب موجود بر سطح نانوتیوب کربنی دانست (۱۲). در زمان ۱۸۰ دقیقه به دلیل پدیده واجذبی در محلول ایجاد کدورت می کند (۱۳). احرام پوش و همکاران در تحقیقی با عنوان بررسی کارایی نانولوله های کربنی چند جداره اصلاح شده با هیپوکلریت کلسیم در حذف بنزن از محلول های آبی هم به این نتیجه رسیدند که زمان بیشتر از زمان تعادل به دلیل واجذبی ایجاد کدورت در محلول می کند و کارایی حذف پائین می آید.

نتایج تاثیر غلظت نانوتیوب کربنی بر حذف نفتالین: با افزایش غلظت نانوتیوب کربنی به عنوان جاذب از ۰/۰۱ گرم بر لیتر به ۰/۵ گرم بر لیتر بر میزان درصد حذف نفتالین افزوده می شود. زیرا با افزایش مقدار جاذب نانولوله کربنی در محلول تعداد محل های جذب قابل دسترس که در عملیات جذب شرکت می کنند افزایش می یابد و امکان برخورد نفتالین موجود در محلول با نانولوله کربنی بیشتر است. لذا به طور منطقی درصد جذب هم بیشتر می شود (۱۴). Liu و Lu نیز در یافتند که با افزایش غلظت نانوتیوب کربنی در محلول بر میزان جذب NI^{2+} افزوده می شود (۱۵) اما توجه به این نکته ضروری است که با افزایش دوز جاذب به ۱ گرم بر لیتر و ۲ گرم بر لیتر در شرایط ذکر شده کارایی حذف کاهش می یابد. این نتایج نشان می دهد که

مقادیر اضافی یون های جذب شده توسط نانولوله های کربنی به دلیل اشباع شدن جاذب می توانند سبب ایجاد کدورت در محلول و مانع انجام عمل تصفیه در اثر ایجاد تداخل و در نتیجه کاهش راندمان تصفیه گردند (۱۹-۱۶، ۱۲). با افزایش دوز جاذب از ۰/۲ به ۰/۳ گرم بر لیتر (۰/۱ و ۰/۱۵ گرم در ۵۰ میلی لیتر) راندمان حذف برای نفتالین با غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم بر لیتر از ۹۴ درصد به ۹۷ درصد (در pH آب دیونیزه) و از ۹۷ درصد به ۹۹/۹۹ درصد (در $pH=3$) افزایش می یابد.

نتایج تاثیر غلظت اولیه محلول بر حذف نفتالین: افزایش غلظت اولیه محلول هم سبب افزایش راندمان حذف نفتالین در شرایط یکسان می شود. این یافته با نتایج دیگر تحقیق که در آن نیز مقدار مواد آلی جذب شده بر روی نانوتیوب های کربنی با افزایش غلظت اولیه ماده آلی و قدرت یونی محلول افزایش یافت مطابقت دارد (۲۰) و با افزایش غلظت اولیه نفتالین از ۳ به ۱۰ میلی گرم بر لیتر در $pH=3$ و زمان تماس ۹۰ دقیقه راندمان حذف از ۷۳/۳۳ درصد به ۹۹/۹۹ درصد افزایش یافته است این امر به خاطر افزایش نیرو محرکه گرادیان غلظت با غلظت اولیه بالاتری از نفتالین است. در غلظت های پایین تر، نسبت تعداد اولیه مول های نفتالین به مکان های جذب در دسترس کم است و در نتیجه مقداری از جذب مستقل از غلظت اولیه خواهد بود (۲۱، ۲۲). در غلظت های بالا به نظر نمی رسد که مولکول های نفتالین در سطح خارجی جاذب به صورت تک لایه جذب شوند (۲۳).

نتایج تاثیر pH بر حذف نفتالین: میزان جذب نفتالین بر سطح جاذب به شدت تحت تاثیر pH بوده و با کاهش میزان pH از ۱۰ به ۳ میزان جذب نفتالین بر روی نانولوله افزایش می یابد به طوری که از راندمان ۴۰ درصد به ۷۳/۳۳ درصد در غلظت ۳ میلی گرم بر لیتر نفتالین و در غلظت ۷/۵ میلی گرم بر لیتر نفتالین راندمان حذف از ۵۰ درصد به ۸۵/۳ درصد و در غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر نفتالین راندمان حذف از ۸۸ درصد به ۹۹/۹۹ درصد افزایش می یابد. با تجزیه نفتالین حلالیت و در نتیجه آبدوستی آن افزایش می یابد که این نیز ممکن است جذب نفتالین را در pH بالاتر از

pka کاهش دهد (۲۴). تحقیقات Rao و همکاران نشان داد که مکانیسم جذب ترکیبات از محلول های آبی توسط نانولوله های کربنی خیلی پیچیده است، ولی در تحقیقات مختلف به طور عمده نیروهای جاذبه الکترواستاتیک، جذب-ترسیب و بر همکنش های شیمیایی بین آلاینده ها و گروه های عملکردی سطحی نانولوله های کربنی به عنوان مکانیسم جذب مطرح شده است (۲۵).

نتایج سینتیک واکنش حذف نفتالین: نمودارهای سینتیک درجه اول کاذب و درجه دوم کاذب به منظور تعیین سرعت و درجه واکنش حذف نفتالین، رسم گردید و شیب خط مربوط نشان دهنده ثابت سرعت واکنش حذف نفتالین است. نتایج نشان داد که سینتیک حذف نفتالین با فرآیند جذب توسط نانوتیوب های کربنی چندجداره، یک واکنش درجه اول کاذب بود.

ایزوترم های جذب واکنش حذف نفتالین: ایزوترم های جذب معادلاتی بر تشریح حالت تعادل بخش جذب شونده بین فاز جامد و سیال است. در این تحقیق داده های تجربی تعادل جذب با مدل های ایزوترم جذب فروندلیچ و لانگمویر مورد بررسی قرار گرفتند. با توجه به نتایج حاصل از معادلات ایزوترمی، ایزوترم جذب نفتالین روی نانوتیوب های کربنی چند جداره، از ایزوترم فروندلیچ تبعیت نمود. در تحقیقی نیز که توسط گوتواک و همکاران در مورد جذب نفتالین بر روی نانولوله کربنی تک دیواره انجام گرفت نتایج نشان داد که جذب نفتالین به صورت چند لایه اتفاق افتاد. این موضوع نشان می دهد برخورد مناسبی بین مولکول های نفتالین و سطح نانولوله های کربنی وجود دارد (۲۶).

نتایج مطالعه نشان داد که حداکثر ظرفیت جذب سطحی نفتالین بر روی نانوتیوب های کربنی چند دیواره ۳۳/۳ میلی گرم بر گرم در شرایط pH اسیدی (pH=۳) و غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر نفتالین و دوز جاذب ۰/۳ گرم بر لیتر در زمان تماس ۹۰ دقیقه اتفاق افتاده است. بر اساس نتایج، راندمان حذف

نفتالین به وسیله نانوتیوب های کربنی چند جداره از محلول با افزایش زمان تماس و افزایش دوز جاذب و افزایش غلظت اولیه نفتالین و کاهش pH، افزایش می یابد و در زمان ۹۰ دقیقه، غلظت به حالت تعادل می رسد. نتایج نشان داد که اگر چه میزان جذب نفتالین با افزایش زمان تماس افزایش می یابد، اما با افزایش زمان از سرعت جذب نفتالین کاسته می شود. به طوری که پس از زمان ۹۰ دقیقه میزان تغییرات بسیار اندک می باشد. هم چنین ایزوترم جذب نفتالین روی نانوتیوب های کربنی چندجداره، از ایزوترم فروندلیچ و مکانیسم جذب نفتالین بر روی نانولوله های کربنی از ستیک جذب درجه اول تبعیت می کند. ظرفیت جذب بالای نانولوله های کربنی در حذف آلاینده های آلی به علت ساختار منفذ مانند این نانولوله ها و وجود مقادیر زیادی از گروه های عملکردی سطحی در آن ها است. به دلیل اندازه کوچک نانوتیوب های کربنی چند جداره (MWCNTs)، سطح مقطع زیاد، شکل کریستالی و نظم شبکه ای منحصر به فرد و در نتیجه واکنش پذیری بسیار زیاد و عملکرد قابل توجه حذف، به عنوان جاذب در حذف آلاینده های آلی به خصوص جهت حذف نفتالین از محلول های آب می تواند کاربرد زیادی داشته باشد. محدودیت های این تحقیق هزینه بالای نانولوله می باشد که می توان جهت جبران نانولوله ها را (با توجه به مطالعات انجام گرفته قبلی) (۲۷) بازیابی و چندین مرتبه مورد استفاده قرار داد. پیشنهادات لازم استفاده عملی از فناوری نانو در شرایط خشکسالی در جهت بازیافت آب و منابع آبی می باشد. هدف نهایی از این مطالعه به دست آوردن مقدار بهینه متغیرهای آزمایش و تعیین حداکثر راندمان حذف نفتالین می باشد.

سپاسگزاری

از تمامی کسانی که ما را در انجام این پژوهش یاری نموده اند تشکر و قدردانی می شود. این مقاله حاصل پایان نامه دانشجویی می باشد.

References

1. Sedighbayan KH. Evaluation of biodegradability of naphthalene by soil bacteria Tabriz oil refinery. *J Microbial Biotechnol Eslam Azad Uni* 2010;2:13-20.
2. Blette V. Drinking water public right-to-know requirements in the United States. *J Water Health* 2008;6:43-51.
3. Jafapour M. [Evaluation of bioreactor and advance proceedings of seminar of environmental engineering]. *Tarbiat Modares Uni J* 2006;6: 8-11.(Persian)
4. Karimi B, Rajaei MS, Habibi M, Esvand M, Abdollahy M. [Effect of UV/H₂O₂ advanced oxidation processes for the removal of naphthalene from the water solution]. *Arak Med Uni J* 2013;16: 50-64.(Persian)
5. Sadani M, Movahedianatar H, Faraji M, Jaberean B, Abouee E. [Survey of crude oil toxicity component removal by adsorbtion with powdered activated carbon]. *J Shahrekord Uni Med Sci* 2011;13:45-54.(Persian)
6. Priya SS, Premalatha M, Anantharaman N. Solar photocatalytic treatment of phenolic wastewater: Potential, challenges and opportunities. *J Engin App Sci* 2008;3:36-41.
7. Gotavac S, Song L, Kanoh H, Kaneko K. Assambly structure control of single wall carbon nanotubes with liquid phase naphthalene adsorption. *Coll Surf* 2006;300:117-211.
8. Tojanowicz M. Analytical application of carbon nanotubes a review. *Trends Anal Chem* 2006;25:211-6.
9. Karimi B, Rajaei MS, Habibi M, Esvand M, Abdollahy M. [Effect of UV/H₂O₂ advanced oxidation processes for the removal of naphthalene from the water solution]. *Arak Med Uni J* 2013; 16:50-64.(Persian)
10. Madrakian T, Afkhami A, Ahmadi M, Bagheri H. Removal of some cationic dyes from aqueous solutions using magnetic-modified multi-walled carbon nanotubes. *J Hazard Mater* 2011; 196: 109-14.
11. Saadatjou N, Rasoulifard, MH, Heidari A. Removal of basic red 46 using lowcost adsorbent of hardened paste of Portland cement from contaminated water. *J Color Sci Tech* 2009; 2: 221-6.
12. Ehrampoush M, Pourzamani H, Pezeshkinajafabadi M. Benzene removal from aqueous solution by surface modified carbon nanotubes using Calcium hypochlorite. *J Health Sys Res* 2012;8:1058-67 .
13. Mahvi AH. [Study of inorganic mercury removal by carbon nanotubes multi-walled and single-walled]. *Tehran Uni Med Sci J* 2011;16:32-8.(Persian)
14. Xu D, Tan X, Chen CH, Wang X. Removal of pb(11) from arueouse solution by oxidized multiwalled carbon nanoyubes. *J Hazard Mater* 2008;154:407-16.
15. Lu C, Su F. Adsorption of natural organic matter by carbon nanotubes. *J Sep Pur Technol* 2007; 58: 113-21.
16. Stafiej A, Pyrzynska K. Extraction of metal ions using carbon nanotubes. *Microchemical J* 2008;89:29-33.
17. Li YH, Zhao YM, Hu WB, Ahmad I, Zhu YQ, Peng XJ, et al. Carbon nanotubes the promising adsorbent in wastewater treatment. *J Physics* 2007;22:111-6.
18. Kandaha MI, Meunier JL. Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes.” *J Hazard Mater* 2006;146:2838.
19. Kandaha MI, Meunier JL. Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes. *J Hazard Mater* 2007;12:283-8.
20. Lu C, Su F. Adsorption of natural organic matter by carbon nanotubes. *Sep Pur Technol* 2007;58 :113-21.
21. Murr LE, Garza KM, Soto KF, Carrasco A, Powell TG, Ramirez DA, et al. Cytotoxicity assessment of some carbon nanotubes and related carbon nanoparticle aggregates and the implications for anthropogenic carbon nanotube aggregates in the environment. *Int J Environ Res Public Health* 2005;1:31-42.
22. Wong Y, Szeto Y, Cheung W, Mckay G. Adsorption of acid dyes on chitosan equilibrium isotherm analyses. *Proce Biochem* 2004;39:693-702.
23. Karagozoglu B, Tasdemir M, Demirbas E, Kobya M. The adsorption of basic dye (Astrazon Lue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite fly ash and apricot shell activated carbon kinetic and equilibrium studies. *J Hazard Mater* 2007;147: 297-306.
24. Chen GC, Shan XQ, Wang YS, Wen B, Pei ZG, Xie YN, et al. Adsorption of 2,4,6

trichlorophenol by multi walled carbon nanotubes as affected by Cu(II). Water Res2009;43:18-24.

25.Rao GP, Lu C, Su F. Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: A review. Sep Pur Technol2007;58:224-31.

26.Gotavac S, Song L, Kanoh H, Kaneko K. Assambly structure control of single

wall carbon nanotubes with liquid phase naphthalene adsorption. Coll Surf A2006;300:117-21.

27.Bina B . Benzene and Toluene removal by single wall, multi wall,and hybrid carbon nano tubes from aqueos solution.Water Wastewater2013;87:12-21.



Study of Adsorption Isotherms and Kinetics of Naphthalene from Aqueous Solutions by Multi -Wall Carbon Nanotubes

Fazlollahi S¹, Hassani A^{*1}, Borghei M², Pourzamani H³

(Received: December 6, 2014

Accepted: August 16, 2015)

Abstract

Introduction: Most of the early aromatic hydrocarbon, naphthalene with two benzene rings causes anemia and damage to the retina. It is also toxic to plants and aquatic. The removal of this compound from water by multi-walled carbon nanotubes with the aim of determining the removal efficiency and optimum variables examination are reviewed.

Materials & methods: This study was done in Batch reactor to investigate the effects of Variations such as contact time (5•15•30•60•90•120•180 min), naphthalene concentration (0.1, 0.5, 1, 3, 5, 7.5, 10, 15 mg/l and dose of nanotubes (0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1, 2) gr/l and pH (3, 5, 7, 10) in concentration 3, 7.5, 10 mg/l of naphthalene in removal of naphthalene. Experimental data were evaluated with Freundlich and Langmuir isotherm models for adsorption equilibrium and different isotherm models for kinetics of absorption were analyzed by comparing the total number coefficient of samples by the software.

Findings: Maximum surface adsorption of naphthalene onto multi-walled carbon

nanotubes was 33.3 mg/gr and maximum adsorption had occurred at acidic pH (pH =3), And appropriate time for receiving maximum adsorption of naphthalene and equalization state is 90 min. with increasing the adsorbent dose from 0.2 to 0.3 gr / l, removal efficiency of naphthalene solution with 10 mg/l initial concentration increased from 97 % to 99.99 %, and with increasing naphthalene initial concentration from 3 to 10 mg/l, removal efficiency increased from 73.33 to 99.99 % at pH=3 after 90 min. Adsorption mechanism consistent with Freundlich Isoterm ($R^2=0.99$) and followed pseudo first-order kinetics. ($R^2=0.96$)

Discussion & Conclusions: Due to small size, large surface area and consequently very high reactivity of multi-walled carbon nanotubes, this adsorbent could be effective for removal of

Keywords: Multi-walled carbon nanotubes, Polycyclic aromatic hydrocarbons, Adsorption, Naphthalene from aqueous solution, Isoterm, Naphthalene

1. Dept of water and wastewater Engineering, Faculty of Environment and Energy, Islamic Azad University, Science and Research Branch, Tehran, Iran

2. Dept of Chemical and Petroleum Engineering, Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University, Tehran, Iran

3. Dept of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Esfahan University of Medical Sciences, Esfahan Iran

* Corresponding author Email: