

## بررسی کارایی نانو لوله های کربنی چند دیواره در حذف هیدروکربن های نفتی از محیط آبی (مطالعه موردی نفتالین)

ساهره فضل الهی<sup>۱\*</sup>

[sahere145@gmail.com](mailto:sahere145@gmail.com)

امیرحسام حسنی<sup>۲</sup>

مهدی برقی<sup>۳</sup>

حمیدرضا پورزمانی<sup>۴</sup>

تاریخ پذیرش: ۹۴/۵/۱۷

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۰/۱

### چکیده

زمینه و هدف: یکی از انواع آلودگی های آلی آب، آلودگی های نفتی است. بیشترین ترکیب نفت را هیدروکربن ها تشکیل می دهند. نفتالین متقدم ترین هیدروکربن آروماتیک با دو حلقه بنزنی است که باعث کم خونی و آسیب به شبکه چشم می شود و برای گیاهان و آبزیان نیز سمی است. در این مطالعه حذف این ترکیب از آب با نانو لوله کربنی چند دیواره بررسی می شود. روش بررسی: این مطالعه تجربی به صورت ناپیوسته انجام شده که در آن تاثیر پارامترهای زمان ماند، غلظت نانو لوله کربنی چند دیواره و غلظت محلول و pH، در حذف نفتالین بررسی شده است. در طی مراحل مختلف تحقیق، غلظت نفتالین با دستگاه اسپکتروفوتومتری در طول موج ۲۵۴ نانومتر تعیین شد.

یافته ها: حداکثر ظرفیت جذب سطحی نفتالین بر روی نانو تیوب های کربنی چند جداره ۳۱/۳ میلی گرم بر گرم در pH اسیدی (pH=۳) بوده و زمان مناسب جهت دستیابی به حداکثر جذب نفتالین و حالت تعادل، ۹۰ دقیقه می باشد. با افزایش مقدار 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

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی محیط زیست، گرایش آب و فاضلاب، دانشکده محیط زیست و انرژی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران ایران\* (مسئول مکاتبات).

۲- دانشیار، گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط زیست و انرژی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران. ایران.

۳- استاد، گروه مهندسی شیمی نفت، دانشکده شیمی نفت، دانشگاه صنعتی شریف تهران. ایران.

۴- استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات محیط زیست، دانشکده بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان. ایران.

و با افزایش غلظت اولیه نفتالین از ۳ به ۱۰ میلی گرم در لیتر در  $\text{pH}=3$  و زمان ۹۰ دقیقه راندمان حذف از ۷۳/۳۳ درصد به ۹۹/۹۹ درصد افزایش می یابد. مکانیسم جذب از سنتیک جذب درجه اول ( $R^2=0/96$ ) تبعیت می کند.

**بحث و نتیجه گیری:** به دلیل اندازه کوچک، سطح مقطع زیاد، شکل کریستالی و نظم شبکه ای منحصر به فرد و در نتیجه واکنش پذیری بسیار زیاد و عملکرد قابل توجه نانو تیوب های کربنی چند جداره به عنوان جاذب در حذف آلاینده های آلی از محلول های آب، این جاذب می تواند جهت حذف نفتالین از آب موثر باشد.

**واژه های کلیدی:** آلودگی های نفتی، نانو لوله های کربنی چند دیواره، هیدروکربن های نفتی، هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای، نفتالین.

## **Efficiency of Multi-Walled Carbon Nanotubes in TPH Adsorption in Aqueous Solution (Case study: Naphthalene)**

**Sahereh Fazlollahi**<sup>1\*</sup>

[sahere145@gmail.com](mailto:sahere145@gmail.com)

**Amir Hesam Hassani**<sup>2</sup>

**Mehdi Borghei**<sup>3</sup>

**Hamidreza Pourzamani**<sup>4</sup>

### **Abstract**

**Background and Objective:** Oil pollution is a type of organic water pollution. The hydrocarbons constitute most of the petroleum composition. Most of the early aromatic hydrocarbons are naphthalene with two benzene ring which cause anemia and damage the retina. It is also toxic to plants and aquatic environment. The removal of this compound from water by multi-walled carbon nanotubes is reviewed in this study.

**Method:** This experimental study was done in a batch system to investigate the effects of variations factors such as contact time, naphthalene concentration and dose of nanotubes on removal of naphthalene. In this study, naphthalene concentration was determined during various steps using UV-vis spectrophotometer at 254 nm.

**Findings:** Maximum surface adsorption of naphthalene onto multi-walled carbon nanotubes was 33.3 mg/gr and the maximum adsorption occurred at acidic pH (pH =3). And the appropriate time for reaching the maximum adsorption rate of naphthalene and equalization state was 90 min. By 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%. By increasing naphthalene initial concentration from 3 to 10 mg/l, the removal efficiency increased from 73.33% to 99.99 % at pH=3 after 90 min. Adsorption mechanism followed pseudo first-order kinetics ( $R^2=0.96$ ).

**Discussion and Conclusion:** This adsorbent could be effective for removal of naphthalene due to its small size, large surface area, crystal shape and exclusive network arrangement and consequently very high reactivity and noticeable performance of multi-walled carbon nanotubes as adsorbent in removal of organic pollutants from aqueous solution.

**Keywords:** Multi-Walled Carbon Nanotubes, Petroleum Hydrocarbons, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Naphthalene

---

1- MSc. Student at Department of Environmental Engineering (Water and Wastewater), Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran. \* (*Corresponding Author*)

2- Associate Professor, Department of Environmental Engineering, (Water and Wastewater), Science and Research Branch, Islamic Azad University Tehran, Iran.

3- Professor, Department of Oil Chemistry Engineering, Sharif University, Tehran, Iran.

4- Assistant Professor, Department Environmental Health Engineering, Esfahan University of Medical Sciences, Esfahan, Iran.

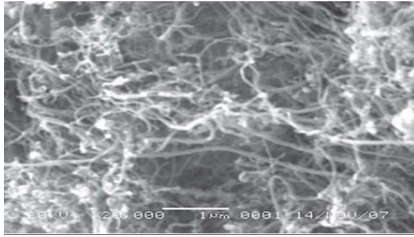
## مقدمه

در کشورهای نفت خیز، نشت تصادفی نفت به محیط به عنوان یک عامل مهم در آلودگی محیط زیست محسوب می شود (۱). میزان سالانه نشت تصادفی نفت در جهان  $10^5 \times 2/3$  لیتر در سال می باشد. هم چنین میزان کلی پساب های حاوی نفت ورودی به محیط  $10^9 \times 5/03 - 2/27$  لیتر در سال برآورد شده است (۲). ایران با دارا بودن تولیدات پتروشیمی حدود ۳۰ میلیون تن در سال، وجود بیش از ۲۵۰۰۰ کیلومتر خطوط انتقال نفت و گاز و بیش از ۱۳۰۰ ایستگاه سوخت گیری و ۱۰۰۰۰ تانکر حمل نفت و فرآورده های نفتی، در معرض شدید آلودگی آب به نفت و فرآورده های نفتی قرار دارد (۳). آلودگی های نفتی تقریباً یک پیامد اجتناب ناپذیر از افزایش سریع جمعیت و مصرف انرژی است (۴). بسیاری از ترکیبات چند حلقه ای موجود در نفت خام مانند نفتالین و فناترین در حشره کش ها، قارچ کش ها، پاک کننده ها و رنگ ها نیز وجود دارند. اغلب این ترکیبات دارای خواص نامطلوب سمی، موتاژن و یا سرطان زایی هستند (۳). لذا بازیافت، تصفیه و دفع این مواد شیمیایی سمی اهمیت زیادی دارد. ساده ترین عضو هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای PAHS، نفتالین (۸) C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> است که به کربن های مشترک بین دو حلقه، اتم هیدروژن متصل نیست (۴) (شکل ۱). نفتالین با نام های آلبوکربن، کافور قیر، قیر سفید، نفتالن، نفتن و توپ بید (mothballs)، در اثر احتراق ناقص حامل های انرژی، فعالیت مراکز صنعتی، حمل یا تخلیه نامناسب نفتکش ها و آتش سوزی های ناخواسته حاصل می شود و در برش های سبک و سنگین نفت خام وجود دارد. آلودگی منابع آب توسط نفتالین در اکثر کشورهای صنعتی گزارش شده است و میزان مجاز آن در آب آشامیدنی ۰/۰۵ میلی گرم بر لیتر بر اساس استاندارد بهداشت جهانی می باشد، بنابراین حذف آن از پساب صنعتی و آب حایز اهمیت است (۵). 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. بنابراین استفاده از روش های فیزیکی و شیمیایی بسیار مناسب تر است (۶). در بین روش های فیزیکی و شیمیایی مختلف، فرآیند جذب مؤثرترین فرآیند می باشد. مزایای این فرآیند در مقایسه با دیگر فرآیندهای جداسازی، سادگی در بهره برداری و ارزان بودن است (۷). مشکلات استفاده از روش های رایج تصفیه آب به منظور حذف آلاینده های نفتی محققان را به مطالعه و اریه روش های نوین سوق داده است (۸). 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 (۹). از آن جایی که بحران آب یکی از مسایل 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. با توجه به نفت خیز بودن کشور ما و امکان ورود آلاینده های نفتی به آب و با توجه به توانمندی های فراوان فناوری نانو نسبت به روش های قدیمی و سنتی می توان آن را به عنوان یک تکنولوژی سبز و ابزاری مؤثر برای دستیابی به توسعه ای پایدار، چه از نظر اقتصادی و چه از نظر بهره وری بیشتر در نظر گرفت. یکی از مهم ترین شاخه های فناوری نانو، نانولوله های کربنی هستند. نانولوله به عنوان مدبای جذب قادر است که طیف وسیعی از آلاینده های سمی را حذف نماید. در این تحقیق هدف حذف نفتالین به عنوان یک ماده آلاینده آلی در محیط آبی با نانولوله کربنی چنددیواره است.

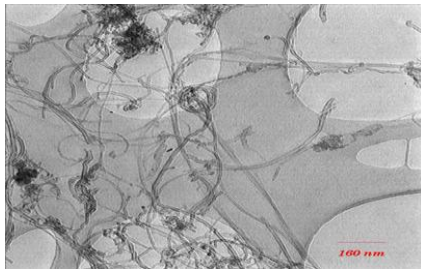
## روش بررسی

این مطالعه، یک مطالعه تجربی می باشد که به صورت ناپیوسته و در آزمایشگاه آب دانشگاه شهرکرد انجام شده است.



شکل ۲- تصویر SEM نانوتیوب کربنی چند دیواره (MWCNT)

Figure 2. SEM image of the Multi-walled carbon nanotube (MWCNT)



شکل ۳- تصویر TEM نانولوله ای کربنی

Figure 3. TEM image of the Multi-walled carbon nanotube (MWCNT)

در این مطالعه پارامترهای مختلفی از قبیل، زمان تماس، غلظت های اولیه نانولوله های کربنی، غلظت های اولیه نفتالین و pH مورد بررسی قرار گرفته است. از بطری های شیشه ای در بسته ۵۰ میلی لیتری برای انجام آزمایش ها استفاده گردید. HCl و  $H_2SO_4$  1/0 نرمال جهت تنظیم pH به کار گرفته شد. جهت تجزیه و تحلیل نتایج از نرم افزار اکسل استفاده شد. میزان نفتالین در نمونه ها با اسپکتروفتومتر uv visible در طول موج ۲۵۴ نانومتر اندازه گیری گردید. میزان نفتالین جذب شده به وسیله جاذب از فرمول زیر محاسبه شد.

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

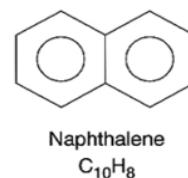
co: غلظت اولیه نفتالین در محلول (mg/l)

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

V: حجم محلول (l)

W: وزن جاذب (g)

نانوتیوب های کربنی چند دیواره (MWCNTs) Walled Carbon Nanotubes، خریداری شده از شرکت پیشگامان نانو مواد دارای سطح ویژه ۲۳۳ m<sup>2</sup>/g، قطر داخلی ۳-۵ نانو متر، قطر خارجی ۵-۱۵ نانومتر و طول ۵۰ میکرومتر و درجه خلوص بیشتر از ۹۵٪ بود. جهت بررسی موقعیت قرارگیری گروه های عامل در سطح نانوتیوب از تصویر میکروسکوپ الکترونی، Scanning Electron Microscopy (SEM) و اندازه و ساختار، از میکروسکوپ الکترونی عبور دهنده Transmission Electron Microscopy (TEM) و سطح مخصوص نانوتیوب ها توسط روش بت Brunauer, Emmett & Teller (BET) استفاده می شود که در این راستا از داده های ارایه شده توسط این شرکت بهره گیری شده است. تصویری از SEM و TEM مربوط به نانوتیوب های کربنی چند دیواره مصرفی در شکل (۲) و (۳) نشان داده شده است. در این مطالعه، از نفتالین مرک آلمان برای تهیه نمونه ها استفاده گردیده است. سایر مواد استفاده شده نیز از شرکت مرک آلمان می باشد. جهت انجام مطالعه ابتدا محلول ۱۰ میلی گرم در لیتر نفتالین (با نسبت ۱/۱۰۰ الکل اتیلیک به دلیل کم محلول بودن نفتالین در آب) ساخته شد 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<sup>2</sup> = ۰/۹۹۹)



شکل ۱- ساختار شیمیایی نفتالین

Figure 1. The chemical structure of naphthalene

شد و با استفاده از اسید سولفوریک و سود با غلظت های ۰/۱، ۰/۷، ۰/۱۰، ۰/۱۵، ۰/۳ تنظیم گردید. سپس به هر یک از ظروف مقدار ۰/۱۵ گرم (۰/۳ گرم بر لیتر) از نانو لوله کربنی چند دیواره اضافه شد. هر یک از نمونه ها 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 rpm 3500 به مدت ۵ دقیقه سانتیفریژ و بعد از صاف سازی میزان جذب آن با اسپکتروفتومتر در طول ۲۵۴ نانومتر قرائت گردید.

#### یافته ها

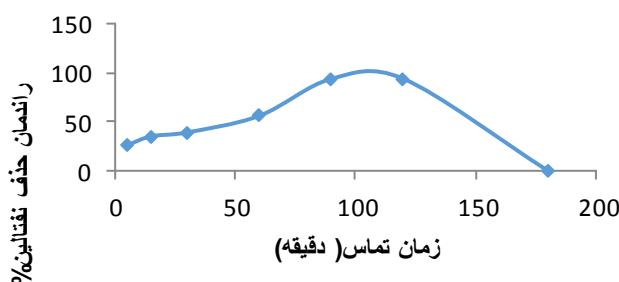
نتایج بررسی تاثیر زمان تماس بر حذف نفتالین از محلول آبی توسط نانو لوله کربنی چند دیواره برای غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم بر لیتر محلول نفتالین نشان داد که اگر چه میزان جذب نفتالین با افزایش زمان تماس افزایش می یابد، اما با افزایش زمان از سرعت جذب نفتالین کاسته می شود. به طوری که پس از زمان ۹۰ دقیقه میزان تغییرات بسیار اندک می باشد. بازه زمانی در این آزمایش ۵-۱۸۰ دقیقه بود که از ۵ تا ۹۰ دقیقه میزان جذب افزایش و سرعت جذب کاهش می یابد و در زمان ۹۰ دقیقه به تعادل می رسد و در زمان ۱۲۰ دقیقه ثابت می ماند بنابراین زمان بهینه جذب نفتالین برای نانو تیوب کربنی چند دیواره در این تحقیق ۹۰ دقیقه منظور شد و در زمان ۱۸۰ دقیقه به دلیل پدیده واجذبی در محلول کدورت ایجاد کرد. (نمودار ۱)

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

= درصد حذف نفتالین

#### انجام آزمایشات

برای هر یک از زمان های تماس ۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۸۰ دقیقه، ۵۰ میلی لیتر از محلول نفتالین با غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر در یک ارلن ریخته شد، سپس به هر ظرف ۰/۲ گرم بر لیتر از نانو لوله کربنی چند دیواره اضافه گردید و نمونه ها برای زمان های تعیین شده 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 rpm 3500 به مدت ۵ دقیقه سانتیفریژ گردید و بعد از صاف سازی میزان جذب آن با اسپکتروفتومتر در طول ۲۵۴ نانومتر قرائت گردید که زمان تماس بهینه در این مطالعه ۹۰ دقیقه به دست آمد. برای تعیین مقدار بهینه نانو لوله کربنی چند دیواره در ۸ ارلن به طور جداگانه ۵۰ میلی لیتر از محلول نفتالین با غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر و در هر یک از ارلن ها نیز (۰/۱-۰/۰۵-۰/۱-۰/۲-۰/۳-۰/۵-۱ و ۲ گرم در لیتر) از نانو لوله کربنی چند دیواره ریخته شد. جهت بررسی تاثیر غلظت اولیه نفتالین بر روی کارایی فرایند جذب، نمونه محلول های نفتالین با غلظت های اولیه (۰/۱-۰/۵-۱-۳-۵-۷-۱۰-۱۵ میلی گرم بر لیتر) تهیه گردید. به هر کدام از این نمونه ها غلظت ثابت جاذب ۰/۳ گرم در لیتر اضافه شد. به منظور تعیین اثر pH بر میزان حذف نفتالین توسط نانو لوله کربنی چند دیواره، چهار ارلن حاوی حجم های ۵۰ میلی لیتر از محلول های نفتالین با غلظت های ۳ و ۷/۵ میلی گرم بر لیتر نفتالین (در مجموع ۸ ارلن) آماده

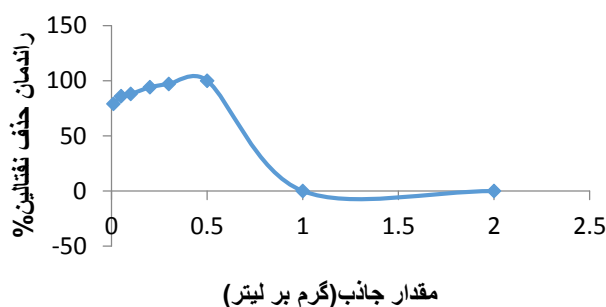


نمودار ۱- بررسی زمان تماس بر کارایی حذف نفتالین از آب با نانولوله کربنی چند دیواره (غلظت ۱۰mg/l و مقدار جاذب ۰/۲g/l)

Diagram1. The contact time effect on the efficiency of the naphthalene removal from water by multi-walled carbon nanotubes (concentration 10 mg/l and adsorbent dosage 0.2 g/l)

نفتالین افزوده می شود. اما توجه به این نکته ضروری است که با افزایش مقدار جاذب به ۱ گرم بر لیتر و ۲ گرم بر لیتر در شرایط ذکر شده کارایی حذف کاهش می یابد. (نمودار ۲)

نتایج بررسی تاثیر غلظت جاذب بر میزان جذب نفتالین نشان داد که با افزایش غلظت نانوتیوب کربنی به عنوان جاذب از ۰/۱ گرم بر لیتر به ۰/۵ گرم بر لیتر بر میزان درصد حذف

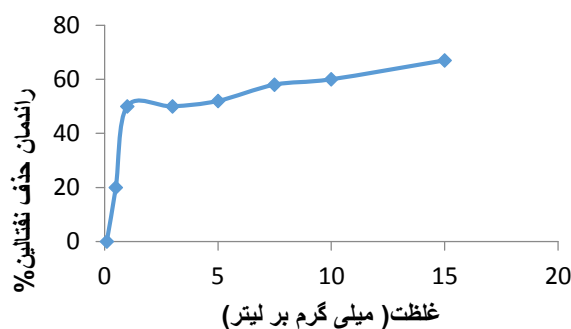


نمودار ۲- بررسی تاثیر مقدار جاذب بر کارایی حذف نفتالین از آب با نانولوله کربنی چند دیواره (غلظت ۱۰mg/l و زمان تماس ۹۰ دقیقه)

Diagram2. The effect of adsorbent dosage on the efficiency of naphthalene removal from water by multi-walled carbon nanotubes (10 mg/l concentration and contact time of 90 minutes)

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 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 میزان q افزایش می یابد که نشان دهنده نسبت مقدار نفتالین جذب شده به مقدار جاذب می باشد هم چنین افزایش غلظت اولیه رسیدن به زمان تعادل را تحت تاثیر

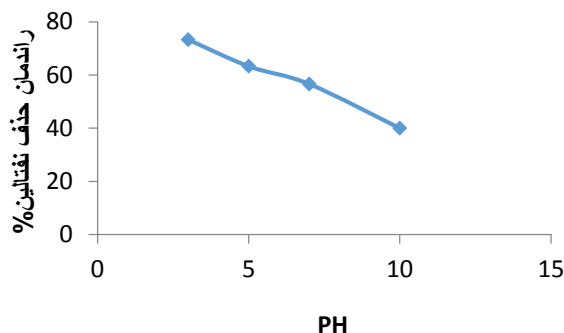


نمودار ۳- بررسی تاثیر غلظت اولیه نفتالین بر کارایی حذف نفتالین از آب با نانولوله کربنی چند دیواره (مقدار جاذب ۰/۳ گرم بر لیتر و زمان تماس ۹۰ دقیقه)

Diagram3. The effect of the naphthalene initial concentration on naphthalene removal efficiency from water by multi-walled carbon nanotubes (0.3 grams per liter of adsorbent dose and contact time of 90 minutes)

باشد. با کاهش pH از ۱۰ به ۳ راندمان حذف نفتالین در غلظت ۳ میلی گرم بر لیتر از ۲۰ درصد به ۷۳ درصد (نمودار ۴) و در غلظت ۷/۵ میلی گرم بر لیتر نفتالین از ۲۱ درصد به ۸۴ درصد افزایش می یابد. (نمودار ۵)

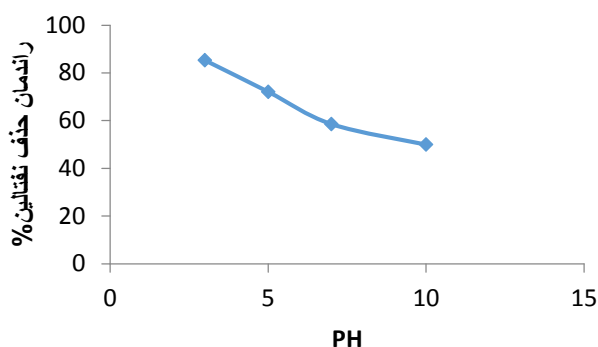
نتایج بررسی تاثیر pH بر میزان حذف نفتالین توسط نانولوله کربنی چند دیواره نشان داد pH اثر مشخصی بر فرایند حذف نفتالین دارد و کاهش pH سبب بالاتر رفتن میزان جذب آن می شود. به نظر می رسد pH بهینه برای جذب حدود ۳ می



