

## کارایی نانولوله‌های کربنی چندجداره در حذف فنل از محلول‌های آبی

محمدهادی دهقانی<sup>۱</sup>، محمود علی محمدی<sup>۲</sup>، امیرحسین محوی<sup>۳</sup>، نوشین راستکاری<sup>۴</sup>، معصومه مستوفی<sup>۴\*</sup>، مریم غلامی<sup>۴</sup>

دریافت: ۹۱/۰۸/۲۸ پذیرش: ۹۱/۱۱/۲۴

### چکیده

**زمینه و هدف:** صنایع مختلفی نظیر پتروشیمی، پالایشگاه نفت، داروسازی، پلاستیک، کاغذ، فولاد و رزین مقادیر قابل توجهی فنل و مشتقات آن را تولید می‌کنند. با توجه به اینکه فاضلاب‌های حاوی فنل دارای سمیت بالا و قدرت تجزیه پذیری کم هستند، باید قبل از تخلیه به محیط زیست، تصفیه شوند. بنابراین هدف از این مطالعه، حذف فنل از محیط‌های آبی با استفاده از نانولوله‌های کربنی چندجداره است. **روش بررسی:** فرایند جذب در شرایط آزمایشگاهی با تأکید بر اثر پارامترهای مختلفی چون زمان تماس ( $5$  تا  $120$  min)،  $pH$  ( $3$ ،  $5$ ،  $7$ ،  $9$  و  $11$ )، غلظت اولیه فنل ( $5$ ،  $10$ ،  $25$  و  $50$  mg/L) و یون‌های مداخله‌گر سولفات و کلراید ( $20$  تا  $200$  mg/L) بر فرایند جذب مورد بررسی قرار گرفت. به منظور تفهیم بهتر فرایند جذب، سینتیک و ایزوترم‌های جذب تعیین شد. **یافته‌ها:** نتایج نشان داد که حداکثر ظرفیت جذب در غلظت  $50$  mg/L فنل در طی زمان  $30$  min اتفاق می‌افتد. همچنین در  $pH$  بین  $3$  تا  $9$  تغییر محسوسی در جذب مشاهده نشد و در  $pH$  بیشتر از  $9$ ، جذب بطور ناگهانی کاهش یافت. وجود یون‌های سولفات و کلراید، تأثیری بر فرایند نداشت. علاوه بر این مشخص شد که سینتیک جذب از مدل سینتیک درجه دوم کاذب و داده‌های تعادلی از ایزوترم فروندلیچ تبعیت می‌کند. **نتیجه‌گیری:** بر مبنای نتایج حاصل از این مطالعه می‌توان اظهار نمود که نانولوله‌های کربنی چندجداره به دلیل قابل استفاده بودن در محدوده وسیعی از  $pH$ ، زمان کوتاه برای رسیدن به تعادل و همچنین عدم تأثیر یون‌های مداخله‌گر بر فرایند جذب، قابلیت خوبی در حذف فنل از محیط‌های آبی دارند.

واژگان کلیدی: فنل، نانولوله‌های کربنی چندجداره، ایزوترم جذب، سینتیک جذب، یون‌های مداخله‌گر

۱. دانشیار دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تهران
۲. استادیار دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تهران
۳. دانشیار، مرکز تحقیقات آلودگی هوا، پژوهشکده محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی تهران
۴. نویسنده مسئول: کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تهران mostofi.masoome@yahoo.com

## مقدمه

امروزه وجود آلاینده های آلی مقاوم و سمی در محیط زیست، مشکلات فراوانی را موجب شده اند. از جمله این آلاینده ها می توان به فنل و مشتقات آن اشاره کرد که بدلیل اثرات سمی و سرطان زا، توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده است. به طور معمول سالانه حدود ۶ میلیون تن فنل در سراسر جهان تولید می شود (۱). این ماده در تولید آفتکش ها، رنگ ها، مواد منفجره، مواد محافظت کننده چوب و پارچه کاربرد وسیعی داشته (۲) و به وفور در فاضلاب های صنعتی نظیر پتروشیمی، پالایشگاه نفت، داروسازی، پلاستیک، کاغذ، فولاد و رزین وجود دارد (۳). فنل توسط آژانس حفاظت محیط زیست امریکا در لیست آلاینده های دارای الویت قرار گرفته و مقدار آن در پساب، کمتر از  $1 \text{ mg/L}$  تعیین شده است. تخلیه فاضلاب حاوی فنل به علت تجزیه پذیری کم، سمیت بالا و جنبه های اکولوژیکی، یک مشکل جدی محسوب می شود (۳ و ۴). از طرفی فنل، در حضور کلر در آب آشامیدنی باعث تولید ترکیبات کلروفنل می شود که خود مشکلات مهم بهداشتی را به همراه دارد، به طوری که ایجاد طعم و بوی نامناسب در آب کرده و موجب اعتراض مصرف کنندگان قرار میگیرد (۵ و ۶). از این رو به منظور جلوگیری از مخاطرات زیست محیطی و بهداشتی فوق، تصفیه فاضلاب های حاوی فنل قبل از تخلیه به منابع آب پذیرنده، بسیار مهم و ضروری است.

به منظور حذف فنل از محلول های آبی، روش های متعددی از قبیل اکسیداسیون، جذب سطحی، استخراج با حلال، روش های الکتروشیمیایی و تجزیه بیولوژیکی مورد استفاده قرار گرفته اند (۳ و ۷). روش جذب سطحی به علت سادگی، هزینه بهره برداری کم و احیای جاذب، در حذف آلاینده ها کاربرد گسترده ای دارد (۲ و ۸). جاذب های کربنی مختلف همچون سیلیس، کربن های فعال و صافی های کربنی جهت حذف آلاینده های آلی و معدنی به کار رفته اند، در این میان نانولوله های کربن جاذب های جدیدی هستند که بدلیل داشتن ساختار متخلخل و توخالی، مساحت سطح بالا، دانسیته کم و برهمکنش قوی با مولکول های آلاینده، برای حذف انواع آلاینده های آلی و خطرناک نظیر دی اکسین، بنزن، ۱، ۲-دیکلروبنزن، تری هاکومتان ها و هیدروکربن های آروماتیک

حلقوی، بسیار مناسب عمل کرده اند (۹).

Liao و همکاران، نانولوله های کربنی را جهت حذف رزورسینول از آب مورد مطالعه قرار دادند و دریافتند که ۶۰ درصد میزان جذب مربوط به یک دقیقه اول واکنش بوده است (۱۰). Iravani و همکارانش در بررسی حذف بیس فنل A توسط نانولوله کربنی تک جداره نشان دادند که این روش برای حذف نمونه های سنتتیک آب حاوی بیس فنل A روش مؤثری است (۱۱). Sheng و همکارانش، جذب نفتالامین و نفتل را بر روی نانولوله های کربنی مورد مطالعه قرار دادند و دریافتند که این جاذب ها دارای ظرفیت جذب بالا برای هر دو نوع ترکیب آروماتیک است (۱۲). Salam و همکاران، حذف کلروفنل با نانولوله های کربنی چندجداره را بررسی نمودند. نتایج نشان داد که حذف در دوره زمانی بسیار کوتاه اتفاق می افتد (۱۳).

با توجه به اینکه امروزه استفاده از نانومواد مختلف در حذف انواع آلاینده ها از آب و فاضلاب بسیار مورد توجه بوده و بدلیل ویژگی های منحصر به فرد نانولوله های کربنی چندجداره از جمله سطح ویژه بالا، اندازه کوچک و سادگی فرایند تولید این نانولوله ها و از طرفی به دلیل اهمیت بهداشتی و زیست محیطی فنل، این مطالعه با هدف بررسی کارایی نانولوله های کربنی چندجداره در حذف فنل از محیط های آبی انجام شده است و تأثیر عوامل مختلف محیطی از جمله زمان تماس، pH، غلظت اولیه فنل، دوز جاذب و حضور یون های مداخله گر سولفات و کلراید بر کارایی حذف بررسی شده و در نهایت مدل های ایزوترمی و سینتیکی جذب مورد مطالعه قرار گرفته است.

## مواد و روش ها

## الف. مواد مورد استفاده

در این مطالعه تجربی که در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد، از نانولوله های کربنی چندجداره Multi(MWCNTs) Walled Carbon Nanotubes به عنوان جاذب استفاده گردید. نانولوله های خریداری شده از پژوهشگاه صنعت نفت دارای مشخصات زیر بودند: طول  $10 \mu\text{m}$ ، قطر داخلی و خارجی به ترتیب  $3/8 \text{ nm}$  و  $30-10 \text{ nm}$ ، درصد خلوص ۹۵٪. این نانولوله ها با روش رسوب شیمیایی بخار (CVD) Chemical Vapor Deposition تولید شده اند. سطح

پس از طی زمان تعادل (30 min)، غلظت فنل در نمونه های عبور داده شده از صافی توسط دستگاه اسپکتروفتومتر سنجش شد. تعیین تأثیر یون های مداخله گر بر روی میزان حذف فنل: در این مرحله پس از ساختن محلول فنل با غلظت مورد نظر (5 mg/L)، جهت تهیه محلول های استوک یون های سولفات و کلراید به ترتیب مقدار 0/1479 g از Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> و 0/824 g از NaCl توزین گردید و در 1 L آب مقطر دو بار تقطیر حل شد (14). غلظت های مورد نظر سولفات و کلراید (20 mg/L تا 200) از محلول استوک مذکور ساخته شد. همانند مراحل قبل، نمونه ها در مدت زمان مشخص شیک شده و غلظت فنل باقیمانده در آنها تعیین گردید. در تمامی مراحل ظرفیت جذب با استفاده از رابطه زیر محاسبه گردید (15):

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) v}{w} \quad (1)$$

در این معادله  $q_t$  مقدار ماده جذب شده به ازای واحد جرم جاذب در هر زمان (mg/g)،  $C_0$  غلظت اولیه فنل (mg/L)،  $C_t$  غلظت فنل در محلول بعد از جذب در هر زمان (mg/L)،  $V$  حجم محلول (L)،  $W$  جرم جاذب (g) است.

تعیین ایزوترم جذب: برای بیان ارتباط بین مقدار فنل جذب شده و غلظت تعادلی آن در محلول از مدل های ایزوترم جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین استفاده شد. به همین منظور در مراحل جداگانه، 50 mL محلول فنل با غلظت های مختلف (5 تا 150 mg/L) و pH اولیه 5، در دمای 20°C به مدت 24 h در تماس با جاذب (با دوز 2 g/L) قرار گرفتند. پس از گذشت زمان تماس و فیلتراسیون مخلوط، غلظت فنل باقیمانده سنجش شد. برای بررسی تطابق داده ها با مدل های جذب، از معادلات خطی این مدل ها استفاده شد. معادلات خطی این مدل ها به صورت زیر است:

$$\text{مدل لانگمویر} = \frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \left( \frac{1}{K_L q_{\max}} \right) \left( \frac{1}{C_e} \right) \quad (2)$$

$$\text{مدل فروندلیچ} = \log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

$$\text{مدل تمکین} = q_e = B_T \ln A_T + B_T \ln C_e \quad (4)$$

ویژه نانولوله نیز با استفاده از روش بت (BET) method (Brunauer-Emmett-Teller, 270 g/cm<sup>2</sup> اندازه گیری شد. فنل و سایر مواد شیمیایی مورد استفاده در این آزمایش از شرکت مرک آلمان خریداری گردید.

### ب. تهیه محلول های سنتتیک و روش سنجش فنل

به منظور انجام آزمایش های جذب، ابتدا محلول مادر با غلظت 500 mg/L با اضافه کردن 0/5 فنل در 1 L آب مقطر تهیه شد و سپس جهت رسم منحنی استاندارد، نمونه هایی با غلظت های 1، 2، 3، 4 و 5 آماده گردید. برای سنجش غلظت فنل در نمونه های استاندارد و مجهول، از روش رنگ سنجی 4-آمینوآنتی پیرین با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Visible (مدل Perkin Elmer Lambda) و مطابق دستورالعمل کتاب روش های استاندارد آزمایش های آب و فاضلاب (بخش D 5530) استفاده شد. در این روش، فنل با معرف 4-آمینوآنتی پیرین در 0/1 ± 0/9 pH=7 در حضور فری سیانید پتاسیم واکنش داده و ایجاد رنگ آنتی پیرین می کند. این رنگ در محلول آبی نگه داشته شده و جذب آن در طول موج 500 nm اندازه گیری می شود (14). حجم محلول های مورد استفاده 50 mL در نظر گرفته شد. جهت تنظیم pH نمونه ها از محلول های HCL و 0/1N NaOH استفاده گردید.

### ج. روش اجرای مطالعه

تعیین تأثیر زمان تماس و غلظت اولیه فنل بر فرایند جذب: جهت بررسی تأثیر زمان تماس و غلظت اولیه فنل، نمونه هایی با غلظت های مختلف فنل (5، 10، 25 و 50) و دوز جاذب 2 g/L در pH=5 تهیه شدند. سپس نمونه ها توسط دستگاه شیکر (مدل Heidolph) با سرعت 250 rpm/min در مدت زمان های 5، 10، 15، 20، 30، 45، 60، 90 و 120 (در دمای ثابت 20°C) شیک شدند. پس از طی زمان تماس لازم، نمونه ها از صافی 0/2 μm عبور داده شد و میزان فنل باقیمانده اندازه گیری گردید.

تعیین pH بهینه: در این مرحله، محلول فنل با غلظت اولیه 25 mg/L و دوز جاذب 2 g/L مورد استفاده قرار گرفت. pH محلول پیش از اضافه کردن جاذب توسط HCL و NaOH 0/1N به ترتیب بر روی مقادیر 3، 5، 7، 9 و 11 تنظیم گردید.

سرعت درجه دوم کاذب و ظرفیت جذب در حالت تعادل است که با توجه به معادله فوق ارتباط بین  $t$  و  $\frac{t}{q_t}$  به صورت خطی است که شیب حاصل برابر  $\frac{1}{q_e}$  و عرض از مبدا آن  $\frac{1}{k_2 q_e^2}$  است.

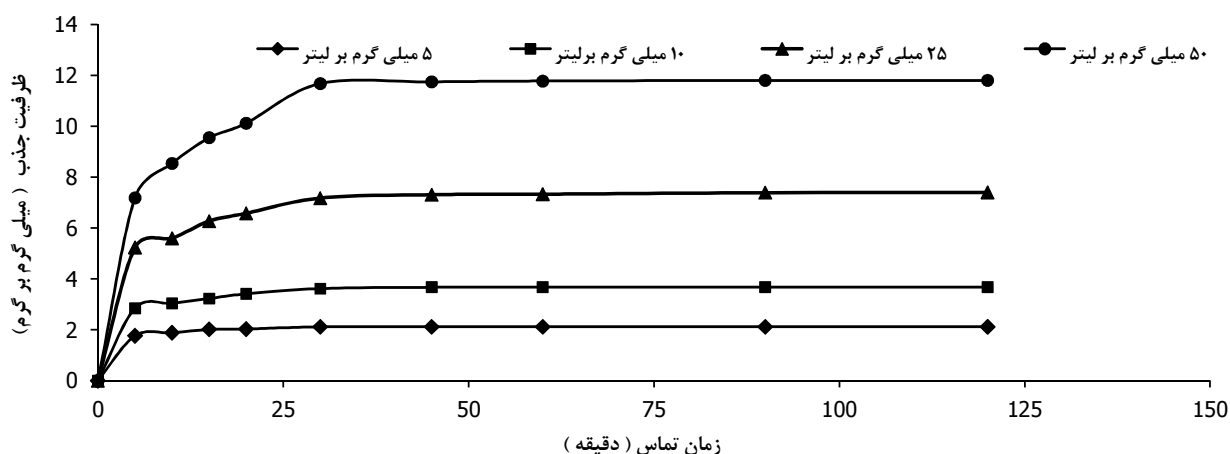
$$q_t = \beta \ln(\alpha) + \ln t \quad (7)$$

در این معادله  $\alpha$  سرعت اولیه جذب ( $g \text{ mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) و  $\beta$  ثابت جذب ( $g/mg$ ) است که از رسم مقادیر  $q_t$  در برابر  $\ln t$  بدست می آیند.

در ادامه ظرفیت جذب تعادلی محاسبه شده از فرمول ( $q_{e, \text{calc}}$ ) با ظرفیت جذب حاصل از آزمایش ( $q_{e, \text{exp}}$ ) مقایسه گردید ( $q_{e, \text{exp}}$  با توجه به آزمایش انجام گرفته و  $q_{e, \text{calc}}$  با توجه به فرمول محاسباتی هر سینتیک بدست آمده است).

#### یافته ها

تأثیر زمان تماس و غلظت اولیه فنل: نتایج این مرحله نشان می دهد که با افزایش زمان تماس، مقدار غلظت باقیمانده فنل در محلول کاهش می یابد تا در زمان ۳۰ min به تعادل می رسد (نمودار شماره ۱). همچنین این نمودار نشان می دهد که با افزایش غلظت اولیه فنل، ظرفیت جذب افزایش می یابد. به طوری که با افزایش غلظت از ۵ به ۵۰ mg/L، ظرفیت جذب پس از زمان تعادل ۳۰ min، از ۲/۱۱ mg/g به ۱۱/۶۷ mg/g افزایش یافته است. در چنین شرایطی راندمان حذف از ۸۴/۴۴ درصد به ۴۶/۷۱ درصد کاهش می یابد.



نمودار ۱: تأثیر زمان تماس و غلظت اولیه فنل بر میزان جذب فنل توسط MWCNTs ( $\text{pH} = 5, M = 2 \text{ g/L}, C_0 = 5, 10, 25, 50 \text{ mg/L}$ )

که در معادلات فوق،  $q_e$  مقدار ماده جذب شده به ازای واحد جرم جاذب در شرایط تعادل ( $mg/g$ )،  $C_e$  غلظت تعادلی ماده حل شدنی در محلول بعد از جذب ( $mg/L$ )،  $q_{\text{max}}$  حداکثر ظرفیت جذب ( $mg/g$ ) و  $K_L$  ثابت لانگمویر ( $l/mg$ ) که از رسم مقادیر  $\frac{1}{C_e}$  در مقابل  $\frac{1}{q_e}$  بدست می آیند، و  $\frac{1}{C_e^n}$  ثابت های فروندلیچ که از رسم مقادیر  $\log q_e$  در مقابل  $\log C_e$  یک خط راست حاصل می شود که شیب این خط برابر  $\frac{1}{n}$  و عرض از مبدا  $K_F$  آن است،  $A_T$  ثابت تمکین ( $L/g$ ) و  $B_T^n$  دمای جذب است که از رسم مقادیر  $q_e$  در مقابل  $\ln C_e$  بدست می آیند (۱۷ و ۱۶).

تعیین سینتیک جذب: در این مطالعه از معادلات سینتیک درجه اول کاذب، درجه دوم کاذب و الوویچ برای آنالیز داده های آزمایش استفاده شدند که به ترتیب معادلات آن به صورت زیر است (۱۸ و ۱۶):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (5)$$

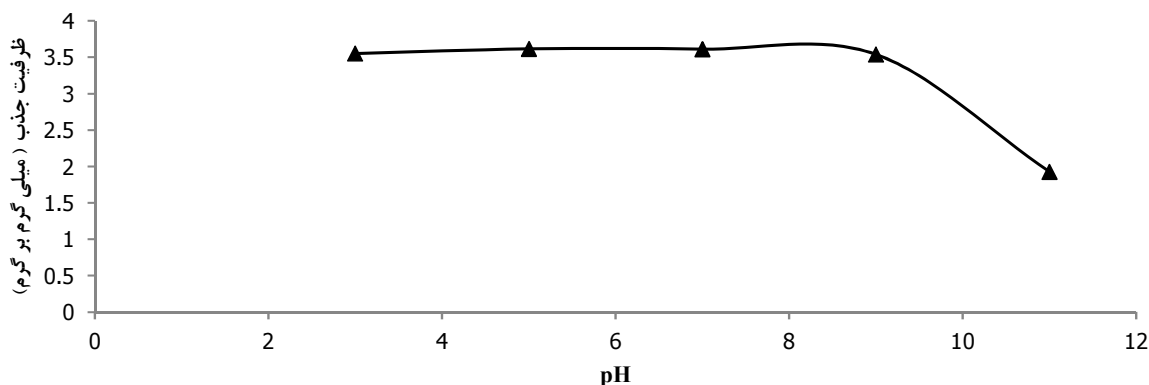
در این معادله  $q_t$  ( $mg/g$ ) ظرفیت جذب در هر زمان،  $k_1$  ثابت سرعت واکنش درجه اول کاذب ( $g \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) و  $q_e$  ظرفیت جذب در حالت تعادل هستند که از رسم تغییرات  $\ln(q_e - q_t)$  در مقابل  $t$  حاصل می شوند.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

در این معادله  $q_t$  ( $mg/g$ ) ظرفیت جذب در هر زمان،  $k_2$  ( $g \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) و  $q_e$  ( $mg/g$ ) به ترتیب ثابت

از ۹ میزان جذب کاهش می یابد. بر این اساس، در ادامه جهت بررسی تأثیر سایر پارامترهای مؤثر بر فرایند از  $pH=5$  استفاده گردید.

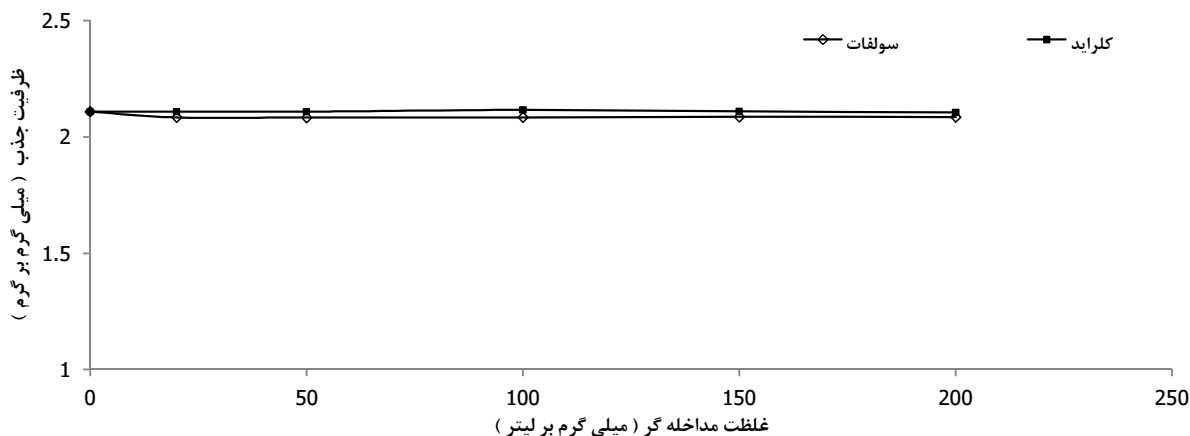
تأثیر  $pH$ : نتایج حاصل از بررسی  $pH$  در نمودار شماره ۲ ارائه شده است. همان طوری که مشاهده می شود در  $pH$  ۳ تا ۹ تغییر محسوسی در میزان جذب رخ نمی دهد و در  $pH$  بیشتر



نمودار ۲: تأثیر  $pH$  بر فرایند جذب فنل توسط MWCNTs ( $M = 2 \text{ g/L}$ ,  $C_0 = 25 \text{ mg/L}$ ,  $t = 30 \text{ min}$ )

از طرف دیگر با افزایش غلظت یون سولفات، ظرفیت جذب فنل از  $2/1 \text{ mg/g}$  به  $2/0.8 \text{ mg/g}$  (کاهش راندمان از  $84/34$  درصد به  $83/40$  درصد) کاهش یافته است.

تأثیر یون های مداخله گر سولفات و کلراید: نمودار شماره ۳ نتایج تأثیر این آنیون ها را بر میزان حذف فنل نشان می دهد. همان طوری که مشاهده می شود افزایش غلظت یون کلراید هیچ تأثیری بر ظرفیت جذب فنل توسط MWCNTs ندارد.



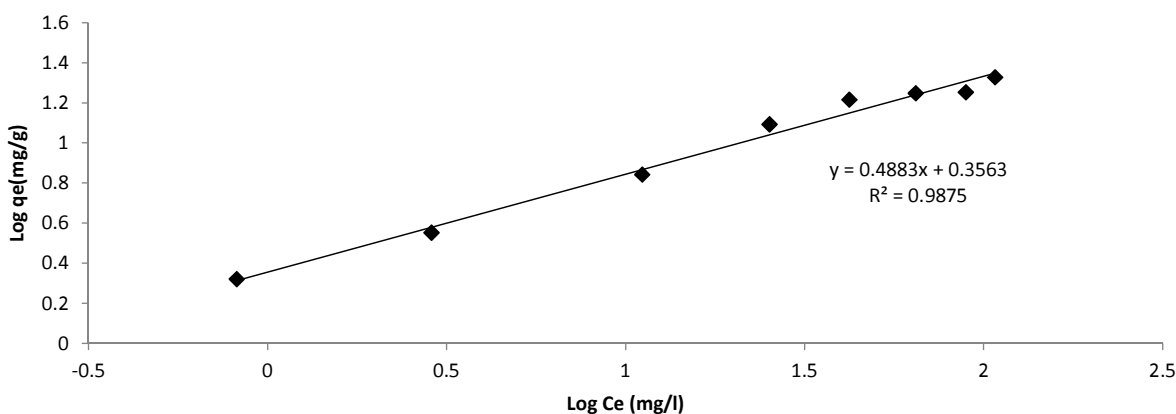
نمودار ۳: تأثیر یون های مداخله گر سولفات و کلراید بر جذب فنل ( $pH = 5$ ,  $M = 2 \text{ g/L}$ ,  $C_0 = 5 \text{ mg/L}$ ,  $t = 30 \text{ min}$ )

نشان می دهند که جذب فنل بر روی MWCNTs از مدل ایزوترمی فروندلیچ تبعیت می کند (نمودار ۴).

ایزوترم های جذب: مقادیر پارامترهای ایزوترمی در جدول ۱ ارائه شده است. بررسی ضرایب همبستگی ( $R^2$ ) این مدل ها

جدول ۱- پارامترهای ایزوترم جذب فنل توسط نانولوله های کربنی چندجداره

توصیف مدل های ایزوترمی			ایزوترم های جذب
R <sup>2</sup>	مقدار ثابت های ایزوترمی	ثابت های ایزوترمی	
۰/۹۳۰۵	۰/۰۲۵۷	K <sub>L</sub>	لانگمیر
	۱۳/۷۳۶	q <sub>max</sub>	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \left(\frac{1}{K_L q_{max}}\right) \left(\frac{1}{C_e}\right)$
۰/۹۸۷۵	۲/۲۷۱	K <sub>f</sub>	فروندلیچ
	۰/۴۸۸۳	1/n	$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log c_e$
۰/۹۳۵۲	۴/۰۰۴	B <sub>T</sub>	تمکین
	۱/۱۲۶	A <sub>T</sub>	$q_e = B_T \ln A_T + B_T \ln C_e$

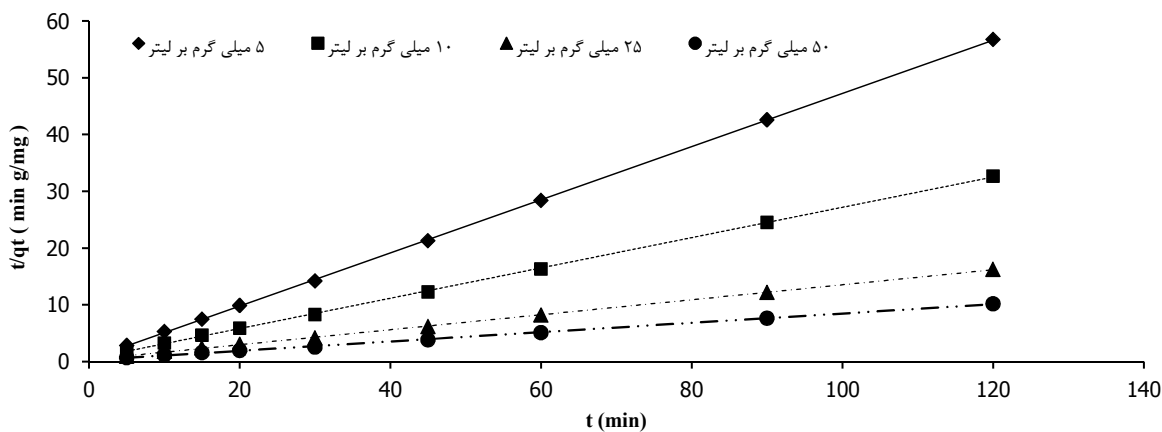


نمودار ۴: ایزوترم جذب فروندلیچ در حذف فنل توسط MWCNTs

سینتیک های جذب: در جدول ۲ مقادیر ثابت های سینتیک  
 ارائه شده است. نتایج حاصل نشان می دهند که جذب فنل بر  
 روی MWCNTs از سینتیک درجه دوم کاذب پیروی می کند  
 (نمودار شماره ۵).

جدول ۲- پارامترهای سینتیک جذب فنل توسط نانولوله های کربنی چندجداره

سینتیک الویج			سینتیک درجه دوم کاذب			سینتیک درجه اول کاذب			q <sub>e exp</sub> (mg/g)	غلظت اولیه فنل (mg/l)
R <sup>2</sup>	β	α	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> (g/mgmin)	q <sub>ecal</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	q <sub>ecal</sub> (mg/g)		
۰/۸۰۷۸	۰/۱۰۶۵	۳۷۹۰۲۶۰	۰/۹۹۹۹	۰/۵۲۲۶	۲/۱۳۵	۰/۸۰۳۳	۰/۰۸۹۵	۰/۴۱۰۴	۲/۱۱۴۲	۵
۰/۸۷۴۸	۰/۲۸۳	۲۲/۶۲۳۴	۰/۹۹۹۸	۰/۱۵۸	۳/۷۳۹۳	۰/۹۰۶۴	۰/۱۱۳۱	۱/۷۵۳۳	۳/۶۷	۱۰
۰/۸۹۲۳	۰/۷۴۷۶	۲۶۹/۹۷	۰/۹۹۹۷	۰/۰۵۰۳	۷/۵۹۳۰	۰/۹۵۳۹	۰/۰۶۸۶	۳/۳۷۱	۷/۳۹۴	۲۵
۰/۸۶۹۷	۱/۵۳۳۷	۳۲/۰۲۵	۰/۹۹۹۲	۰/۰۲۵	۱۲/۲۲۵	۰/۹۴۴۳	۰/۰۸۹۹	۶/۸۰۵	۱۱/۸۰۲	۵۰



نمودار ۵: سینتیک جذب درجه دوم کاذب در حذف فنل توسط MWCNTs

فنل در نانولوله های چندجداره آسان تر و سریع تر بوده و در مدت زمان کمتری به تعادل می رسد. برخلاف کربن فعال که اندازه متوسط منافذ آن کوچکتر از منافذ نانولوله های چندجداره است و در نتیجه پخش ماده جذب شونده در آن به زمان بیشتری برای رسیدن به تعادل نیاز دارد (۲۲). درنتیج مشابهی که توسط Arasteh و همکاران برای جذب نیتروفنل بر روی MWCNTs گزارش شد، زمان لازم برای رسیدن به تعادل ۱۵ min بود (۲۱). همچنین Liao و همکاران در بررسی حذف کلروفنل ها توسط MWCNTs اصلاح شده با  $\text{HNO}_3$  و  $\text{NH}_3$  به زمان تعادل ۳۰ min رسیدند (۲۲).

در مورد تأثیر غلظت اولیه فنل بر میزان جذب مشاهده شد که با افزایش غلظت اولیه فنل، ظرفیت جذب فنل افزایش می یابد. این پدیده به این دلیل است که غلظت اولیه فنل بعنوان یک نیرو محرکه عمل کرده و بر مقاومت انتقال جرم بین محلول و سطح جاذب غلبه می کند، در نتیجه سرعت عبور فنل از محلول به طرف لایه مایع احاطه کننده جاذب و نهایتاً به طرف سطح جاذب افزایش می یابد. Senturk و همکاران نیز چنین نتایجی را گزارش کردند (۲۳).

ب. اثر pH بر فرایند جذب: یکی از مهم ترین پارامترهای مؤثر بر بار سطحی جاذب و یونیزاسیون آلاینده، pH محیط است. در این مطالعه جذب در محدوده pH ۳ تا ۹ تغییر محسوسی ندارد که پایداری زیاد MWCNTs را بعنوان جاذب برای جذب فنل در رنج وسیعی از pH نشان می دهد. ولی در pH بیشتر

## بحث

الف. اثر زمان تماس و غلظت اولیه فنل: این مطالعه نشان داد که با افزایش زمان تماس میزان جذب افزایش می یابد، به طوری که حداکثر جذب در ۳۰ دقیقه اول بدست آمده و پس از آن ثابت شده است. علت این پدیده وجود سایت های خالی در دسترس برای جذب است که در ابتدا بسیار زیاد بوده و با گذشت زمان، اشغال سایت های خالی باقیمانده بدلیل نیروی دافعه بین مولکول های ماده ی حل شونده بین فاز جامد و محلول مشکل می شود (۱۹). این نتایج با یافته های گزارش شده توسط برخی از محققین تفاوت دارد. Mohanty و همکاران، جذب فنل را بر روی کربن فعال بررسی و گزارش کردند که جذب فنل بر روی این جاذب به ۷-۲۰ h ساعت زمان جهت رسیدن تعادل نیاز دارد (۲۰). علت این تفاوت به مکانیسم جذب جاذب های مورد بررسی مرتبط است. با توجه به ساختار متخلخل کربن فعال، پخش و توزیع ماده جذب شونده در میان خلل و فرج ها به زمان طولانی نیاز دارد (۱۰)، در حالی که در نانولوله های کربنی چندجداره، فضاهای جذب قابل دسترس بر روی سطوح خارجی زیاد بوده و علاوه بر سطوح خارجی، این نانولوله ها دارای فضاهای ایجاد شده بین لوله ها هستند که در اثر تجمع آنها در محیط های آبی بوجود می آیند و می توان آنها را بعنوان خلل و فرج در نظر گرفت (۲۱ و ۲۲) که البته سهم این منافذ برای فنل، در مقایسه با سطوح جذب خارجی بسیار ناچیز است. بنابراین جذب



از ۹، جذب بطور قابل توجهی کاهش می یابد. در pH کمتر از  $pK_a = 9/8$  (فنل) (۲۳)، فنل به صورت یک مولکول خنثی بوده و در pH بالاتر از  $pK_a$  به صورت آنیون های فنولیت یافت می شود (۲۴). از سویی دیگر در pH قلبیایی، سطح جاذب دارای بار منفی بوده ( $pH_{ZPC} = 8/5$ ) (۲۵)، در نتیجه در pH بالا، بعلت نیروی دافعه بین یون های منفی فنولیت و سطح جاذب و نیز رقابت بین یون های فنولیت و  $-OH$  موجود در محلول، جذب کاهش می یابد (۱۳ و ۲۳). از طرفی با تجزیه فنل، حلالیت و در نتیجه آبدوستی آن افزایش می یابد که این نیز ممکن است جذب فنل را در pH بالاتر از  $pK_a$  کاهش دهد (۲۶). بعلاوه تجزیه گروه های  $-OH$  فنل در بالا ممکن است مانع تشکیل پیوند هیدروژنی بین مولکول های فنل جذب شده در سطح نانولوله با مولکول های حل شده در محلول شود و در نتیجه جذب کاهش یابد (۲۷). Senturk و همکارانش، اثر pH بر جذب فنل توسط بتونیت اصلاح شده را مورد ارزیابی قرار دادند و گزارش کردند که جذب فنل در pH ۳ تا ۹ ثابت و در pH بیشتر از ۹ بطور ناگهانی کاهش می یابد (۲۳). همچنین Shao و همکارانش، نتایج مشابهی را برای حذف بی فنیل بر روی MWCNTs بدست آوردند (۲۸). عدم تأثیر pH محلول بر جذب فنل روی MWCNTs در pH کمتر از  $pK_a$  جهت کاربرد این جاذب برای حذف فنل در شرایط واقعی بسیار حائز اهمیت است.

**ج. اثر حضور یون های مداخله گر بر فرایند جذب:** فاضلاب های صنعتی و آب های طبیعی حاوی انواع مختلفی از نمک ها هستند که ممکن است بر روی فرایند جذب سطحی مؤثر واقع شوند، بنابراین ارزیابی اثرات یون های مداخله گر بر حذف فنل از محلول های آبی بسیار اهمیت دارد. در این مطالعه، یون های سولفات و کلراید بعنوان یون های مداخله گر بر فرایند جذب انتخاب شدند. همان طور که در نمودار شماره ۳ نشان داده شده، افزایش غلظت کلراید از ۲۰ تا ۲۰۰ mg/L تأثیری بر میزان جذب فنل ندارد. این وضعیت احتمالاً به این دلیل است که یون کلراید نمی تواند با فنل برای جذب رقابت کند. مشابه این نتایج توسط Tor و همکاران و همچنین توسط Al-Asheh گزارش شده است (۲۹ و ۳۰). از طرف دیگر افزایش غلظت سولفات از ۲۰ تا ۲۰۰ mg/L موجب کاهش ناچیز ظرفیت جذب از

۲/۱ mg/g به ۲/۰۸ mg/g (کاهش راندمان از ۸۴/۳۴ درصد به ۸۳/۴۰ درصد) شده است که میتوان از آن صرفه نظر نمود. Senturk و همکارانش نیز به نتایج مشابهی رسیدند (۲۳).

**د. مطالعات ایزوترم و سینتیک جذب:** در مطالعات مربوط به جذب آلاینده ها بر روی جاذب های مختلف، تعیین ایزوترم و سینتیک جذب از مهم ترین مشخصه هایی هستند که باید مورد توجه قرار گیرد. در واقع پارامترهای ایزوترمی و سینتیکی اطلاعات مهمی جهت طراحی و مدلسازی فرایند جذب فراهم می کند. ایزوترم های جذب اغلب برای توضیح جذب مواد بر روی جاذب بکار می رود. بر اساس مدل های ایزوترمی، داده های بدست آمده از این مطالعه از ایزوترم جذب فروندلیچ تبعیت می کند که این نشان می دهد جذب فنل به صورت چند لایه (که در آن موادشیمیایی در ابتدا با سطوح نانوتیوب و پس از آن با یکدیگر واکنش می دهند) و در یک سطح ناهمگن از نظر انرژی اتفاق می افتد (۲۱). همچنین مقدار  $1/n$  مطلوب بودن جذب و درجه ناهمگونی سطح جاذب را مشخص می کند. اگر  $1/n$  کمتر از یک شود، نشان دهنده جذب مطلوب است (۱۹). با توجه به اینکه مقدار  $1/n$  در جذب فنل توسط MWCNTs برابر ۰/۴۸۸۳ بدست آمده، از این رو جذب مطلوب است. مطالعات سینتیک جذب، میزان جذب در زمان های مختلف را مورد بررسی قرار می دهد. بررسی سینتیک جذب نیز نشان داد که مدل سینتیکی درجه دوم کاذب، هم پوشانی بهتری با داده های حاصل از این مطالعه دارد و مقادیر ضریب همبستگی ( $R^2$ ) برای این مدل در تمامی غلظت های فنل تقریباً برابر یک است. بعلاوه، تطابق خوبی بین ظرفیت جذب تعادلی محاسباتی ( $q_{ecal}$ ) مدل سینتیکی درجه دوم کاذب با ظرفیت جذب بدست آمده از آزمایش ( $q_{e\text{exp}}$ ) وجود دارد (جدول ۲). نتایج مطالعه Larous و همکاران در بررسی حذف فنل با خاک اره نشان داد که داده های حاصل با مدل ایزوترمی فروندلیچ و مدل سینتیکی درجه دوم کاذب تطابق بهتری دارند (۱۷). همچنین بررسی سینتیک جذب کلروفنل بوسیله نانولوله های کربنی چندجداره نیز نشان داد که نتایج حاصل از مدل سینتیکی درجه دوم کاذب تبعیت می کند (۱۳). Kuleyin و همکارانش، حذف فنل با زئولیت اصلاح شده را بررسی و گزارش کردند که جذب فنل بر روی



این جاذب از مدل ایزوترمی فروندلیچ و مدل سینتیکی درجه دوم کاذب تبعیت می نماید (۱۶).

### نتیجه گیری

براساس یافته های این مطالعه مشخص شد که جذب فنل توسط MWCNTs از مدل ایزوترمی فروندلیچ و مدل سینتیکی درجه دوم کاذب پیروی می کند. همچنین نتایج نشان داد که در pH بین ۳ تا ۹ و در حضور یون های مداخله گر سولفات و کلراید، تغییر چندانی در میزان جذب فنل رخ نمی دهد. بعلاوه حداکثر ظرفیت جذب در غلظت ۵۰ mg/L فنل در طی زمان ۳۰ min بدست آمد. با توجه به این مطالعه، میتوان نتیجه گرفت که نانولوله های کربنی چندجداره (MWCNTs) به دلیل قابل استفاده بودن در محدوده وسیعی از pH، زمان کوتاه برای رسیدن به تعادل و همچنین عدم تأثیر یون های مداخله گر بر فرایند جذب، از قابلیت خوبی در حذف فنل از محیط های آبی برخوردار است.

### تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل پایان نامه مقطع کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران است. نویسندگان این مقاله لازم می دانند از تمام کسانی که ما را در انجام این پژوهش یاری نمودند به ویژه پرسنل محترم آزمایشگاه شیمی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران، صمیمانه تشکر و قدردانی نمایند.

## منابع

- Busca G, Berardinelli S, Resini C, Arrighi L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;160(2-3):265-88.
- Lazo-Cannata JC, Nieto-Márquez A, Jacoby A, Paredes-Doig AL, Romero A, Sun-Kou MR, et al. Adsorption of phenol and nitrophenols by carbon nanospheres: effect of pH and ionic strength. *Separation and Purification Technology*. 2011;80(2):217-24.
- Abdelwahab O, Amin NK, El-Ashtouky E-SZ. Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;163(2-3):711-16.
- Beker U, Ganbold B, Dertli H, Gülbayir DD. Adsorption of phenol by activated carbon: influence of activation methods and solution pH. *Energy Conversion and Management*. 2010;51(2):235-40.
- Rengaraj S, Moon SH, Sivabalan R, Arabindoo B, Murugesan V. Agricultural solid waste for the removal of organics: adsorption of phenol from water and wastewater by palm seed coat activated carbon. *Waste Management*. 2002;22(5):543-48.
- Uddin MT, Islam MS, Abedin MZ. Adsorption of phenol from aqueous solution by water hyacinth ash. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2007;2(2):11-17.
- Sihem A, Lehocine M B, Miniai H A. Batch adsorption of phenol from industrial waste water using cereal by-products as a new adsorbent. *Energy Procedia*. 2012;18:1135-44.
- Fierro V, Torné-Fernández V, Montané D, Celzard A. Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2008;111(1-3):276-84.
- Ren X, Chen C, Nagatsu M, Wang X. Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: a review. *Chemical Engineering Journal*. 2011;170(2-3):395-410.
- Liao Q, Sun J, Gao L. The adsorption of resorcinol from water using multi-walled carbon nanotubes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2008;312(2-3):160-65.
- Iravani E, Dehghani MH, Mahvi AH, Rastkari N. Removal of bisphenol A from aqueous solutions by single walled carbon nanotubes: investigation of adsorption isotherms. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2013;6(2):257-64.
- 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 multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;178(1-3):505-16.
- Salam MA, Mokhtar M, Basahel SN, Al-Thabaiti SA, Obaid AY. Removal of chlorophenol from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes: kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010;500(1):87-92.
- APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21st ed. Washington DC: American Public Health Association; 2005.
- Hamzeh Y, Izadyar S, Azadeh E, Abyaz A, Asadolahi Y. Application of canola stalks waste as adsorbent of acid orange 7 from aqueous solution. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2011;4(1):49-56 (in Persian).
- Kuleyin A. Removal of phenol and 4-chlorophenol by surfactant-modified natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;144(1-2):307-15.
- Larous S, Meniai A-H. The use of sawdust as by product adsorbent of organic pollutant from wastewater: adsorption of phenol. *Energy Procedia*. 2012;18:905-14.
- Al-Johani H, Salam MA. Kinetics and thermodynamic study of aniline adsorption by multi-walled carbon nanotubes from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2011;360(2):760-67.
- Wu C-H. Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;144(1-2):93-100.
- Mohanty K, Das D, Biswas MN. Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *Tectona grandis* sawdust by ZnCl<sub>2</sub> activation. *Chemical Engineering Journal*. 2005;115(1-2):121-31.
- Arasteh R, Masoumi M, Rashidi AM, Moradi L, Sa-

- mimi V, Mostafavi ST. Adsorption of 2-nitrophenol by multi-wall carbon nanotubes from aqueous solutions. *Applied Surface Science*. 2010;256(14):4447-55.
22. Liao Q, Sun J, Gao L. Adsorption of chlorophenols by multi-walled carbon nanotubes treated with HNO<sub>3</sub> and NH<sub>3</sub>. *Carbon*. 2008;46(3):553-55.
23. Senturk HB, Ozdes D, Gundogdu A, Duran C, Soylak M. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;172(1):353-62.
24. Diaz-Flores PE, López-Urriás F, Terrones M, Rangel-Mendez JR. Simultaneous adsorption of Cd<sup>2+</sup> and phenol on modified N-doped carbon nanotubes: experimental and DFT studies. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009;334(2):124-31.
25. Pillay K, Cukrowska EM, Coville NJ. Multi-walled carbon nanotubes as adsorbents for the removal of parts per billion levels of hexavalent chromium from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;166(2-3):1067-75.
26. Chen G-C, Shan X-Q, Wang Y-S, Wen B, Pei Z-G, Xie Y-N, et al. Adsorption of 2,4,6-trichlorophenol by multi-walled carbon nanotubes as affected by Cu(II). *Water Research*. 2009;43(9):2409-18.
27. Lin D, Xing B. Adsorption of phenolic compounds by carbon nanotubes: role of aromaticity and substitution of hydroxyl groups. *Environmental Science and Technology*. 2008;42(19):7254-59.
28. Shao D, Hu J, Jiang Z, Wang X. Removal of 4, 4'-dichlorinated biphenyl from aqueous solution using methyl methacrylate grafted multiwalled carbon nanotubes. *Chemosphere*. 2011;82(5):751-58.
29. Al-Asheh S, Banat F, Abu-Aitah L. Adsorption of phenol using different types of activated bentonites. *Separation and Purification Technology*. 2003;33(1):1-10.
30. Tor A, Cengeloglu Y, Aydin ME, Ersoz M. Removal of phenol from aqueous phase by using neutralized red mud. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006;300(2):498-503.

## **Performance of multiwall carbon nanotubes for removal of phenol from aqueous solutions**

Dehghani MH<sup>1</sup>, Alimohammadi M<sup>1</sup>, Mahvi AH<sup>1</sup>, Rastkari N<sup>2</sup>, Mostofi M<sup>1\*</sup>, Gholami M<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

<sup>2</sup> Center for Air Pollution Research, Institute for Environmental Research, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

Received: 18 December 2012 ; Accepted: 12 February 2013

### **ABSTRACT**

**Background and Objective:** Various industries such as petrochemical, oil refinery, pharmaceutical, plastics, paper, steel and, resin produce a substantial of phenol and its derivatives. Wastewaters containing phenol need careful treatment before discharging into the environment due to their poor biodegradability and high toxicity. The objective of this study was to remove phenol by multiwall carbon nanotubes from aqueous solution.

**Materials and Methods:** Adsorption process was implemented in a laboratory-scale batch with emphasis on the effect of various parameters such as contact time (5 to 120 minutes), pH (3,5,7,9,11), initial concentration of phenol (5, 10, 25, 50 mg/l) and the sulfate and chloride ions (20 - 200 mg/l) on adsorption process. To achieve a better realization of adsorption process, sorption kinetics and equilibrium isotherms were also determined.

**Results:** The results indicated that maximum adsorption capacity occurred at concentration 50 mg/L and  $t = 30$  minutes. The uptake fluctuated very little in the pH range of 3–9, and at greater than 9 the absorption decreased suddenly. Moreover, the presence of sulfate and chloride ions had no effect on the process. It was found that adsorption kinetics and equilibrium data follow a pseudo-second-order kinetics model and a Freundlich isotherm model respectively.

**Conclusion:** It is concluded that carbon nanotubes being effective in a wide range of pH, short time to reach equilibrium and the absence of competing ions on the absorption process can be used effectively in removing phenol from aqueous solution.

**Keywords:** phenol; multiwall carbon nanotubes; adsorption isotherm; adsorption kinetics; competing ions.

---

\*Corresponding Author: [mostofi.masoome@yahoo.com](mailto:mostofi.masoome@yahoo.com)

Tel: +98 9368935114