بررسی کارایی نانولوله‌های کربنی چند جداره اکسید شده با مخلوط H2SO4/HNO3 جهت حذف ۴-کلروفنل از محلول‌های آبی

محمدملکوتیان*[۱]، حکیمه مهدی زاده [۲]

۱) مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران

۲) گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران

تاریخ دریافت: ۹۴/۶/۱۵ تاریخ پذیرش:۹۴/۹/۱۴

چکیده

مقدمه: ۴-کلروفنل ماده‌ای سمی و خورنده است. سازمان حفاظت محیط زیست امریکا این ماده را جزو آلاینده‌های دارای اولویت گزارش نموده است. این تحقیق با هدف بررسی کارایی نانولوله‌های کربنی چند جداره اکسید شده با مخلوط H_2SO_4/HNO_3 جهت حذف ۴-کلروفنل از محلول‌های آبی انجام گردید.

مواد و روش‌ها: تحقیق حاضر یک مطالعه تجربی است که درنیمه اول سال ۱۳۹۳ در مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان انجام گردید. ابتدا نانولوله‌های کربنی چند جداره با مخلوط H_2SO_4/HNO_3 اکسید شد سپس فاکتورهای موثر بر حذف ۴-کلروفنل شامل غلظت اولیه ۴-کلروفنل، زمان تماس، مقدار جاذب و pH مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌ها در شرایط بهینه حذف با محلول واقعی فاضلاب صنعت زغال‌شویی که کیفیت آن تعیین شده بود نیز آزمایش شد. تجزیه و تحلیل داده‌ها توسط نرم افزار SPSS-16 و آزمون آماری پیرسون انجام گردید.

یافته‌های پژوهش: ۹۱/۸٪ راندمان حذف ۴-کلروفنل در شرایط بهینه شامل pH: ۷، زمان تماس: ۱۰ دقیقه، مقدار جاذب: ۰/۳ گرم وغلظت اولیه ۴-کلروفنل: ۱۵ میلی گرم بر لیتر حاصل شد. بررسی معادلات سینتیک و ایزوترم، نشان داد که فرایند جذب از سینتیک درجه دوم و ایزوترم فروندلیچ تبعیت می نماید.

بحث و نتیجه گیری: نانولوله‌های کربنی چند جداره اکسید شده با مخلوط H_2SO_4/HNO_3 جاذب مناسبی برای حذف ۴-کلروفنل از محلول‌های آبی بوده و قادر است با راندمان ۷۸٪ این ماده را از فاضلاب واقعی حذف نماید، بنابراین می تواند به عنوان یک جاذب موثر برای تصفیه آب و فاضلاب‌های آلوده به این آلاینده بکار رود.

واژه‌های کلیدی: نانولوله‌های کربنی، جذب سطحی، ۴-کلروفنل، ایزوترم جذب

* **نویسنده مسئول:** مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران

Email: m.malakootian@yahoo.com

Copyright © 2017 Journal of Ilam University of Medical Science. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution international 4.0 International License (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/) which permits copy and redistribute the material, in any medium or format, provided the original work is properly cited.

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2026-11-04]

[DOI: 10.29252/sjimu.25.1.80]

مقدمه

فنل و مشتقات آن محصولات طبیعی حاصل از تجزیه گیاهان و حیوانات می باشند (۱). ترکیبات فنلی در غلظت‌های مختلف از بسیاری از صنایع نظیر: پتروشیمی، تولید زغال، لاستیک سازی، کاغذ، پلاستیک، پالایشگاه‌ها، آهن، فولاد، آلومینیوم، چرم و همچنین تولید رزین‌های فنلی و... وارد محیط زیست می گردند (۲-۵).تقریبا تمامی ترکیبات فنلی سمی بوه و ماهیت سرطان زایی برخی از آنها به اثبات رسیده است. همچنین این ترکیبات با ورود به زنجیره غذایی انسان سبب بروز مشکلات بهداشتی و سلامتی می شوند (۱). ۴-کلروفنل با فرمول شیمیایی $C_6 H_5 O Cl$ یکی از انواع کلروفنل‌هایی است که در آن کلر جایگزین هیدروژن شماره ۴ در حلقه بنزنی فنل شده است. این ماده از طریق پوست، تنفس و گوارش وارد بدن می شود و به عنوان یک ماده شیمیایی سمی و خورنده سبب تحریک و سوزش چشم ، پوست، بینی، افزایش سرفه و مشکلات تنفسی می شود. تماس طولانی مدت با این ماده سبب سردرد، خستگی، بی قراری، اثر بر کبد و کلیه، ضعف عضلانی، تهوع و در نهایت اغما و مرگ می شود (۶). سازمان حفاظت محیط زیست امریکا ترکیبات فنلی را جزو آلاینده های دارای اولویت معرفی نموده است و استاندارد ۱ میلی گرم بر لیتر را برای این ترکیبات جهت تخلیه به منابع آبی تعیین کرده است (۳). بنابراین فاضلاب های آلوده به ترکیبات فنلی باید قبل از تخلیه به منابع پذیرنده تصفیه گردند.

تصفیه بیولوژیکی (۷)، اکسیداسیون شیمیایی (۶، ۸) و روش‌های الکتروشیمیایی (۳) مهمترین روشهای حذف فنل و ترکیبات فنلی از فاضلاب هستند. مشکلاتی نظیر هزینه بالا، راندمان پایین و تولید محصولات جانبی سمی و خطرناک فاکتورهای محدود کننده برای کاربرد بعضی از این روشها هستند (۱، ۲). کاربرد نانوفناوری در تصفیه آلاینده‌های موجود درصنعت آب و فاضلاب با توجه به سهولت کاربرد و اقتصادی بودن آن، در مقایسه با روشهای فیزیکوشیمیایی و بیولوژیکی متداول توسعه بیشتری داشته است (۹-۱۱). در اوایل سال ۱۹۹۰ نانولوله‌های کربنی توسط Iijima کشف شد (۱۲). نانولوله‌های کربنی که شامل نانولوله‌های تک جداره و نانولوله‌های چند جداره می باشند به دلیل دارا بودن خصوصیات حرارتی، الکتریکی و مکانیکی منحصر به فردشان بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند (۹، ۱۰، ۱۳). این مواد با دوام و در برابر گرما مقاوم هستند و تمیز کردن و استفاده مجدد از آنها ساده است. سطح مقطع وسیع، خلل و فرج بالا و ساختار لایه‌ای این نانولوله-های کربنی، آن را به جاذبی موثر برای حذف انواع ترکیبات خطرناک همچون ناخالصی‌های کاتیونی و آنیونی، آلی و معدنی تبدیل نموده است (۱۰، ۱۳) .

تحقیقات انجام شده نشان می دهد که اصلاح شیمیایی نانولوله‌های کربنی با مخلوط H_2SO_4/HNO_3 یا HNO_3 منجر به افزایش غلظت گروه‌های عاملی کربونیل و کربوکسیل در سطح نانولوله‌ها می شود. اصلاح نانولوله‌های کربنی با مخلوط H_2SO_4/HNO_3 می تواند تراکم بالاتری از گروه‌های عاملی را نسبت به HNO_3 به تنهایی ایجاد نماید (۱۴-۱۶).

نتایج مطالعه لیو و همکاران در چین نشان داد که نانو لوله‌های کربنی چند جداره اکسید شده با اسید نیتریک و اکسید شده با ترکیب اسید نیتریک و پرمنگنات پتاسیم، در مقایسه با نانولوله‌های کربنی خام، پتانسیل بالاتری جهت حذف کادمیوم از محلول‌های آبی دارند (۹). نتایج مطالعه شنگ و همکاران در چین نشان داد غلظت گروه‌های عاملی در سطح نانو لوله‌های کربنی چند جداره اسیدی شده نسبت به نانولوله‌های خام به میزان قابل توجهی افزایش یافته و در نتیجه میزان جذب ترکیبات اروماتیک(فنل، نفتیلامین، نفتول) نیز افزایش یافت (۱۷). تحقیق انجام شده توسط بذرافشان و همکاران در ایران نشان داد که اکسید کردن نانولوله-های کربنی تک دیواره با اسید نیتریک می تواند ۲و۴ دی کلروفنوکسی استیک اسید را با راندمان بالای ۹۰ درصد از محلول‌های آبی حذف نماید (۱۸). همچنین تحقیقات انجام شده جهت حذف بنزوآپیرن سرطان زا توسط ذاکری و همکاران در ایران (۱۹)، حذف رنگزای مستقیم آبی ۸۶ توسط قبادی و همکاران در ایران (۱۳)، حذف مس توسط مبارک در مالزی (۲۰) و حذف سرب توسط ملکوتیان و همکاران در ایران (۲۱) ا

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2026-11-04]

[DOI: 10.29252/sjimu.25.1.80]

استفاده از نانولوله‌های کربنی اصلاح شده موفقیت آمیز بوده است.

مطالعات فوق نشان دهنده پتانسیل بالای نانو لوله‌های کربنی در حذف آلاینده‌های مختلف از منابع آبی می باشند. بنابراین از این لوله‌ها می توان برای حذف ترکیبات فنلی از منابع آبی آلوده شده توسط فعالیت‌های صنعتی استفاده نمود. از این رو هدف از این تحقیق، تعیین راندمان حذف ۴-کلروفنل از محلول‌های آبی توسط نانو لوله‌های کربنی چند جداره اکسید شده با مخلوط H_2SO_4/HNO_3 و تعیین اثر پارامترهایی نظیر pH، زمان تماس ، مقدار نانولوله‌های کربنی و غلظت اولیه ۴-کلروفنل بر فرایند جذب بود.

مواد و روش‌ها

تحقیق حاضر یک مطالعه تجربی در مقیاس آزمایشگاهی است که در نیمه اول سال ۱۳۹۳ در مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمان انجام شد.

نانولوله‌های کربنی چند جداره مورد استفاده در این تحقیق از پژوهشگاه صنعت نفت ایران خریداری شد. این نانولوله‌ها دارای سطح ویژه: ۲۷۰ m^2/g، طول: ۱۰ µm، قطر: ۳۰-۱۰ nmبودند. مورفولوژی نانولوله‌های کربنی با استفاده از روش عکس برداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning Electron Microscope) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (Transmission Electron Microscope) در شکل ۱ نشان داده شده است.

۴-کلروفنل مورداستفاده در این مطالعه با خلوص ۹۹/۸ درصد از شرکت مرک آلمان خریداری شد. همه محلول‌های سنتتیک مورداستفاده در این مطالعه با آب دوبار تقطیر تهیه شدند. pH محلول توسط محلول اسیدسولفوریک ۰/۱ نرمال و هیدروکسید سدیم ۰/۱ نرمال تنظیم شد و جهت پخش جاذب در محلول از شیکر با سرعت ثابت ۲۰۰ RPM استفاده شد.

جهت اکسید نمودن نانولوله‌ها ابتدا اسید نیتریک و اسید سولفوریک غلیظ را به نسبت ۳ به ۱ با هم مخلوط نموده و به حجم ۸ میلی لیتر رساندیم. ۱۰۰ میلی گرم نانولوله کربنی به محلول اضافه شد. مخلوط در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد به مدت ۸ ساعت بدون هم زدن توسط دستگاه تقطیر برگشتی جوشانده شد. نمونه در دمای اتاق خنک شده و قطره قطره به ۲۰۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه شد. مواد جامد اسیدی شده توسط فرآیند سانتریفوژ جدا شدند و مجددا با آب مقطر شستشو شدند. عمل سانتریفوژ و شستشو تا رسیدن به pH خنثی ادامه یافت. نمونه در کوره در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد خشک شد و تحت عنوان نانولوله کربنی اکسید شده نام گذاری شد (۱۴).

جهت تعیین گروه های عاملی بر روی سطح نانولوله ها از طیف سنجی مادون قرمز (Fourier transform infrared spectroscopy [FT-IR: 6300, Japan]) استفاده شد.

به منظور بررسی اثر و کارایی هریک از فاکتورهای pHبرابر با ۳، ۵، ۷، ۱۰، زمان تماس: ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ دقیقه، مقدار جاذب (۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳ گرم بر ۱۰۰میلی لیتر) غلظت اولیه ۴-کلروفنل: ۱۵، ۳۰، ۵۰، ۸۰ میلی گرم بر لیتر و به دست آوردن مقادیر بهینه هر متغیر، آزمایش ها با تغییر هر فاکتور موثر در مقادیر متفاوت و با ثابت نگه داشتن سایر فاکتورها در مقدار بهینه انجام گردید. برای افزایش ضریب اطمینان و صحت و دقت آزمایش ها ۲ بار تکرار صورت گرفت.

بعد از انجام فرایند جذب، حجم معینی از محلول برداشته و فورا سانتریفوژ شد. غلظت باقیمانده ۴-کلروفنل محلول در طول موج بیشینه ۲۸۰ نانومتر توسط دستگاه اسپکتروفتومتر دو پرتویی مرئی-فرابنفش (UV/Vis) مدل shimadzu1800 اندازه گیری شد. سپس کیفیت نمونه واقعی فاضلاب صنعت زغال شویی تعیین گردید و میزان حذف ۴-کلروفنل در شرایط بهینه آزمایش شد.

ظرفیت تعادلی جذب (q_e): بیان کننده مقدار ۴-کلروفنل جذب شده روی نانولوله‌های کربنی اکسید شده برای محلول های سنتتیک و واقعی می باشد که با استفاده از فرمول ۱ محاسبه شد (۱۸، ۲۲).

$$q_e = \frac{(c_0 - c_t)v}{m} \quad (۱)$$

C_0 و C_t غلظت ۴-کلروفنل در محلول (mg/L) در time= 0 و t، v حجم محلول (L) و m جرم جاذب خشک شده اضافه شده به بطری‌ها (g) می باشند.

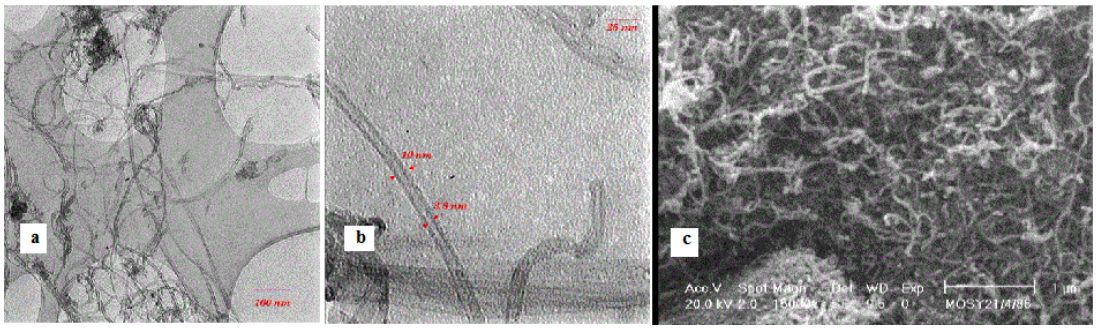
[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2026-11-04]

[DOI: 10.29252/sjimu.25.1.80]

راندمان حذف ۴-کلروفنل در محلول‌های سنتتیک و واقعی با استفاده از فرمول ۲ محاسبه شد (۱۸، ۲۲).

$$R = \frac{(c_0 - c_t)}{c_0} \times 100 \quad (۲)$$

آزمایشات بر اساس روش‌های مندرج در کتاب استانداردهای آب و فاضلاب ویرایش بیستم انجام شد (۲۳). سپس ایزوترم‌های جذب محاسبه و درجه واکنش تعیین گردید. تجزیه و تحلیل نتایج با استفاده از نرم افزار SPSS-16 و آزمون آماری همبستگی پیرسون انجام شد.

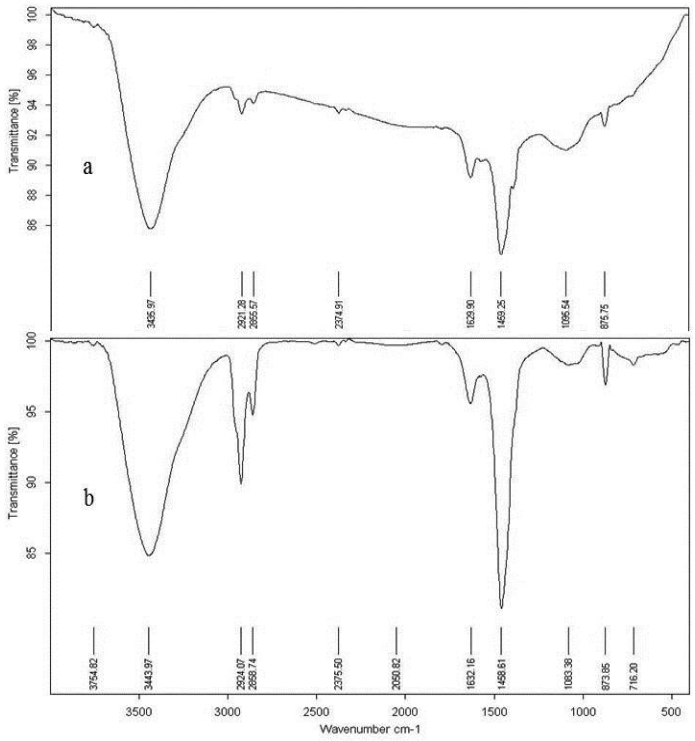


شکل ۱: a ,b تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و c تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، از نمونه نانولوله‌های کربنی چند جداره

یافته‌های پژوهش

تعیین گروه‌های عاملی موجود در سطح نانولوله‌ها

طیف FTIR نانوله های کربنی چند جداره اصلاح شده و اصلاح نشده در محدوده cm^{-1} ۴۰۰۰–۵۰۰ مورد مطالعه قرار گرفت نتایج در شکل ۲ نشان داده شده است.



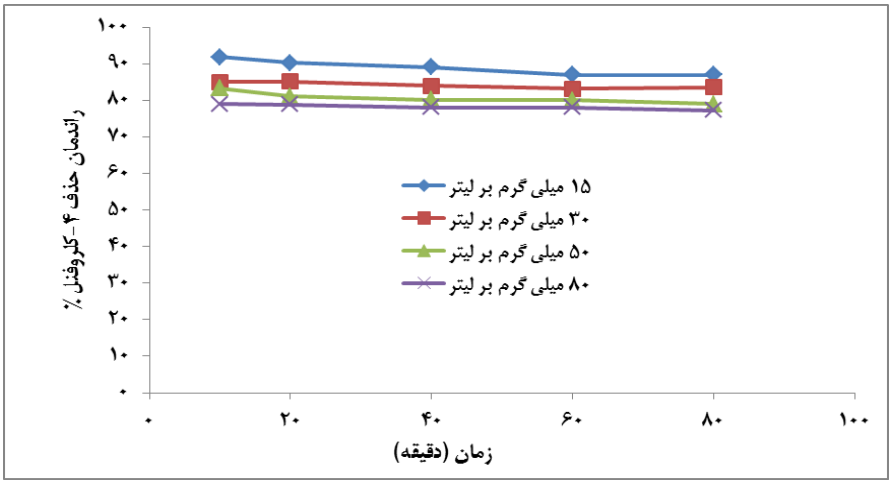
شکل ۲: طیف FTIR نانولوله‌های کربنی چند جداره قبل از اصلاح (a) و اکسید شده با مخلوط H_2SO_4/HNO_3 (b)

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2026-11-04]

[DOI: 10.29252/sjimu.25.1.80]

تاثیر غلظت اولیه ۴-کلروفنل

تغییرات راندمان حذف ۴-کلروفنل توسط نانولوله‌های کربنی اکسید شده در غلظت‌های متفاوت ۴-کلروفنل (۱۵-۸۰mg/L)، pH: ۷ و مقدار جاذب ۰/۳ گرم در شکل ۳ نشان داده شده است.

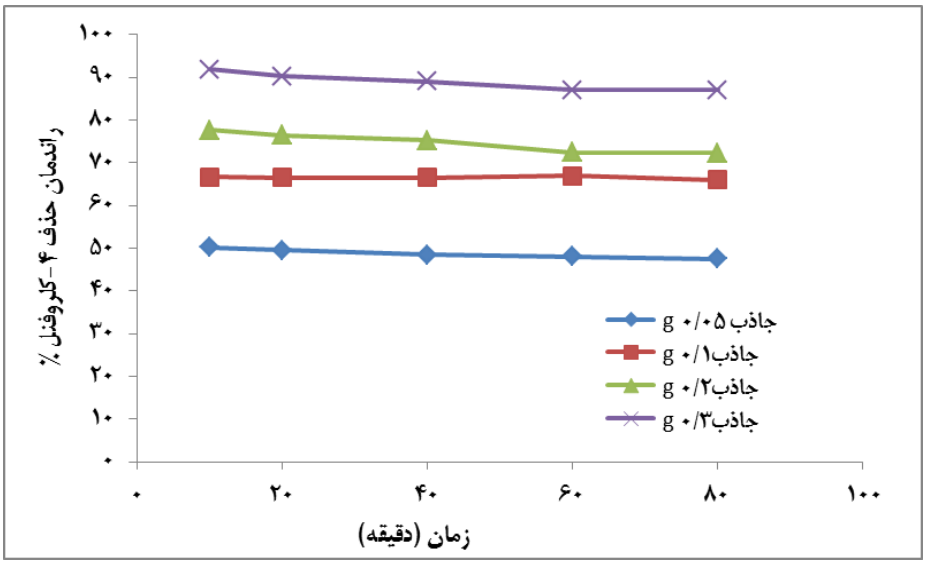


شکل ۳: تاثیرغلظت اولیه ۴-کلروفنل در راندمان حذف (جاذب: ۰/۳ g، pH: ۷)

در مقدار ثابت نانولوله‌های کربنی با افزایش غلظت اولیه ۴-کلروفنل از ۱۵ میلی گرم بر لیتر به ۸۰ میلی گرم بر لیتر میزان راندمان حذف از ۹۱/۸٪ به ۷۹٪ کاهش یافت. با افزایش زمان تماس از ۱۰ دقیقه تا ۸۰ دقیقه در راندمان حذف تغییر چشمگیری ایجاد نشد و مقداری کاهش یافت. غلظت بهینه ۴-کلروفنل: ۱۵ میلی گرم بر لیتر در نظر گرفته شد.

تاثیر مقدار نانولوله‌های کربنی چند جداره اکسید شده

تغییرات راندمان حذف ۴-کلروفنل در برابر غلظت‌های متفاوت نانولوله‌های کربنی اکسید شده (۰/۰۵-۰/۳ گرم بر ۱۰۰میلی لیتر) با افزایش زمان تماس در pH: ۷ ، غلظت ۴-کلروفنل: ۱۵ میلی گرم بر لیتر در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۴: تاثیر مقادیر نانولوله‌های کربنی بر روی راندمان حذف ۴-کلروفنل (۴-کلروفنل: ۱۵ mg/L، pH: ۷)

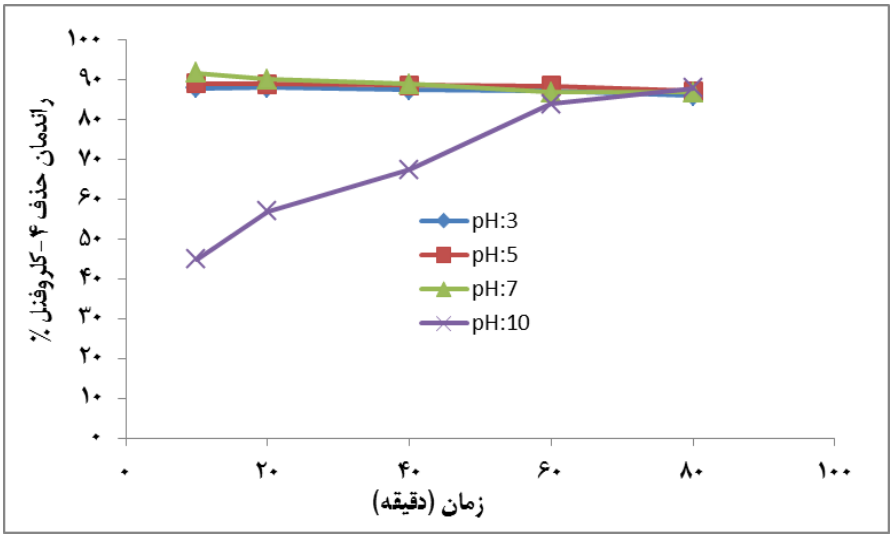
با افزایش مقدار جاذب از ۰/۰۵ گرم به ۰/۳ گرم بازده حذف ۴-کلروفنل از ۵۰/۲٪ به ۹۱/۸٪ افزایش یافت. با افزایش زمان تماس از ۱۰ دقیقه تا ۸۰ دقیقه در راندمان حذف تغییر چشمگیری ایجاد نشد و مقداری کاهش یافت. بنابراین مقدار جاذب ۰/۳ گرم و زمان تماس ۱۰ دقیقه به عنوان بهینه انتخاب شد.

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2026-11-04]

[DOI: 10.29252/sjimu.25.1.80]

تاثیر pH

تغییرات راندمان حذف ۴-کلروفنل با افزایش زمان تماس در مقادیر pH: ۳،۵،۷،۱۰، مقدار جاذب ۰/۳ گرم، غلظت ۴-کلروفنل ۱۵ میلی گرم بر لیتر در شکل ۵ نشان داده شده است.



شکل ۵: تاثیر pH اولیه در راندمان حذف ۴-کلروفنل (جاذب: ۰/۳ g، ۴-کلروفنل: ۱۵ mg/L)

افزایش pH محلول از ۳ به ۷ در راندمان حذف ۴-کلروفنل روی نانولوله‌های کربنی اکسید شده نوسانات کمی داشت و تقریبا ثابت باقی ماند. در pH بالای ۷ راندمان حذف کاهش یافت. بنابراین pH: ۷ به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

تاثیر تداخل آلاینده‌ها

در جدول ۱ نتایج آنالیز کیفیت فاضلاب صنعت زغال شویی و راندمان حذف ۴-کلروفنل در شرایط بهینه ذکر شده است.

جدول۱: نتایج آنالیز کیفیت نمونه فاضلاب صنعت زغال شویی و میزان حذف ۴-کلروفنل در شرایط بهینه

آنالیز	نتایج
pH	۳/۷
COD (mg/L)	۲۹۱
BOD_5 (mg/L)	۲۵
T. D. S (mg/L)	۲۸۹۳
T. S.S (mg/L)	۱۳۶
PO_4^{-3} (mg/L)	۶
SO_4^{-2} (mg/L)	۹۵۲
هدایت الکتریکی (µS/cm)	۳۰۴۰
کدورت (N. T. U)	۳۳
میزان حذف ۴-کلروفنل از فاضلاب*	٪۷۸

* میزان حذف ۴-کلروفنل از فاضلاب در شرایط بهینه pH: ۷، زمان تماس: ۱۰ دقیقه، مقدار جاذب: ۰/۳ g

ایزوترم و سینتیک فرایند جذب

ضرایب ثابت و ضرایب همبستگی ایزوترم های جذب فروندلیچ و لانگمویر در جدول ۲ آمده است.

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2026-11-04]

[DOI: 10.29252/sjimu.25.1.80]

جدول۲: میزان پارامترهای ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ (pH: ۷، زمان: ۱۰ min، جاذب: ۰/۳ gr)

ایزوترم لانگمویر				ایزوترم فروندلیچ		
$K_L(\frac{1}{mg})$	$q_m(\frac{mg}{g})$	R_1	R^2	$\frac{1}{n}$	$K_f\left[(\frac{mg}{g})(\frac{1}{mg})\right]$	R^2
۰/۰۹۹۳	۳۲/۳۶	۰/۴۰۱ ۰/۲۵۱ ۰/۱۶۷ ۰/۱۱۱	۰/۸۹۵۴	۰/۵۸۸۲	۳/۸۸	۰/۹۸۹۳

فرایند جذب از ایزوترم فروندلیچ تبعیت نمود.

سینتیک فرایند حذف ۴-کلروفنل توسط نانولوله‌های کربنی چند جداره اکسید شده نیز مورد بررسی قرار گرفت. در بررسی سینتیک درجه یک (q_e) ظرفیت تعادلی جذب برابر با ۱/۰۰۱۹ mg/g و (R^2) ضریب همبستگی برابر با ۰/۹۲۲ و (K_1) ثابت سرعت برابر با ۰/۰۰۰۸ min^{-1} حاصل شد. در بررسی سینتیک درجه ۲ (q_e) ظرفیت تعادلی جذب برابر با ۴/۳۰۱ mg/g و (R^2) ضریب همبستگی برابر با ۰/۹۹۹۹ و (K_2) ثابت سرعت برابر با (g/mg.min) ۰/۰۵۴۰ حاصل شد. طبق نتایج بدست آمده فرایند از سینتیک درجه دوم تبعیت نمود.

بحث و نتیجه گیری

نتایج حاصل از بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از نانولوله‌های کربنی چند جداره در شکل ۱ ساختار رشته ای این نانو لوله ها را نشان می دهد. همان طور که در شکل ۲ مشاهده می شود، نتایج طیف های FTIR از نانولوله های کربنی چند جداره یک پیک در محدوده ۱۴۵۹ cm^{-1} نشان می دهد که می تواند مربوط به باندهای C=C باشد و پیک در محدوده ۱۶۲۹cm^{-1} می تواند مربوط به باندهای C=O در سطح نانولوله‌ها باشد. پیک در محدوده ۲۹۲۴cm^{-1} و ۳۴۴۳ تعیین کننده باندهای C-H و O-H است که می تواند مربوط به گروه های هیدروکسیل و کربوکسیل باشد. تشکیل این گروه ها مخصوصا گروه کربوکسیل می تواند خاصیت هیدروفیلیک سطح نانولوله را بهبود بخشد در نتیجه ظرفیت جذب ارتقا یابد (۹، ۱۴، ۱۵، ۲۴). در مطالعه ای که توسط ویپاسنیک و همکاران (۲۰۱۱) در ایالات متحده جهت بررسی خصوصیات سطحی و ساختاری نانولوله‌های کربنی چند جداره اکسید شده انجام شد، مقدار اکسیداسیون سطحی اندازه گیری شده توسط XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) برای نانولوله‌های کربنی چند جداره اصلاح نشده ۰/۹ درصد و برای نانولوله‌های اصلاح شده با مخلوط H_2SO_4/HNO_3 ۱۰/۲ درصد حاصل شد. همچنین با اسیدی نمودن سطح نانولوله‌ها، گروه-های عاملی کربونیل و کربوکسیل افزایش یافت (۱۴). در مطالعه ای که توسط بساهل و همکاران (۲۰۰۹) در عربستان سعودی جهت اکسیداسیون شیمیایی نانولوله-های کربنی با کاربرد عوامل اکسیدکننده متفاوت و بررسی خصوصیات آنها صورت گرفت نتایج نشان داد که غلظت گروه‌های عاملی کربوکسیل، فنول و لاکتون در اصلاح شیمیایی نانولوله‌های کربنی با مخلوط H_2SO_4/HNO_3 نسبت به نانولوله‌های اصلاح نشده افزایش یافت (۱۵).

نتایج حاصل از بررسی تاثیر غلظت اولیه ۴-کلروفنل در شکل ۳ نشان داد که با افزایش غلظت اولیه ۴-کلروفنل از ۱۵ به ۸۰ میلی گرم بر لیتر راندمان حذف کاهش یافت. به دلیل این که با افزایش غلظت، تعداد مکان‌های فعال قابل دسترس برای جذب ۴-کلروفنل محدود می شود. با افزایش زمان تماس، راندمان حذف کاهش یافت زیرا جاذب به سرعت اشباع شد و با ادامه فرایند تاثیری در راندمان حذف مشاهده نشد و مقداری واجذب اتفاق افتاد. در آنالیز آماری، ضریب همبستگی پیرسون اختلاف معنی داری بین غلظت اولیه ۴-کلروفنل و راندمان حذف نشان نداد (P-value>۰/۰۵). نتایج مطالعه قبادی و همکاران در ایران بر روی حذف رنگزای مستقیم آبی ۸۶ توسط نانولوله‌های کربنی چند جداره نشان داد که در pH: ۶/۵، دمای $^{\circ}C$ ۲۵ و مقدار

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2026-11-04]

[DOI: 10.29252/sjimu.25.1.80]

جاذب۰/۰۳ گرم با افزایش غلظت ماده رنگزا از ۲۰ تا ۸۰mg/L به علت افزایش نیروی دافعه بین مولکولهای رنگزا راندمان حذف از ۹۳٪ به ۹٪ کاهش یافت (۱۳). نتایج تحقیق حاضر نیز با نتایج مطالعه قبادی و همکاران همخوانی دارد.

همان طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، در بررسی اثر مقدار نانولوله‌های کربنی اکسید شده، با افزایش مقدار جاذب از ۰/۰۵ گرم به ۰/۳ گرم بازده حذف ۴-کلروفنل افزایش یافت .این افزایش به خاطر افزایش سطح جاذب و میزان دسترسی بیشتر به مکان های جذب می باشد (۲۵). بر اساس آنالیز آماری، ضریب همبستگی پیرسون نشان داد که اختلاف معنی داری بین غلظت نانولوله کربنی اسیدی شده با راندمان حذف ۴-کلروفنل وجود نداشت (P-value>۰/۰۵).

نتایج تحقیقات کوسا و همکاران در عربستان سعودی بر روی حذف فلزات سنگین توسط نانولوله‌های کربنی چند جداره اصلاح شده با 8-hydroxyquinoline نشان داد که در pH: ۵، زمان تماس ۲ ساعت و غلظت یون فلزی ۱ میلی گرم بر لیتر با افزایش مقدار جاذب از ۰/۰۵ به ۰/۲۵ گرم راندمان حذف فلزات سنگین سرب، مس و روی تقریبا ۳۰ تا ۵۰ درصد افزایش یافت (۲۶). نتایج تحقیقات قبادی و همکاران در ایران بر روی حذف رنگزای مستقیم آبی ۸۶ توسط نانولوله‌های کربنی چند جداره نشان داد که میزان رنگبری نانولوله-های کربنی خام در مقایسه با نانولوله‌های اصلاح شده بسیار کمتر است، به علاوه در pH: ۶/۵، دمای $25\ ^{\circ}C$ و غلظت اولیه رنگزا ۲۰ میلی گرم بر لیتر با افزایش مقدار جاذب از ۰/۰۱ به ۰/۰۵ میلی گرم در ۲۵۰ میلی لیتر راندمان حذف ماده رنگزا از ۹٪ به ۵۵٪ به علت افزایش سطح جاذب و میزان دسترسی بیشتر به مکان-های جذب افزایش یافت (۱۳). نتایج تحقیقات بذرافشان در ایران بر روی حذف ۲و۴ دی کلروفنوکسی استیک اسید از محیطهای آبی با کاربرد نانولوله‌های کربنی تک جداره اسیدی شده نشان داد که در pH: ۵، زمان تماس ۶۰ دقیقه و غلظت اولیه آلاینده ۱۰۰۰ میکرو گرم بر لیتر با افزایش غلظت جاذب از ۲/۵ به ۱۰ میلی گرم راندمان حذف آلاینده از ۹۱/۶٪ به ۹۴/۷٪ افزایش یافت (۱۸). نتایج مطالعات ذکر شده با نتایج این تحقیق همخوانی دارد.

pH محلول یکی از مهمترین پارامترهایی است که فرایند جذب را تحت تاثیر قرار می دهد. در حقیقت pH محلول هم شیمی محلول و هم مکان‌های جفت کننده سطحی جاذب را تغییر می دهد (۲۲). تغییر در pH منجر به تغییر در پروفایل بار گونه‌های جذب شونده می شود که متعاقبا تعامل بین گونه‌های جذب شونده و جاذب را تحت تاثیر قرار می دهد (۲۲).

در بررسی تاثیر pH محلول بر روی کارایی فرایند حذف ۴-کلروفنل توسط نانولوله‌های کربنی چند جداره اکسید شده، نتایج حاصل در شکل ۵ نشان داد که افزایش pH محلول از ۳ به ۷ در راندمان حذف ۴-کلروفنل روی نانولوله‌های کربنی اکسید شده تاثیری نداشت. اما در pH: ۱۰ جذب ۴-کلروفنل کاهش یافت. به این علت که ذرات جاذب دارای مکان‌های فعال با بار منفی هستند، یون‌های H^{+} درون محیط اسیدی می توانند این ذرات منفی را خنثی نمایند بنابراین شانس جذب یون‌های ۴-کلروفنل را افزایش دهند. محیط‌های با pH بالا منجر به غلظت بالای OH^{-} در محیط می شود که می توانند از پخش یون‌های ۴-کلروفنل ممانعت نمایند و بنابراین شانس جذبشان را کاهش دهند (۲۷). بر اساس آنالیز آماری، ضریب همبستگی پیرسون اختلاف معنی داری بین pH محلول و راندمان حذف ۴-کلروفنل نشان نداد (P-value>۰/۰۵).

نتایج تحقیقات قلیزاده و همکاران در ایران بر روی حذف ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل توسط کربن فعال گرانوله و خاکستر سبوس برنج نشان داد که در زمان تعادل ۶۰ دقیقه، غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم بر لیتر و مقدار جاذب ۰/۴ گرم بر ۴۰ میلی لیتر راندمان حذف این دو آلاینده در pH: ۲-۹ ثابت باقی ماند و در pH: ۱۱ کاهش یافت (۲) . نتایج تحقیقات حمزه و همکاران در عربستان سعودی بر روی حذف فنل توسط نانولوله‌های کربنی و کربن فعال نشان داد که در زمان تماس ۲ ساعت و مقدار جاذب ۰/۰۵ گرم با افزایش pH محلول از ۳ به ۷ راندمان حذف افزایش و در pH: ۷-۹ کاهش یافت (۲۷). نتایج مطالعات ذکر شده با نتایج این تحقیق همخوانی دارد.

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2026-11-04]

[DOI: 10.29252/sjimu.25.1.80]

تاثیر تداخل آلاینده‌های موجود در نمونه واقعی فاضلاب نیز بررسی شد. همان طور که در جدول ۱ مشاهده می شود حضور ترکیباتی مانند مواد آلی محلول، مواد آلی معلق، آنیون‌های سولفات، آنیون‌های فسفات و دیگر ترکیبات شیمیایی محلول موجود در فاضلاب واقعی با مولکول‌های ۴-کلروفنل جهت جذب روی نانولوله‌های کربنی رقابت نمودند. مولکول‌هایی که کوچکتر هستند و تمایل بیشتری به تشکیل پیوند با گروه‌های هیدروکسیل موجود در سطح نانولوله‌های کربنی اکسید شده دارند مکان‌های فعال سطح نانولوله را اشغال می نمایند (۱۱، ۲۰). حضور این ترکیبات مداخله‌گر باعث شد که راندمان حذف ۴-کلروفنل از ۹۱/۸٪ در محلول سنتتیک به ۷۸٪ در محلول واقعی فاضلاب برسد.

مطالعات ایزوترم و سینتیک جذب

مطالعات ایزوترم چگونگی تعامل یک ماده جذب شونده با جاذب را توضیح می دهند (۱۸).

تئوری لانگمویر: بر مبنای این فرض استوار است که جذب در یک سری مکان‌های همگن خاص در داخل جاذب اتفاق می افتد (۱۳، ۲۲).

ایزوترم فروندلیچ: با فرض یک سطح ناهمگن با توزیع نایکنواختی از گرمای جذب بر روی سطح به دست می آید (۱۳). نتایج ارائه شده در جدول ۲ نشان می دهد که فرایند جذب از ایزوترم فروندلیچ پیروی می‌نماید (R^2=۰ /۹۸۹۳).

به منظور بررسی مکانیسم جذب، مدل‌های سینتیک به کار می روند. جذب یک فرایند فیزیکی- شیمیایی می باشد که شامل انتقال جرم ماده جذب شونده از فاز محلول به سطح جاذب می باشد این واکنش و همچنین رفتار انتقالی مولکول‌های جذب شونده توسط استفاده از مدل‌های سینتیکی متفاوتی تجزیه و تحلیل می شود. مدل‌های سینتیکی درجه ۱ و درجه ۲ از جمله مدل‌های واکنش جذب می باشند (۱۳، ۲۲).

معادله سینتیک درجه ۱ که بر مبنای ظرفیت جاذب می باشد زمانی کاربرد دارد که جذب سطحی توسط نفوذ از داخل یک مرز اتفاق می افتد. معادله سینتیک درجه ۲ که بر مبنای جذب فاز جامد می باشد نشان می دهد که جذب شیمیایی مرحله کند کننده سرعت است و فرایندهای جذب سطحی را کنترل می نماید (۲۲، ۲۸). واکنش‌های درجه دوم با سرعتی متناسب با توان دوم یک ماده اولیه پیش می روند. در سینتیک درجه ۲ فرض می شود که دو واکنش اتفاق می افتد یکی از این واکنش‌ها سریع اتفاق می افتد و به تعادل می رسد و دیگری به کندی اتفاق می افتد و می تواند برای دوره‌های زمانی طولانی ادامه یابد (۱۳، ۲۹). در این مطالعه نیز سرعت اولیه جذب زیاد است و فرایند جذب در ۱۰ دقیقه ابتدایی با سرعت زیادی اتفاق می افتد و بعد از گذشت مدت زمان ۱۰ دقیقه فرایند جذب با سرعت کمتری ادامه می یابد.

ضرایب همبستگی ارائه شده در جدول ۲ نشان می دهد که فرایند جذب از سینتیک درجه ۲ پیروی می‌نماید.

نانولوله‌های کربنی دارای پتانسیل بالایی جهت حذف ترکیباتی نظیر فلزات سنگین، مواد آلی، ترکیبات سرطان زا، ترکیبات آروماتیک و... می باشند. نتایج این تحقیق نشان می دهد که نانولوله‌های کربنی چند جداره اکسید شده با مخلوط H_2SO_4/HNO_3 می توانند در مدت زمان ۱۰ دقیقه ۴-کلروفنل سمی را با راندمان ۷۸٪ از فاضلاب واقعی حذف نمایند، بنابراین می توان از نانولوله‌های کربنی در صنعت آب و فاضلاب جهت حذف آلاینده‌های سمی و خطرناک در مدت زمان کوتاه استفاده نمود. در این فرایند بیشترین میزان حذف در pH: ۷ و غلظت ۰/۳ گرم بر ۱۰۰ میلی لیتر برای نانولوله‌های کربنی رخ داد.

سپاسگزاری

پژوهش حاصل طرح تحقیقاتی مصوب مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان به شماره ۹۳/۲۶۳ می باشد که در این مرکز و با حمایت معاونت تحقیقات و فن‌آوری این دانشگاه انجام یافته، بدینوسیله از مساعدت‌های آنان که هموارکننده انجام این پژوهش بوده است سپاسگزاری می نمایم.

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2026-11-04]

[DOI: 10.29252/sjimu.25.1.80]

References

1.Bazrafshan E, Mostafapour FK, Heidarinezhad F. [Phenol removal from aqueous solutions using Pistachio hull ash as a low cost adsorbent]. J Sabzevar Uni Med Sci 2012;20:142-53. (Persian)

2.Gholizadeh A, Kermani M, Gholami M, Farzadkia M. [Comparative Investigation of 2-Chlorophenol and 4-Chrorophenol Removal using granulated activated carbon and rice husk ash]. J Shaeed Sadoughi Uni Med Sci Yazd. 1391;11:66-78. (Persian)

3.Hui W, JianLong W. Comparative study on electrochemical degradation of 4-chlorophenol by different Pd/C gas diffusion electrodes. Sci China Ser Chem2007;50:692-9.

4.Qi L, You H, Zhang Z, Feng C, Agtmaal Sv. Degradation of 4-Chlorophenol by Catalytic Ozonation using γ-Al_2O_3/TiO_2 Supported managanese oxides in aqueous solution. Int J Electrochem Sci2013;8:5457-68.

5.Rahimi A, Naserian A, Valizadeh R, Tahmasbi A, Shahdadi A. [The impact of using pistachio crust and poly ethilgylachol on consumption and digestion of food blood parameters production and fatty acid profiles in Sanan lactating goats]. Iranian J Anim Sci Res 2014;6:227-38. (Persian)

6.Sidmohammadi A, Asgari G, Ebrahimi A, Sharifi Z, Attar HM. [4-Chlorophenol oxidation combined with the application of advanced oxidation technology and the modified microwave in chemical and petrochemical wastewater industry]. J Health Syst Res 1389;6:390-6. (Persian)

7.Huang L, Sun Y, Liu Y, Wang N. Mineralization of 4-chlorophenol and analysis of bacterial community in microbial fuel cells. Proced Environ Sci2013;18:534 – 9.

8.Bodalo A, Gomez JL, Gomez E, Bastida J, Maximo MF. Elimination of 4-chlorophenol from water solutions using commercial peroxidases. Chem Biochem Eng2007;21:279-84.

9.Luo C, Wei R, Guo D, Zhang S, Yan S. Adsorption behavior of MnO_2 functionalized multi-walled carbon nanotubes for the removal of cadmium from aqueous solutions. Chem Eng J 2013;225:406-15.

10.Upadhyayula VKK, Deng S, Mitchell MC, Smith GB. Application of carbon nanotube technology for removal of contaminants in drinking water a review. J Sci Total Environ 2009;408:1-13.

11.Yu JG, Zhao XH, Yang H, Chen XH, Yang Q, Yu LY, et al. Aqueous adsorption and removal of organic contaminants by carbon nanotubes. J Sci Total Environ2014;482:241-51.

12.Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature1991;354:56-8.

13.Ghobadi J, Arami M, Bahrami H. [Modification of multi walled carbon nanotubes and its application for removal of Direct Blue 86]. J Color Scie Technol2013;7:103-12. (Persian)

14.Wepasnick KA, Smith BA, Schrote KE, Wilson HK, Diegelmann SR, Fairbrother DH. Surface and structural characterization of multi walled carbon nanotubes following different oxidative treatments. Carbon2011;49:24-3 6.

15.Basahel SN, Thabaiti SAA, Obaid AY, Mokhtar M, Salam MA. Chemical modification of multi-walled carbon nanotubes using different oxidising agents optimisation and characterisation. Int J Nanopart 2009;2:221-9.

16.Chen J, Chen Q, Ma Q. Influence of surface functionalization via chemical oxidation on the properties of carbon nanotubes. J Colloid Interf Sci2012;370:32-8.

17.Sheng GD, Shao DD, Ren XM, Wang XQ, Li JX, Chen YX, et al. Kinetics and thermodynamics of adsorption of ionizable aromatic compounds from aqueous solutions by as prepared and oxidized multiwalled carbon nanotubes. J Hazard Mater2010;178:505-16.

18.Bazrafshan E, Mostafapour FK, Faridi H, Farzadkia M, Sargazi S, Sohrabi A. Removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-d) from aqueous environments using single walled carbon nanotubes. J Health Scope2013;1:39-46.

19.Zakeri M, Sany Hm. Carbon nanotubes play a role in the adsorption some of carcinogenic compounds. 4th Int Con Nanostruc 2012; Kish Island Iran.

20.Mubarak NM, Daniel S, Khalid M. Comparative study of functionalize and

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2026-11-04]

[DOI: 10.29252/sjimu.25.1.80]

non-functionalized carbon nanotube for removal of copper from polluted water. J Chem Environ Eng2012;3:314-7.
21.Malakootian M, Ehrampoush M, Alibeigi A. [The study of oxidized multi walled carbon nanotubes efficiency in lead removing from aqueous solutions]. Toloo-E-Behdasht2015;14:115-24. (Persian)
22.Li K, Zheng Z, Feng J, Zhang J, Luo X, Zhao G, et al. Adsorption of p-nitroaniline from aqueous solutions onto activated carbon fiber prepared from cotton stalk. J Hazard Mater2009;166:180-5.
23. Albertson OE. Of changes in the biochemical oxygen demand procedure in the 21st edition of standard methods for the examination of water and wastewater. Water Environ Res2007;79:453-5.
24.Scheibe B, Borowiakpalen E, Kalenczuk RJ. Oxidation and reduction of multiwalled carbon nanotubes preparation and characterization. Mater Character2010;61:185-91.
25.Li K, Li Y, Zheng Z. Kinetics and mechanism studies of p-nitroaniline adsorption on activated carbon fibers prepared from cotton stalk by $NH_4H_2PO_4$ activation and subsequent gasification with steam. J Hazard Mater2010;178:553-9.
26.Kosaa SA, Alzhrania G, AbdelSalama M. Removal of heavy metals from aqueous solutions by multi walled carbon nanotubes modified with 8-hydroxyquinoline. Chem Eng J 2012; 181:159-68.
27.Hamza HA, Atieh MA, Laoui T. Removal PF Phenol by carbon nanotubes and activated carbon a comparative analysis. Sixteenth Int Water Technol Con 2012; Istanbul Turkey.
28.Elshahat MF, Shehata AMA. Extraction of p-Nitroaniline from Aqueous Solutions onto Activated Carbon Prepared from Treated Camphor Wood. J Emerg Technol Adv Eng. 2014;4(1):423-30.
29. Al-Kaim AF, Baqir SJ. Kinetic study for adsorption of para nitroaniline (PNA) on Bentonite clay surface. Nation J Chem. 2008;32:625-36.

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2026-11-04]

[DOI: 10.29252/sjimu.25.1.80]

Performance Evaluation of Multi-walled Carbon Nanotubes Oxidized with a Mixture of H2SO4/HNO3 in Removal of 4-chlorophenol from Aqueous Solutions

Malakootian M [1], Mahdizadeh H[2]*

(Received: September 6, 2015 Accepted: December 5, 2015)

Abstract

Introduction: 4-chlorophenol is a toxic and corrosive matter which the Environmental Protection Agency of America (EPA) has reported as one of the priority pollutants. This study is carried out to investigate the efficiency of multi-walled carbon nanotubes oxidized with a mixture of H_2SO_4/HNO_3 in removal of 4-chlorophenol from aqueous solutions.

Materials & methods: This research was an experimental study which was conducted in the first half of 1393 in environmental health engineering research center, Kerman University of medical sciences. Firstly, multi-walled carbon nanotubes were oxidized with a mixture of H_2SO_4/ HNO_3 then effective parameters on phenol removal from aqueous solutions such as the initial concentration of 4-chlorophenol, contact time, amount of adsorbent and pH were studied. Actual wastewater of coal-cleaning with predetermined quality was also studied. SPSS-16 software and Pearson correlation were used for data analysis.

Findings: Removal efficiency of 4-chlorophenol in optimum conditions including pH= 7, contact time= 10 minutes, amount of adsorbent= 0.3 g, the initial concentration of adsorbent= 15 mg/L, was 91.8 percent. Study of the kinetic and isotherm equations showed that the process of adsorption followed the second order kinetic and Freundlich isotherm.

Discussion & conclusions: Multi-walled carbon nanotubes oxidized with a mixture of H_2SO_4/HNO_3 was a good adsorbent for removal of 4-chlorophenol from aqueous solutions and is able to remove this matter from the actual sewage with an efficiency rate equal to 78%, so it can be used as an effective adsorbent for treatment of polluted water and wastewater.

Keywords: Carbon nanotubes, Adsorption, 4-chlorophenol, Adsorption isotherm

1. Environmental Health Engineering Research Center, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran
2. Dept of Environmental Health Engineering Research, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran
** Correspondin author Email: m.malakootian@yahoo.com*

[Downloaded from sjimu.medilam.ac.ir on 2026-11-04]

[DOI: 10.29252/sjimu.25.1.80]