



کارایی هیبرید نانولوله های کربنی چند جداره اصلاح شده با هیپوکلریت کلسیم و نانوذرات سیلیکا در حذف بنزن از محلول های آبی

نویسندگان: محمدحسن احرام پوش^۱ محمد مهدی امین^۲ حمیدرضا پورزمانی^۳ محمد تقی قانعیان^۴ مریم پزشکی نجف آبادی^۵

۱. استادگروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد

۲. دانشیار مرکز تحقیقات محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان

۳. استادیار مرکز تحقیقات محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان

۴. دانشیارگروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد

۵. نویسنده مسئول: دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، شعبه پردیس بین الملل، دانشگاه علوم پزشکی و

خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد تلفن: ۰۹۱۳۱۸۸۹۱۳۵ Email: Pezeshkimaryam@yahoo.com

چکیده

مقدمه: بنزن یک ترکیب آلی فرار در محصولات نفتی است، که مهمترین نگرانی در مورد آن خاصیت سرطانزایی بنزن می باشد. از این رو هدف از این مطالعه بررسی قابلیت حذف بنزن با استفاده از نانولوله های کربنی چند دیواره اصلاح شده با هیپوکلریت کلسیم، نانوذرات سیلیکا و هیبرید نانولوله های کربنی چند دیواره اصلاح شده با هیپوکلریت کلسیم از محلول های آبی است.

روش بررسی: مطالعه حذف بنزن یک مطالعه تجربی-آزمایشگاهی است. در این مطالعه غلظت بنزن 100 mg/l ، غلظت نانولوله های کربنی اصلاح شده و نانوذرات سیلیکا و هیبرید نانولوله های کربنی چند دیواره اصلاح شده با هیپوکلریت کلسیم و نانوذرات سیلیکا 0.5 g/l و زمان تماس ۱ ساعت و ۲ ساعت و pH خنثی برای انجام آزمایش در نظر گرفته شد. نمونه های مورد نیاز به صورت سنتتیک در آزمایشگاه ساخته شد و توسط دستگاه گاز کروماتوگرافی جرمی آنالیز گردید.

یافته ها: نتایج نشان می دهند که بهترین ظرفیت جذب (qe) و راندمان حذف (R) برای بنزن، توسط هیبرید نانولوله های کربنی چند دیواره اصلاح شده با هیپوکلریت کلسیم و نانوذرات سیلیکا ($q_e = 192.46 \text{ mg/g}$ و $R = 96.23\%$) بوده است. همچنین نانولوله های کربنی چند دیواره اصلاح شده با هیپوکلریت کلسیم ($q_e = 188.58 \text{ mg/g}$ و $R = 94.92\%$) و نانوذرات سیلیکا ($q_e = 182.6 \text{ mg/g}$ و $R = 91.3\%$) می باشد.

نتیجه گیری: هیبرید نانولوله های کربنی اصلاح شده با هیپوکلریت کلسیم می تواند به طور مؤثری بنزن را از آب جذب نماید و دارای پتانسیل خوبی برای تصفیه آب و فاضلابهای آلوده به مواد نفتی است.

واژه های کلیدی: هیبرید نانولوله های کربنی اصلاح شده، نانوذرات سیلیکا، بنزن، محلول های آبی، هیپوکلریت کلسیم

این مقاله حاصل پایان نامه دانشجویی مریم پزشکی نجف آبادی در دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی یزد، شعبه بین الملل می باشد.

طلوع بهداشت

فصلنامه علمی پژوهشی

دانشکده بهداشت یزد

سال دوازدهم

(ویژه نامه بهداشت محیط)

شماره: چهارم - ۱۳۹۲

شماره مسلسل: ۴۲

تاریخ وصول: ۱۳۹۱/۸/۳

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۹/۸



مقدمه

بنزن با فرمول C_6H_6 کوچکترین و پایدارترین ترکیب آروماتیک است. مایعی بی رنگ، شفاف، با بوی مطبوع که این بو از ویژگی های عمومی ترکیبات معطر است و به شدت قابل اشتعال می باشد (۱). شکل (۱) ساختار بنزن را نشان می دهد.



شکل (۱) ساختار بنزن

استنشاق بخارهای زیاد بنزن سبب خواب آلودگی، سرگیجه، تهوع و سردرد می شود. اگر غلظت آن زیادتر یا مدت تماس بیشتر باشد تشنج، و از دست رفتن هوش و حواس پیش می آید و سرانجام ممکن است سبب مرگ شود (۲). مهمترین اثرات بنزن در تماس دراز مدت بر روی خون است. بنزن به مغز استخوان آسیب رسانده و می تواند با کاهش گلبول های قرمز خون منجر به آنمی شود. همچنین بنزن می تواند موجب افزایش خونریزی و تضعیف سیستم ایمنی شود که احتمال ایجاد عفونت را افزایش می دهد. یکی از دلایل سرطان زایی بنزن مربوط به خاصیت اکسید شونده بیولوژیکی آن می باشد که داخل بدن اکسید شده و یک اپوکسید ایجاد می کند (۳). همچنین بنزن به عنوان آلاینده های اولیه توسط آژانس حفاظت محیط زیست (EPA) Environmental Protection Agency شناخته شده است. همچنین جزء سرطان زا های گروه A که دارای خاصیت سرطانزایی قطعی هستند طبقه بندی شده است. به علت این اثرات بهداشتی، مقدار مجاز بنزن، توسط EPA در آب آشامیدنی $0.5 \mu\text{g/l}$ اعلام شده است

(۴). ترکیبات آلی فرار مانند بنزن، تولوئن، زایلن، فنل، ترکیبات آروماتیک هالوژنه و غیره از مهمترین محصولات نفتی هستند که در صنایع شیمیایی به طور زیادی برای تهیه حلال های آلی مورد استفاده قرار می گیرند (۵). همچنین در حین فرآیندهایی که برای استخراج و پالایش نفت خام و گاز طبیعی مورد استفاده قرار می گیرد، مقادیر بسیار زیادی آب ایجاد می شود که حاوی حجم بسیار بالایی از هیدروکربن های نفتی است. این آب تولید شده دارای بیشترین حجم در بین آب های تولید شده در فرآیند تولید نفت و گاز است. در هنگام حوادث و یا ایجاد مشکل در پالایشگاهها نیز مقادیر زیادی از هیدروکربن های نفتی نیز به صورت مخلوط با آب ایجاد می شوند که به راحتی باعث آلودگی خاک، آب های سطحی و یا آب های زیرزمینی می شوند (۶). بنابراین حذف این ترکیبات از منابع آبی خصوصا آب های سطحی و زیرزمینی الزامی است. نانولوله های کربنی (CNTs) ماکرو مولکول های خاصی هستند که دارای پایداری گرمایی و شیمیایی بسیار بالایی می باشند. از این نانو مواد برای حذف بسیاری از ترکیبات آلوده کننده آلی مانند دی اکسین ها و ترکیبات آلی فرار و مواد آلی طبیعی از محلول های آبی استفاده شده است (۷). حذف بنزن از منابع آب زیرزمینی توسط فرایندهای گوناگون به طور گسترده ای مورد بررسی قرار گرفته که عمدتاً شامل احیاء بیولوژیکی، تبخیر، اکسیداسیون و جذب بوده است (۳). عمل جذب بنزن توسط رزین ها (۸)، خاکهای دیاتومه خام و اصلاح شده (۹)، مورد بررسی قرار گرفته است. مقایسه جاذب های مختلف نشان می دهد که نانولوله های کربنی نسبت به سایر جاذب ها در حذف ترکیبات آلی

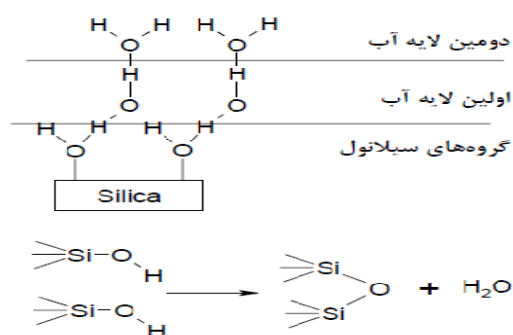


یکنواختی در اندازه ی نانو ذرات سیلیکای تشکیل شده ناشی از فعل و انفعال مولکولی با سورفاکتانت می باشد (۱۲). با توجه به تحقیقات قبلی مشخص شد که استفاده از هیبرید نانولوله های کربنی اصلاح شده با هیپوکلریت کلسیم و نانوذرات سیلیکا (HCNT) برای حذف بنزن از منابع آبی بهترین گزینه است. آزمایشات نشان داد که تلفیق ۲ ماده نانو ذرات سیلیکا و نانولوله های کربنی اصلاح شده با هیپوکلریت کلسیم راندمان حذف بهتری نسبت به نانولوله های کربنی اصلاح شده با هیپوکلریت کلسیم و یا نانوذرات سیلیکا به صورت جداگانه دارد.

روش بررسی

مطالعه حذف بنزن یک مطالعه تجربی-آزمایشگاهی است؛ که به صورت مقطعی انجام گردید. مواد شیمیایی مورد نیاز برای ساخت محلول آبی و اصلاح نانولوله های کربنی چند دیواره و ساخت هیبرید از شرکت مرک با خلوص بالا (۹۹/۷ درصد) خریداری گردید. به منظور تهیه هیبرید نانولوله های کربنی اصلاح شده و نانوذرات سیلیکا از سورفاکتانت SDS برای پراکندگی بالا و (کاهش کلوخه ای شدن) استفاده شد. سورفاکتانت را در داخل اتانول ریخته، نانولوله های کربنی به آن اضافه می کنیم. سپس دما را به ۸۰ °C می رسانیم و محلول اسید سولفوریک ۲۰٪ و سیلیکات سدیم ۳۷٪ را قطره قطره به مدت ۱۵ دقیقه به نانولوله های کربنی اضافه می کنیم همزمان مواد داخل محفظه به وسیله همزن مکانیکی با سرعت ۷۸۰ rpm هموزن گردیدند. نسبت بین نانولوله های کربنی اصلاح شده با هیپوکلریت کلسیم و نانو ذرات سیلیکا ۸۰ به ۲۰ بوده است. دوغاب به دست آمده از واکنش را در سانتریفوژ

و حفاظت از محیط زیست پتانسیل بیشتری دارند (۱۰). 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 آنها است. مکانیسم جذب بنزن توسط نانولوله های کربنی عمدتاً ناشی از واکنش بینابینی گیرندگی الکترون و دهنده گی الکترون بین حلقه آروماتیک بنزن و گروه های کربوکسیلیک سطحی موجود بر روی نانولوله های کربنی می باشد (۷). شکل (۲) نانوذرات سیلیکا بر اساس ساختار موجود دارای دو لایه سطحی آب هستند، که به گروه های هیدروکسیل سطحی سیلیک متصل می باشند. در اثر حرارت در ابتدا این دو لایه آب از سطح سیلیکا جدا می شود و پس از آن گروه های هیدروکسیل سطحی متراکم شده و آب آزاد می کنند. افزایش دما باعث حذف گروه های سیلانول سطحی می شود که می تواند از طریق کاهش وزن نمونه در دماهای مختلف چگالی سطحی گروه های هیدروکسیل را به دست آورد (۱۱).



شکل (۲) لایه های سطحی آب در نانوسیلیکا و نحوه متراکم شده گروه هیدروکسیل سطحی با دما



کربنی اصلاح شده با هیپوکلریت کلسیم و نانو ذرات سیلیکا) در آن ریخته شده و ۱۰۰ml از محلول بنزن ساخته شده به آن اضافه گردید. بنابراین غلظت ۱۰۰ میلی گرم در لیتر انتخاب گردید. بطری شیشه‌ای کاملاً آب‌بندی شده و بر روی همزن (Orbital Shaker, Model OS 625) قرار گرفت و به مدت ۱ ساعت و ۲ ساعت، در دمای 25°C و با شدت ۲۵۰ دور در دقیقه به هم زده شد. همه آزمایشات ۳ بار تکرار گردید. در کنار نمونه‌ها یک نمونه شاهد نیز قرار گرفت که به آن هیچگونه جاذبی اضافه نشد تا مطمئن شویم که کاهش غلظت بنزن در محلول تنها ناشی از جذب بر روی نانو بوده است و در اثر جذب شدن به شیشه بطری و یا از طریق تبخیر غلظت آنها کاهش پیدا نکرده است. در مجموع برای مرحله جذب ۲۴ نمونه توسط دستگاه GC/MS آنالیز گردید. pH محلول قبل و بعد از تماس با نانولوله‌های کربنی به صورت pH_{in} و pH_{fin} نیز ثبت گردید. تنظیم pH با اسید هیدروکلریدریک ۰/۰۵ مولار و سود ۰/۰۵ مولار در حالت اسیدی، خنثی و بازی تنظیم گردید. مقدار بنزن جذب شده بر روی نانولوله‌های کربنی به صورت مقدار تعادلی (q_e) بر حسب mg/g و راندمان حذف این ترکیبات به ترتیب از روابط (۱) و (۲) استفاده شد.

$$q_e = (C_0 - C_t) \times \frac{V}{m} \quad \text{رابطه (۱)}$$

$$\%R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad \text{رابطه (۲)}$$

که در این رابطه: C_0 و C_t به ترتیب غلظت بنزن در محلول اولیه و بعد از تماس با نانولوله‌های کربنی بر حسب mg/l می‌باشند. V حجم محلول اولیه بر حسب لیتر است و m وزن جاذب اضافه شده به بطری‌ها بر حسب گرم است.

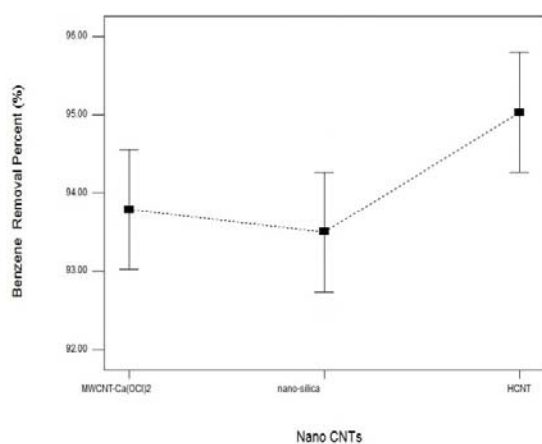
۲۰۰۰ دور بر دقیقه قرارداد محلول شفاف ایجاد شده روی آن را ریخته و بر روی رسوب باقیمانده آب مقطر می‌ریزیم و به مدت ۱۰ دقیقه آن را در دستگاه اولتراسونیک قرار می‌دهیم ذرات رسوب کرده دوباره در ظرف پخش می‌شوند. سپس دوباره آن را در سانتریفوژ قرار می‌دهیم. این عملیات را تا سه مرتبه با آب مقطر و دو مرتبه با اتانول 96°C تکرار می‌کنیم و سپس در دمای 80°C به مدت ۶۰ دقیقه قرار می‌دهیم تا خشک شود. برای تهیه ی نانولوله های کربنی چند دیواره اصلاح شده با هیپوکلریت کلسیم با توجه به مطالعات قبلی انجام شده از غلظت ۳۰٪ استفاده شد. سپس محلول هیپو کلریت کلسیم ۳۰٪ با نانو لوله های کربنی چند دیواره را به مدت ۲ ساعت و در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد جوشانده و سپس آن را به دلیل آنکه جاذب سریع رطوبت است در دسیکاتور نگه داری می‌کنیم. نمونه بنزن مورد نیاز در آزمایشگاه با استفاده از بنزن و آب دیونیزه به صورت سنتتیک تهیه شد. برای ساخت محلول آبی مقدار ۱۰۰mg بنزن به یک لیتر آب دیونیزه اضافه شد. برای حل کردن این ترکیبات در آب ابتدا ۶۰ دقیقه محلول مذکور در حمام اولتراسونیک قرار گرفت و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای 25°C و 250°C دور دقیقه به هم زده شده، مجدداً بعد از ۲۴ ساعت ۳۰ دقیقه اولتراسونیک انجام گردید. در این حالت محلول از حالت دو فاز بودن خارج شد و یک محلول همگن به دست آمد که در داخل بالن ژوژه کاملاً آب بند شده نگهداری گردید.

برای انجام آزمایشات از بطری شیشه‌ای ۲۵۰ میلی‌لیتری استفاده گردید که به مقدار ۰/۵g/l از جاذب (نانولوله های کربنی اصلاح شده با هیپوکلریت کلسیم، نانوذرات سیلیکا، هیبرید نانولوله های



دانشیته ظاهری 3 g/cm^3 $0/15-0/35$ و تعداد دیواره ها ۱۵-۳ می باشد. نانوذرات سیلیکا (nano powder SiO_2) دارای اندازه ذرات 16 nm و 110 SSA/gm^2 و درصد خلوص $99/8\%$ می باشد.

برای آنالیز داده‌ها و مقایسه جاذب‌های Nano silica برای آنالیز داده‌ها و مقایسه جاذب‌های Nano silica و MWCNT(Ca(OCl)₂) و HCNT در حذف بنزن از نرم افزار طراحی آزمایش Design of Experiment (DOE) استفاده گردید. در این مطالعه از طرح فاکتوریل کلی (General Factorial Plan) استفاده شد. جدول (۱) درصد حذف بنزن توسط Nanosilica و MWCNT(Ca(OCl)₂) و HCNT برای حالتی که غلظت اولیه بنزن 100 mg/l ، غلظت جاذب $0/5 \text{ g/l}$ ، زمان تماس (۱ و ۲ ساعت) و شدت همزدن 250 دور در دقیقه است را نشان می‌دهد.



شکل ۱: حذف بنزن توسط Nano silica و MWCNT(Ca(OCl)₂)

و HCNT با غلظت اولیه 100 mg/l ، غلظت جاذب $0/5 \text{ g/l}$ و زمان

تماس ۱ ساعت

از یک دستگاه GC/MS مربوط به شرکت Agilent که مجهز به MSD مدل $5975C$ و گاز کروماتوگرافی مدل $7890A$ با تزریق حالت Split/Splitless برای اندازه‌گیری بنزن استفاده گردید. در این آزمایش از یک ستون سیلکون و گاز هلیوم (خلوص $99/995\%$) با سرعت جریان 1 ml/min به عنوان گاز حامل استفاده گردید. برنامه دمای ستون به صورت زیر تنظیم گردید: 40°C برای ۱۰ دقیقه، افزایش تا 120°C با سرعت 10°C/min و نگهداشتن دما در 120°C به مدت ۲ دقیقه، دمای محل تزریق در حد 250°C تنظیم گردید و 1 میلی‌لیتر حجم گاز Headspace به دستگاه GC به حالت Splitless تزریق گردید.

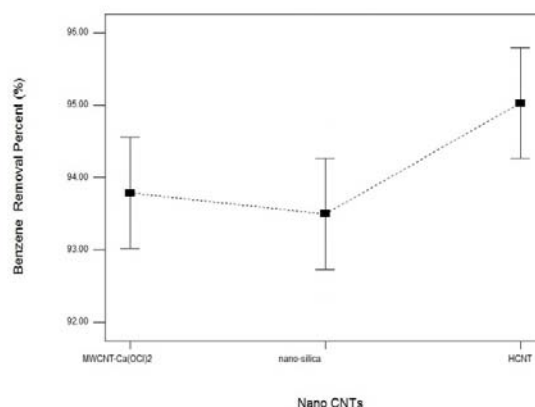
برای تزریق نمونه به داخل ستون از یک نمونه‌بردار Head Space (HS) به نام CTC PAL-Combi PAL استفاده شد که به صورت زیر برنامه‌ریزی گردید، زمان گرم کردن نمونه: ۲۵ دقیقه، دمای گرم کردن: 70°C ، حجم نمونه برداشت شده: 1 ml ، دمای سرنگ تزریق: 110°C ، زمان شستشو با گاز نیتروژن: ۲ دقیقه، زمان پر شدن سرنگ: $0/03$ دقیقه، زمان تزریق: ۱ دقیقه و حجم نمونه مایع 10 میلی‌لیتر در ویال‌های 20 میلی‌لیتری بود. هیچگونه نمکی به نمونه‌ها اضافه نگردید. pH نمونه‌ها توسط یک pH متر از نوع EUTECH مدل 1500 اندازه‌گیری شد.

در این مطالعه از نانوذرات سیلیکا و نانولوله‌های کربنی چند دیواره اصلاح شده با هیپوکلریت کلسیم و هیبرید نانولوله‌های کربنی چند دیواره اصلاح شده با هیپوکلریت کلسیم و نانوذرات سیلیکا استفاده شد. نانولوله‌های کربنی چند دیواره دارای 95% خلوص و قطر خارجی $20-5 \text{ nm}$ ، قطر داخلی $6-2 \text{ nm}$ ، طول $10-1 \text{ }\mu\text{m}$ ،



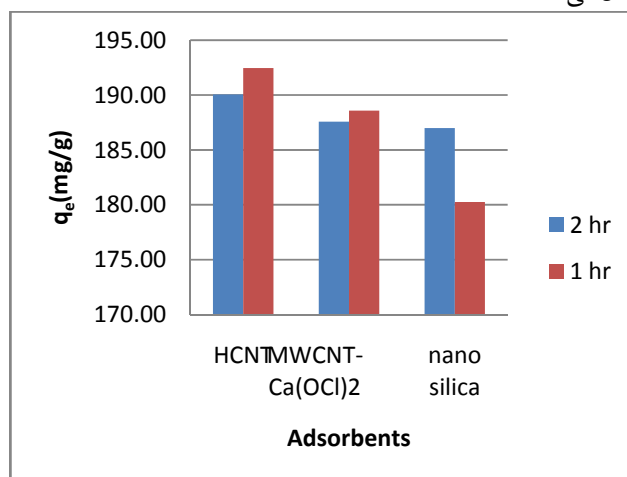
بحث و نتیجه گیری

همان طور که در شکل (۱) و (۲) مشهود است HCNT بیش از MWCNT(Ca(OCl)₂) و Nano silica می تواند بنزن را از محلول آبی حذف کند. بر اساس آنالیزهای انجام شده توسط نرم افزار DOE میزان حذف بنزن توسط Nano silica و MWCNT(Ca(OCl)₂) و HCNT در مدت زمان ۱ ساعت دارای اختلاف معنی داری ($Prob > |t|$ کوچکتر از ۰/۰۵) است. به طوری که HCNT در مدت زمان ۱ ساعت دارای بهترین راندمان حذف می باشد. ولی در مدت زمان ۲ ساعت به دلیل واجذب راندمان حذف بنزن در نانولوله های کربنی اصلاح شده و هیبرید ساخته شده کاهش یافته است. همچنین براساس آنالیزهای انجام شده توسط نرم افزار DOE میزان حذف بنزن توسط Nano silica و MWCNT(Ca(OCl)₂) و HCNT در مدت زمان ۲ ساعت نیز دارای اختلاف معنی داری ($Prob > |t|$ کوچکتر از ۰/۰۵) است. همان طور که انتظار می رفت به دلیل بالا بودن درصد کلر در هیپوکلریت کلسیم و با توجه به اینکه کلر عامل فعال سازی و اصلاح سازی نانولوله های کربنی چند دیواره است، بنابراین نانولوله های کربنی اصلاح شده با هیپوکلریت کلسیم راندمان حذف بالاتری نسبت به نانولوله های کربنی اصلاح نشده دارد، پس به جای استفاده از نانولوله های کربنی ساده از اصلاح شده با هیپوکلریت کلسیم استفاده شد، همچنین استفاده از ۲ نانولوله به طور همزمان و به صورت هیبرید سطح خارجی بیشتری را برای افزایش ظرفیت جذب به وجود آورده و در نتیجه راندمان حذف بیشتر از نانولوله های کربنی اصلاح شده با هیپوکلریت کلسیم می باشد.



شکل ۲. حذف بنزن توسط Nano silica و WCNT(Ca(OCl)₂) و HCNT با غلظت اولیه ۱۰۰ mg/l، غلظت جاذب ۰/۵ g و زمان تماس ۲ ساعت

شکل ۳: میزان حذف بنزن توسط Nano silica و MWCNT(Ca(OCl)₂) و HCNT در زمان تماس ۲ ساعت با هم مقایسه می نماید. شکل (۳) ظرفیت جذب بنزن در Nano silica و MWCNT(Ca(OCl)₂) و HCNT با غلظت اولیه ۱۰۰ mg/l، زمان تماس ۱ ساعت و ۲ ساعت و میزان همزدن ۲۵۰ دور در دقیقه را نشان می دهد.



شکل ۳. ظرفیت جذب بنزن در Nano silica و MWCNT(Ca(OCl)₂) و HCNT با غلظت اولیه ۱۰۰ mg/l، غلظت جاذب ۰/۵ g و زمان تماس ۱ ساعت و ۲ ساعت



به ساختار ژئومتریک آنها وابسته است. مواد کربنی دارای خلل و فرج زیادی هستند که باعث ایجاد سطح زیاد بر روی این جاذبها می شود، به طوری که نانولوله های کربنی که به صورت لوله هایی در اندازه و مقیاس نانو می باشند، نیز دارای این خاصیت هستند. نانولوله های کربنی به راحتی به یکدیگر می چسبند و در اثر نیروی جاذبه و اندروالس قوی که بین آنها به وجود می آید، تبدیل به یک ساختار یکسان می شوند. این ساختار یکپارچه به جای نانولوله های مجزا عمل جذب در محلولهای آبی را انجام می دهد. چهار نوع از این ساختار یکپارچه ممکن است، ایجاد شود که سایتهای جذب را به وجود می آورد. این چهار گروه عبارتند از: ۱-لوله های داخلی، ۲- کانالهای درون شبکه ای بین نانولوله ها، ۳-سایتهای ناشی از شیارهای بیرونی و ۴-سطوح بیرونی نانولوله های مجزا. لوله های داخلی نانولوله ها تنها از انتهای باز آنها قابل دسترسی هستند، کانالهای درون شبکه ای در لوله های با قطر بالا ایجاد می شوند، در حالی که شیارها و سطح خارجی نانولوله ها عامل اصلی جذب آلاینده ها هستند. بنابراین می توان نتیجه گیری کرد که بیشتر بنزن حذف شده بر روی سایتهای موجود در سطح خارجی نانولوله های کربنی جذب شده اند. به علاوه، با توجه به اینکه کل بنزن جذب شده بر روی نانولوله های کربنی در اثر حرارت آزاد می شوند، می توان گفت که هیچگونه کانالهای بین شبکه های نانولوله های کربنی ایجاد نشده است (۱۴). با ساخت هیبرید از ۲ نانو به طور همزمان استفاده شد و سطح خارجی بیشتر شده که باعث افزایش ظرفیت جذب گردید و راندمان حذف نیز بیشتر

شکل (۳) نشان می دهد که ظرفیت جذب HCNT بیش از Nano silica و $MWCNT(Ca(OCl)_2)$ می باشد. پس نشان می دهد هیبرید نانولوله های کربنی اصلاح شده ظرفیت جذب بهتری نسبت به نانولوله های کربنی اصلاح شده با هیپوکلریت کلسیم دارد. شکل (۴) نشان می دهد که ظرفیت جذب HCNT بیش از $MWCNT(Ca(OCl)_2)$ و Nano silica می باشد. در ۲ شکل بالا نمونه ها در مدت زمان یک ساعت جذب بهتری نسبت به ۲ ساعته دارند.

LU و همکارانش بر اساس تحقیقاتی که انجام دادند، دریافتند که اصلاح کردن نانولوله های کربنی با کمک اسید باعث افزایش سطح شده که در نتیجه باعث افزایش جذب برای بنزن می شود و با کمک این روش می توان نتایج بهتری حاصل کرد. همچنین مکانیسم جذب بنزن بر اساس پیوندهای $\pi-\pi$ الکترون دهنده والکترون گیرنده است بین حلقه آروماتیک بنزن و گروههای کربوکسیلیک نانو لوله های کربنی ایجاد می شود (۷).

تحقیقات Rao و همکارانش نشان داد که مکانیسم جذب ترکیبات از محلول های آبی توسط نانو لوله های کربنی خیلی پیچیده است. ولی در تحقیقات مختلف عمده تاً نیروهای جاذبه الکترواستاتیک، جذب-ترسیب و برهمکنش های شیمیایی بین آلاینده ها و گروه های عملکردی سطحی نانولوله های کربنی به عنوان مکانیسم جذب مطرح شده است (۱۳). هر چند اکثر جاذبها مانند کربن بلاک، زغال و غیره در حالت جامد عمده تاً از یک عنصر مشابه تشکیل شده اند، ولی اختلاف رفتار واجذبی آلاینده ها از آن ها



HCNT، SWCNT، MWCNT، کربن فعال پودری (PAC) و

از نانولوله های کربنی اصلاح شده با هیپوکلریت کلسیم شد. جدول (۳) مقدار ظرفیت جذب (qe) برای بنزن توسط جاذب های مختلف مانند Nano silica و MWCNT (Ca(OCl)₂) و جدول ۲: مقایسه ظرفیت جذب بنزن توسط جاذب های مختلف مطالعات مقایسه نموده است. کربن فعال گرانولی (GAC) حاصل از این مطالعه را با سایر

جاذب	ظرفیت جذب بنزن (mg/g)	شرایط مطالعه	رفرنس
HCNT	۱۹۲/۴۶	C ₀ =۱۰۰ و S/L=۰/۵/۱۰۰۰، T= ۲۵، pH=۷	مطالعه حاضر
Nano silica	۱۸۲/۱۶	C ₀ =۱۰۰ و S/L=۰/۵/۱۰۰۰، T= ۲۵، pH=۷	مطالعه حاضر
MWCNT(Ca(OCl) ₂)	۱۸۸/۵۸	C ₀ =۱۰۰ و S/L=۰/۵/۱۰۰۰، T= ۲۵، pH=۷	مطالعه حاضر
MWCNT(NaOCl)	۱۸۷/۷	C ₀ =۱۰۰ و S/L=۰/۵/۱۰۰۰، T= ۲۵، pH=۷	[۱۴]
MWCNT	۱۸۲/۶	C ₀ =۱۰۰ و S/L=۰/۵/۱۰۰۰، T= ۲۵، pH=۷	[۱۴]
MWCNT	۹/۹۸	C ₀ =۱۰ و S/L=۰/۱/۱۰۰۰، T= ۲۵، pH=۷	[۱۶]
SWCNT	۹/۹۸	C ₀ =۱۰ و S/L=۰/۱/۱۰۰۰، T= ۲۵، pH=۷	[۱۶]
CNT	۱۸/۱	C ₀ =۲۰۰ و S/L=۰/۶/۱۰۰، T= ۲۵، pH=۷	[۵]
GAC	۱۸۳/۱	C ₀ =۳۵-۴۵ و S/L=۰/۱۵/۱۰۰، T= ۲۵، pH=۷	[۱۵]
PAC	۴۰	C ₀ =۱۰۰ و S/L=۰/۱/۴۰	[۱۷]



در زمان ۱ ساعت برای نانولوله های کربنی اصلاح شده و هیبرید آن به دلیل افزایش گروه های عاملی کربوکسیل و استفاده همزمان از دو ترکیب نانوذرات سیلیکا و نانولوله کربنی اصلاح شده با هیپوکلریت کلسیم بیش از زمان تماس ۲ ساعت است. بنابراین می توان از HCNT به عنوان جاذب موثر در حذف بنزن از آبهای آلوده به مواد نفتی و فاضلاب های صنعتی استفاده کرد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله بر خود لازم می دانند که از دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی یزد، شعبه بین الملل و مرکز تحقیقات محیط زیست دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی اصفهان به خاطر همکاری در انجام پروژه تحقیقاتی مذکور تشکر نمایند. همچنین از پالایشگاه اصفهان به علت همکاری و تامین کمک هزینه های مالی تشکر می شود.

References

- 1-Pourzamani H, Bina B, Rashidi A, et al. Performance of raw and regenerated multi-and single-walled carbon nanotubes in xylene removal from aqueous solutions. International Journal of Environmental Health Engineering 2012;1(1):4. [Persian]
- 2-Huff J. Benzene induced cancers: abridged history and occupational health impact. Int J Occup Environ Health 2007;13(2): 213-21.
- 3-Bina B, Amin MM, Rashidi A, et al. Benzene and toluene removal by carbon nanotubes from aqueous solution. Archives of Environmental Protection, 2012, 38(1): 3-25

در مطالعه حذف بنزن از منابع آبی با استفاده از نانولوله های کربنی اصلاح شده و نانوذرات سیلیکا مشخص گردید که HCNT دارای ظرفیت بالاتری نسبت به $MWCNT(Ca(OCl)_2)$ و Nano silica می باشد. به طوری که رابطه $HCNT > MWCNT(Ca(OCl)_2) > Nano silica$ بین این سه جاذب حکمفرماست. ظرفیت جذب بنزن توسط HCNT بیشتر از $MWCNT(Ca(OCl)_2)$ است. علاوه بر اینکه راندمان حذف هیبرید ساخته شده نسبت به نانولوله کربنی اصلاح شده با هیپوکلریت کلسیم به دلیل استفاده همزمان از نانوذرات سیلیکا و نانولوله های اصلاح شده بهبود یافت، مشکل جذب رطوبت توسط نانولوله کربنی اصلاح شده با هیپوکلریت کلسیم نیز به دلیل خاصیت آب گریزی نانوذرات سیلیکا در این مرحله برطرف شد و می توان در شرایط محیط آزاد آن را نگه داری کرد. همچنین ظرفیت جذب



- 4-Mathur AK, Majumder CB, Aivalioti M, Vamvasakis I et al. 2010) Chatterjee S. Combined removal of BTEX in air stream by using mixture of sugar cane bagasse, compost and GAC as biofilter media. *Journal of Hazardous Materials*. 2007, 148(1-2): 64-74.
- 5- Rostami R. Investigation of BTEX removal practicability from contaminated air with use of Fe and CuO nano particles deposited on amended Iranian Clinoptilolite. Environmental Health Engineering Department. School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran 2009. [Persian]
- 6-Tellez GT, Nirmalakhandan N, Gardea-Torresdey JL. Performance evaluation of an activated sludge system for removing petroleum hydrocarbons from oilfield produced water. *Advances in Environmental Research* 2002, 6(4): 455-70
- 7-Lu C, Su F, Hu S. Surface modification of carbon nanotubes for enhancing BTEX adsorption from aqueous solutions. *Applied Surface Science* 2008, 254(21): 7035-41.
- 8-Lin SH, Huang C Y. Adsorption of BTEX from aqueous solution by macroreticular resins." *Journal of Hazardous Materials* 1999; 70(1-2): 21-37.
- 9-Aivalioti M, Vamvasakis I, Gidarakos E. BTEX and MTBE adsorption onto raw and thermally modified diatomite. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178(1): 136-43
- 10-Daifullah A A M, Girgis BS. Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2003, 214(1-3): 181-93.
- 11-Su F, Lu C, Hu S. Adsorption of benzene, toluene, ethylbenzene and p-xylene by NaOCl-oxidized carbon nanotubes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2010, 353(1): 83-91.
- 12- Jal P K, Sudarshan M, Saha A, et al. Synthesis and characterization of nanosilica prepared by precipitation method. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 2004, 240: 173-78.
- 13- Arriagada F J, Osseo-Asare K. Synthesis of Nanometer-Sized Silica by Controlled Hydrolysis in Reverse Micellar Systems, *The Colloid Chemistry of Silica* 1994, 113-28.
- 14- Rao GP, Lu C, Su F. Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: A review. *Separation and Purification Technology* 2007; 58: 224-231
- 15- Ehrampoush MH. Pourzamani H. Pezeshki M. Benzene removal by surface modified carbon nanotube by calcium hypochlorite from aqueous solution. *Journal of Health System Research* 2012. [Persian]



-
- 16- Wibowo N, Setyadhi L, Wibowo D, et al. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;146(1-2):237-42
- 17- Bina B, Amin MM, Rashidi A. et al. Benzene and toluene removal by carbon nanotubes from aqueous solution. *Archives of Environmental Protection* 2012, 38(1): 3-25. [Persian]
- 18-Koh S M, Dixon J B. "Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene." *Applied Clay Science* 2001; 18(3-4), 111-22.



Benzene removal by hybrid multi walled carbon nano tubes modified surface by calcium hypochlorite and nano-silica from aqueous solution

Ehrampoush MH(Ph.D)¹, Aamin MM(Ph.D)², Pourzamani HR(Ph.D)³, GHaneian MT(Ph.D)⁴, Pezeshki M(MS.c)⁵

1. Professor, Department of Environmental Health Engineering, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran.
2. Associate. professor, Environmental Engineering Research Center Isfahan university of medical sciences, Isfahan, Iran.
3. Assistant professor, Environmental Engineering Research Center Isfahan university of medical sciences, Isfahan.
4. Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran.
5. MS.c Student in Environmental Health Engineering, International Campus, Shahid Sadoughi University of Medical Science, Yazd, Iran

Abstract

Introduction: Benzene is a volatile compound in petroleum products and a major concern is its carcinogenic effects. The purpose of this study was to survey benzene removal ability of multi-walled carbon nano tubes by surface modified with calcium hypochlorite and sodium hypochlorite from aqueous solution.

Methods: The removal of benzene was evaluated by aqueous solution by hybrid multi-walled carbon nano tubes modified surface by calcium hypochlorite, and nano-silica, and multi walled carbon nano tubes (MWCNT) and its modified surface by calcium hypochlorite (MWCNT(Ca(OCl)₂)) and nano-silica. Synthetic samples were analyzed by GC.

Conclusion: In this study, nano materials dose of 0.5 g/l, contact time (1hr and 2hr) with benzene concentration of 100 mg/l, and pH 7 were chosen. The equilibrium amount (q_e) and removal efficiency (R) for benzene were 192.46 mg/g and 96.23% respectively, with HCNT higher than (MWCNT(Ca(OCl)₂)) ($q_e = 188.58$; $R = \%94.92$) nano-silica. ($q_e = 182.6$; $R = \%91.3$)

Conclusion: The HCNT can effectively adsorb benzene from water and can thus be used as efficient adsorbents to purify waters and wastewaters pollutants by petrochemicals.

Keywords: Hybrid Modified Carbon Nano Tube, Nano-Silica, Benzene; Aqueous Solution, Calcium Hypochlorite.