نمودار ۴- بررسی تاثیر pH بر کارایی حذف نفتالین با غلظت ۳ میلی گرم بر لیتر از آب با نانولوله کربنی چند دیواره

Diagram4. The pH effect on the efficiency of naphthalene removal with 3 mg/l concentration in water containing multi-walled carbon nanotubes



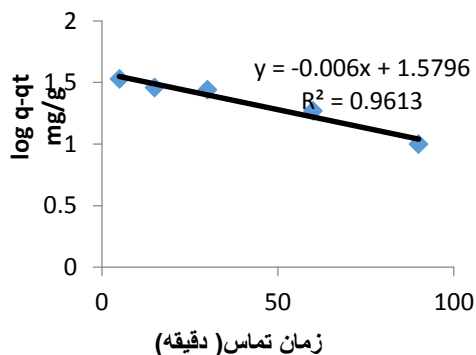


نمودار ۵- بررسی تاثیر pH بر کارایی حذف نفتالین با غلظت ۷/۵ میلی گرم بر لیتر از آب با نانولوله کربنی چند دیواره

Diagram5. The pH effect on the efficiency of naphthalene removal with 7.5 mg/l concentration in water containing multi-walled carbon nanotubes

بررسی شد. نتایج نشان داد که سینتیک جذب نفتالین بر نانوتیوب های کربنی چند جداره از مدل سینتیک درجه یک کاذب پیروی می کند (نمودار ۶). ( $R^2=0/96$ )

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



نمودار ۶- معادله سینتیک شبه درجه اول

Diagram 6- Pseudo-first order kinetic equation

### بحث و نتیجه گیری

بر لیتر نفتالین و مقدار جاذب ۰/۳ گرم بر لیتر در زمان تماس ۹۰ دقیقه اتفاق افتاده است. بر اساس نتایج، راندمان حذف نفتالین به وسیله نانو تیوب های کربنی چند جداره از محلول با افزایش زمان تماس و افزایش مقدار جاذب و افزایش غلظت اولیه نفتالین و کاهش pH، افزایش می یابد

این مطالعه به منظور بررسی حذف نفتالین از محیط های آبی توسط جاذب نانو لوله کربنی چند دیواره انجام شد. نتایج مطالعه نشان داد که حداکثر ظرفیت جذب سطحی نفتالین بر روی نانو تیوب های کربنی چند دیواره ۳۳/۳ میلی گرم بر گرم در شرایط pH اسیدی (pH=۳) و غلظت ۱۰ میلی گرم

pH افزایش می یابد. افزایش غلظت اولیه محلول هم سبب افزایش راندمان حذف نفتالین در شرایط یکسان می شود 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 زیاد می گردد. 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 (۲۰، ۱۹). در غلظت های بالا به نظر نمی رسد که مولکول های نفتالین در سطح خارجی جاذب به صورت تک لایه جذب شوند (۲۱). 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 نانو لوله 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 آب دوستی آن افزایش می یابد که این نیز ممکن است جذب نفتالین را در pH بالاتر از pka کاهش دهد (۲۲). مطالعات Yin و همکاران نشان داد که pH اسیدی محلول باعث افزایش گروه های عملکردی اسیدی بر روی سطح کربن می شود که گونه های ترکیبی اکسیژن را تغییر می دهد. گروه های عملکردی اسیدی که در pH پایین بر روی سطوح کربن تشکیل می شود، شامل گروه های کربوکسیل، کوینن، لاکتن، و کربوکسیلیک بدون آب می باشند. این گروه های عملکردی خاص برای جذب ترکیباتی مانند هیدروکربن های آروماتیک که دارای گروه هایی مانند حلقه بنزن هستند، لازم می باشد. تحقیقات انجام شده نشان می دهد که جذب ترکیبات آروماتیک بر روی نانو لوله های کربنی به علت جذب  $\pi - \pi$  بین الکترون های موجود در سطح کربن و حلقه های آروماتیک این ترکیبات است، به

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. دلیل کاهش سرعت جذب نفتالین با افزایش زمان تماس را می توان در اشباع شدن نقاط جذب موجود بر سطح نانو تیوب کربنی دانست (۱۰). در زمان ۱۸۰ دقیقه به دلیل پدیده واجذبی در محلول ایجاد کدورت می کند (۱۱). احرام پوش و همکارانش در تحقیقی با عنوان بررسی کارایی نانو لوله 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 پایین می آید. با افزایش غلظت نانو تیوب کربنی به عنوان جاذب از ۰/۱ گرم بر لیتر به ۰/۵ گرم بر لیتر بر میزان درصد حذف نفتالین افزوده می شود. زیرا با افزایش مقدار جاذب نانو لوله 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 نانو لوله کربنی بیشتر می شود. لذا به طور منطقی درصد جذب هم افزایش پیدا می کند. (۱۲). Liu و Liu نیز دریافتند که با افزایش غلظت نانو تیوب کربنی در محلول بر میزان جذب  $NI^{2+}$  افزوده می شود (۱۳) اما توجه به این نکته ضروری است که با افزایش مقدار 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 حاصل از نانو لوله های کربنی می توانند سبب ایجاد کدورت در محلول و مانع انجام عمل تصفیه در اثر ایجاد تداخل و در نتیجه کاهش راندمان تصفیه گردند (۱۴-۱۸). با افزایش مقدار 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 ۳ =

بالتر رفتن میزان جذب آن می گردد. و pH بهینه برای جذب حدود ۳ می باشد. مقایسه جاذب های مختلف نشان می دهد که نانو لوله های کربنی نسبت به سایر جاذب ها در حذف ترکیبات آلی و حفاظت از محیط زیست پتانسیل بیشتری دارند (۲۸-۲۵). ظرفیت جذب بالای نانو لوله های کربنی در حذف آلاینده های آلی به علت ساختار منفذ مانند این نانو لوله 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 نانو تیوب های کربنی چند جداره به عنوان جاذب در حذف آلاینده های آلی به خصوص جهت حذف نفتالین از محلول های آب می تواند کاربرد زیادی داشته باشد. هم چنین مکانیسم جذب نفتالین بر روی نانو لوله های کربنی از سینتیک جذب درجه اول به طور کامل تبعیت می کند.

#### تشکر و قدردانی

نویسندگان لازم می دانند از کسانی که آن ها را در انجام این پژوهش یاری نموده اند تشکر و قدردانی نمایند. لازم به ذکر است که این مقاله حاصل پایان نامه دانشجویی می باشد.

#### منابع

1. Rahimpour A, Rajaeian B, Hosienzadeh A, Madaeni SS, Ghoreishi F. Treatment of oily wastewater produced by washing of gasoline reserving tanks using self-made and commercial nanofiltration membranes. *Desalination*. 2011; 265(1-3):190-8.
2. American Petroleum Institute Administration. Proceedings of joint conference on prevention and control

طوری که نیروی الکترواستاتیک بین یون های متصل شده به حلقه آروماتیک و شارژ سطحی کربن باعث جذب ترکیبات نفتالین بر روی سطوح کربن می شود (۲۳). تحقیقات Rao و همکاران نشان داد که مکانیسم جذب ترکیبات از محلول های آبی توسط نانو لوله 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 نانو لوله های کربنی به عنوان مکانیسم جذب مطرح شده است (۲۴).

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 مقدار 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 مقدار جاذب و افزایش غلظت اولیه نفتالین و کاهش pH، افزایش می یابد. نتایج نشان داد که اگر چه میزان جذب نفتالین با افزایش زمان تماس زیاد می شود، 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. 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. با افزایش مقدار جاذب از ۰/۲ به ۰/۳ گرم بر لیتر نیز 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=۳) افزایش می یابد. افزایش غلظت اولیه محلول نیز سبب افزایش راندمان حذف نفتالین در شرایط یکسان می شود و با افزایش غلظت اولیه نفتالین از ۳ به ۱۰ میلی گرم بر لیتر در pH=۳ و زمان تماس ۹۰ دقیقه راندمان حذف از ۷۳/۳۳ درصد به ۹۹/۹۹ درصد افزایش می یابد. pH نیز اثر مشخصی بر فرایند حذف نفتالین دارد و کاهش pH سبب

- single wall carbon nanotubes with liquid phase naphthalene adsorption. *Colloids and Surface A.*; 300:117-211.
۱۰. احرام پوش و همکاران، ۱۳۹۱، بررسی کارایی نانولوله های کربنی چند جداره اصلاح شده با هیپوکلریت کلسیم در حذف بنزن از محلول های آبی، مجله تحقیقات نظام سلامت، سال هشتم، شماره ششم، ص ۱۰۶۷-۱۰۵۸
۱۱. محوی، امیر حسین، ۱۳۹۰، بررسی حذف جیوه غیر آلی توسط نانولوله های کربنی چند دیواره و تک دیواره، دانشگاه علوم پزشکی تهران.
12. Xu, D., Tan, x., chen, ch., wang, x., (2008). Removal of pb(11) from arueouse solution by oxidized multiwalled carbon nanoyubes. *journal of Hazardous Materials*, 154:407-416.
13. Lu, C., and Su, F. (2007). "Adsorption of natural organic matter by carbon nanotubes." *J. of Separation and Purification Technology*, 58(1), 113-121.
14. Stafiej, A., and Pyrzynska, K. (2007). "Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes." *Separation and Purification Technology*, 58, 49-52.
15. Stafiej, A., and Pyrzynska, K. (2008). "Extraction of metal ions using carbon nanotubes." *Microchemical Journal*, 89, 29-33.
16. Li, Y. H., Zhao, Y. M., Hu, W. B., Ahmad, I., Zhu, Y. Q., Peng, X. J., and Luan, Z. K. (2007) . "Carbon nanotubes-the promising adsorbent in wastewater treatment." *J. of Physics: Conference Series*, 61
17. Kandaha, M.I., and Meunier, J.L. (2006). "Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon of oil spills. Sheraton Park Hotel: Washington DC; 2006 June.68
۳. طلائی، امیررضا و همکاران، ۱۳۸۹، تجزیه ی ترکیبات آروماتیک موجود در نفت خام توسط میکروارگانیزم های جداشده از محیط، مجله علمی پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی زنجان دوره ۱۸، شماره ۷۰، ص ۶۸-۸۰.
۴. دیقی بیان، خسرو، ۱۳۸۹، بررسی قابلیت تجزیه بیولوژیکی نفتالین با استفاده از باکتری های خاک زی پالایشگاه نفت تبریز، مجله علمی-پژوهشی زیست فناوری میکروبی دانشگاه آزاد اسلامی، دوره دوم، شماره چهارم، صص ۲۰-۱۳.
5. Jafapour M. Evaluation of bioreactor and advanced -oxidation process for wastewater treatment, *Proceedings of Seminar of Environmental Engineering; 2006; Tarbiat Modares University, Tehran (in Persian).*
۶. کریمی، بهروز، ۱۳۹۲، بررسی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته UV/H2O2 در حذف نفتالین از محیط آب، مجله علمی پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی اراک، سال ۱۶، شماره ۹ (شماره پیاپی ۷۸)، ص ۵۰-۶۴.
7. Sadani M, Movahedian-Atar H, Faraji M, Jaberean B, Abouee E. 2011. Survey of crude oil toxicity component removal by adsorbtion with powdered activated carbon. *J Shahrekord Univ Med Sci.*; 13 (5): 45-54
8. Priya SS, Premalatha M, Anantharaman N. 2008 Solar photocatalytic treatment of phenolic wastewater: Potential, challenges and opportunities. *J Engin App Sci.*; 3(6):36-41.
9. Gotavac S, Song L, Kanoh H, Kaneko K. 2006. Assambly structure control of

- uptakes from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*; 52: -15.40
24. Rao GP, Lu C, Su F. 2007; Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: A review. *Separation and Purification Technology* ,58:224-231
  25. Lin, S.H., and Huang, C.Y. (1999). "Adsorption of BTEX from aqueous solution by macroreticular resins." *J. of Hazardous Materials*, 70(1-2), 21-37.
  26. Daifullah, A.A.M., and Girgis, B.S. (2003). "Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX." *J. of Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 214(1-3), 181-193.
  27. Carmody, O., Frost, R., Xi, Y., and Kokot, S. (2007). "Adsorption of hydrocarbons on organo-clays--implications for oil spill remediation." *J. of Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 214(1-3), 181-193
  28. Aivalioti, M., Vamvasakis, I., and Gidaracos, E. (2010). "BTEX and MTBE adsorption onto raw and thermally modified diatomite." *J. of Hazardous Materials*, 178(1-3), 136-143.
  - nanotubes." *J. of Hazardous Materials*, 145 (2-1), 283-288.
  18. Kandaha, M.I., and Meunier, J.-L. (2007). "Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes." *J. of Hazardous Materials*, 12(2-1), 283-288
  19. Murr L. E. , Garza K. M. , Soto K. F. , Carrasco A. , Powell T. G. , Ramirez D. A. , Guerrero P. A. , Lopez D. A. , Venzor J.(2005) 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*: 1.31-42
  20. Y. Wong, Y. Szeto, W. Cheung, G. McKay. (2004) Adsorption of acid dyes on chitosan equilibrium isotherm analyses. *Process Biochem*39.: 693-702.
  21. B. Karagozoglu, M. Tasdemir, E. Demirbas, M. Kobya. .2007.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.* 147. 297–306
  22. Chen G-C, Shan X-Q, Wang Y-S, Wen B, Pei Z-G, Xie Y-N, et al. 2009; Adsorption of 2,4,6-trichlorophenol by multi-walled carbon nanotubes as affected by Cu(II). *Water Research*. 43(9): 18.24
  23. Yin CY, Aroua M, Daud W. 2007. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant