

Comparison of Efficiency of Nano-magnetic Iron, Single-walled Carbon Nanotubes and Hybrid Nano-reactor in Removal of Xylene from Aqueous Solutions and Adsorption Isotherms

Hashemi M^{1,2}, Pourzamani H.R¹, Khadri F³, Fadaei S¹, Mengelizadeh N⁴, Najafi F⁵, Mohammadi H¹, Parseh I¹, Parastar S*^{1,6}

1. Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran

2. ph.D of Environmental Health, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

3. Department of Laboratory Sciences, Faculty of Paramedical Sciences, Ilam University of Medical Sciences, Ilam, Iran

4. Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Larestan University of Medical Sciences, Larestan, Iran

5. Master of Science (MSc), Department of Environmental Engineering (Water and Wastewater), School of Natural Resources, Bandar Abbas Azad University, Bandar Abbas, Iran

6. Department of Environmental Health, Khalkhal University of Medical Sciences, Khalkhal, Iran

* **Corresponding author.** Tel: +984532432002, Fax: +984532421979, E-mail: saeed.parastar31@yahoo.com

Received: Oct 7, 2018 Accepted: Oct 14, 2019

ABSTRACT

Background & objectives: Xylene, which can pollute the water sources, is widely used as a solvent in insecticide manufacture, dye and leather and other industries. Adsorption is one of the most common processes used to treat the contaminated aqueous solutions by xylene. Therefore, the aim of this study was to compare the xylene removal efficiency and adsorption isotherms of magnetic nanoparticles (iron nanoparticles), single-walled carbon nanotube (SWCNT) and single-walled carbon nanotubes- magnetic nanoparticles (SWCNT-MN) hybrid adsorbent.

Methods: The variables studied in this research were xylene concentration, adsorbent dosage, contact time and pH. In this study, the xylene removal was evaluated by SWCNT-MN hybrid nanoreactors for 2 to 20 minutes. Design Expert software was used to optimize the xylene removal factors using Taguchi OA method. Xylene adsorption isotherm was investigated by ISOFIT software. Xylene measurement was performed by GC/MS.

Results: The efficiency of the xylene removal by magnetic Fe₃O₄ nanoparticles, SWCNT and SWCNT-MN were 99.8, 99.2 and 99.9%, respectively. The Xylene adsorption isotherm of these three adsorbents showed that GLG isotherm is the most suitable isotherm for this adsorption.

Conclusion: The efficiency of the xylene removal by SWCNT-MN nano-reactors had no significant difference with the efficiency of the nano-magnetic column, but the removal efficiency of the xylene by the SWCNT-MN nano-reactors column and the nano-magnetic column was significantly different from the SWCNT column. Also, the comparison of adsorption capacity of used adsorbents showed that SWCNT-MN nanoreactors had the higher adsorption capacity than magnetic nanoparticles and SWCNTS.

Keywords: Xylene, Single-wall Carbon Nanotube, Iron Nanoparticle, Nanoreactor, Adsorption, Aqueous Solutions

مقایسه کارایی نانو ذرات مغناطیسی آهن، نانو لوله های کربنی تک جداره و نانوراکتور هیبریدی در حذف زایلن از محلول های آبی و ایزوترم های جذب آن

مجید هاشمی^{۱،۲}، حمیدرضا پورزمانی^۲، فرشته خدری^۳، سعید فدایی^۱، نظام الدین منگلی زاده^۴، فاطمه نجفی^۵، حامد محمدی^۱، ایمان پارسه^۱، سعید پرستار^{۱،۶*}

۱. کمیته تحقیقات دانشجویی و گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان ایران

۲. دکتری بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران

۳. گروه علوم آزمایشگاهی، دانشکده پیراپزشکی، دانشگاه علوم پزشکی ایلام، ایلام، ایران

۴. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی لارستان، لارستان، ایران

۵. کارشناسی ارشد، مهندسی محیط زیست گرایش آب و فاضلاب، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه آزاد واحد بندرعباس، بندرعباس، ایران

۶. گروه بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی خلخال، خلخال، ایران

* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۴۵۳۲۴۲۲۰۰۲ فکس: ۰۴۵۳۲۴۲۱۹۷۹ ایمیل: saeed.parastar31@yahoo.com

چکیده

زمینه و هدف: زایلن به طور وسیعی به عنوان حلال در صنایع رنگ، چرم، ساخت حشره کش ها و سایر صنایع مورد استفاده قرار می گیرد که می تواند باعث آلودگی منابع آب گردد. فرآیند جذب یکی از معمول ترین فرآیندها محسوب می شود که برای تصفیه محلول های آبی آلوده به زایلن مورد استفاده قرار می گیرد. لذا هدف از این مطالعه بررسی و مقایسه راندمان حذف و ایزوترم های جذب زایلن سه جاذب نانوذره مغناطیسی (نانوذره آهن)، نانولوله کربنی تک جداره (SWCNT) و جاذب هیبریدی نانولوله کربنی تک جداره- نانوذره مغناطیسی (SWCNT-MN) بود.

روش کار: متغیرهای مورد بررسی در این مطالعه شامل غلظت زایلن، دز جاذب، زمان تماس و pH می باشد. در این مطالعه در مدت زمان ۲ تا ۲۰ دقیقه، میزان حذف زایلن توسط نانوراکتور هیبریدی SWCNT-MN ارزیابی گردید. برای بهینه سازی متغیرهای حذف زایلن از نرم افزار Design Expert از طریق روش Taghuchi OA استفاده گردید. ایزوترم جذب زایلن توسط نرم افزار ISOFIT بررسی شد. اندازه گیری زایلن نیز با دستگاه GC/MS انجام گردید.

یافته ها: راندمان حذف زایلن توسط نانوذرات مغناطیسی (مگنتیک) Fe_3O_4 SWCNT و نانوراکتورهای SWCNT-MN به ترتیب ۹۹/۸، ۹۹/۲ و ۹۹/۹ درصد بود. بررسی ایزوترم جذب زایلن این سه جاذب نشان داد که ایزوترم GLF مناسب ترین ایزوترم جذب برای هر سه جاذب می باشد.

نتیجه گیری: راندمان حذف زایلن توسط نانوراکتورهای SWCNT-MN با راندمان ستون نانو مغناطیسی اختلاف معنی داری نداشت ولی راندمان حذف زایلن توسط ستون نانوراکتورهای SWCNT-MN و ستون نانو مغناطیسی اختلاف معنی داری با راندمان ستون SWCNT داشت. همچنین مقایسه ظرفیت جذب جاذب های مورد استفاده نیز نشان داد که نانوراکتورهای SWCNT-MN دارای ظرفیت جذب بیشتری از نانوذرات مغناطیسی و $SWCNT_s$ می باشند.

واژه های کلیدی: زایلن، نانولوله کربنی تک دیواره، نانوذره آهن، نانو راکتور، جذب، محلول های آبی

مقدمه

ترکیبات آلی فرار مانند BTEX^۱ (بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و 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 (۲۰۱). با توجه به قابلیت انحلال نسبتاً بالای ترکیبات BTEX در آب، از این ترکیبات آلی آروماتیک به عنوان حلال در تولید رنگ ها، تیترها، چسب ها، جوهرها و بسیاری از محصولات دارویی استفاده می شوند (۲). به علت حلالیت بالا و سمیت و همچنین قابلیت حرکت ترکیبات BTEX در منابع آبی به عنوان یکی از خطرناک ترین ترکیبات آلی شناخته می شوند. زایلن به طور وسیعی به عنوان حلال در صنایع رنگ، کائوچو، چرم، تایپ و تکثیر، ساخت حشره کش ها و صنایع پوششی مورد استفاده قرار می گیرد که می تواند باعث آلودگی منابع آب گردد (۳-۱). فرآیندهایی که تاکنون برای تصفیه آب های آلوده به زایلن مورد استفاده قرار گرفته اند شامل؛ تکنولوژی احیاء بیولوژیکی (۳) جذب توسط جاذب های مختلف (۴) استفاده از فرایندهای غشایی (۵) و اکسیداسیون هوای مرطوب (۶) می باشد که فرایند جذب یکی از معمول ترین این فرایندها محسوب می شود.

نانوذرات Fe_3O_4 دارای ماهیت فوق مغناطیسی هستند که این خاصیت باعث می شود جداسازی آن تحت شرایط مغناطیسی به راحتی انجام شود (۷). به منظور حذف آلاینده ها و ترکیبات خاص از جریان فاضلاب، نانو ذرات مغناطیسی می توانند اصلاح شوند. اصلاح کردن این نانو ذرات می تواند در اثر ترکیب شدن یا اصلاح شدن گروه های عملکردی یا ترکیبات غیر آلی ایجاد شده در جاذب های مغناطیسی حاصل شود (۸).

نانولوله های کربنی^۲ ماکرومولکول های منحصر به فرد یک بعدی هستند که دارای مقاومت گرمایی و ثبات

شیمیایی بالایی می باشند (۹). نانولوله های کربنی دارای یک ساختار سوزن مانند هستند که در اثر قرار گرفتن مولکول های گرافیت به شکل لوله های تک صفحه ای ایجاد می شوند که در این حالت نانولوله های کربنی تک دیواره^۳ را ایجاد می نمایند یا تعداد زیادی از لوله های تک با قطرهای مختلف در اطراف یک محور تشکیل می شوند که نانولوله های کربنی چند دیواره^۴ را می سازند. نانولوله های کربنی بیش از سایر ترکیبات کربنی (مانند کربن گرافیتی دارای خلل و فرج)^۵ ظرفیت جذب دارند. این نانو مواد برای حذف انواع آلاینده های آلی مانند دی اکسین ها، ۲۰۱- دی کلرو بنزن، تری هالومتان ها، رنگ ها، اسید فلوریک و مواد آلی طبیعی، کریستال های فنل، هیدروکربن های پلی آروماتیک و حشره کش ها از محلول های آبی مورد استفاده قرار گرفته اند (۹، ۴). کیو^۶ و همکاران پژوهشی در زمینه حذف رنگ از محلول های آبی با استفاده از نانولوله های کربنی پوشیده شده با نانو ذرات آهن مغناطیسی انجام دادند (۱۰). نانولوله های کربنی چند دیواره برای حذف ترکیبات آلی آلیزارین و مورین توسط قاعدی و همکاران مورد بررسی قرار گرفت (۱۱). سو^۷ و همکاران از نانولوله های کربنی اکسید شده توسط ترکیب NaOCl برای حذف ترکیبات BETX استفاده نمودند (۱۲). هاشمی و همکاران نانو ذرات مغناطیسی اکسید نیکل را برای حذف کروم از محلول های آبی بکار بردند (۱۱). ای^۸ و همکاران از جاذب هیبریدی نانولوله کربنی چند دیواره مغناطیسی برای حذف ترکیب متیلن بلو استفاده نمودند که نتایج مطلوبی بدست آمد (۱۳). مقایسه ای که بین نانولوله های کربنی و سایر جاذب ها مانند کربن فعال توسط

^۳ Single Wall Carbon Nano Tube (SWCNT)

^۴ Multi Wall Carbon Nano (MWCNT)

^۵ Porous Graphitic Carbon

^۶ Qu

^۷ Su

^۸ Ai

^۱ Banzene, Toluene, Ethyl Benzene, Xylene

^۲ Corbon Nanotubes

محققین انجام شده، نشان می‌دهد که نانولوله‌های کربنی جاذب‌های بهتری برای ترکیبات آلی در کارهای زیست‌محیطی هستند (۴). از طرفی خاصیت مغناطیسی که در جاذب هیبریدی (نانولوله کربنی تک دیواره- نانوذره مغناطیسی) وجود دارد، مانع آلودگی نانولوله کربنی در محلول آبی می‌شود. هدف از این مطالعه بررسی و مقایسه راندمان حذف و ایزوترم‌های جذب زایلن توسط سه جاذب شامل نانوذره مغناطیسی (نانوذره آهن)، نانولوله کربنی تک‌جداره و جاذب هیبریدی نانولوله کربنی تک‌جداره- نانوذره مغناطیسی (SWCNT-MN)^۱ بود.

روش کار

مطالعه راندمان و ایزوترم‌های نانولوله‌های کربنی، نانوذرات مغناطیسی و SWCNT-MN در حذف زایلن از محلول‌های آبی به صورت مقطعی انجام شد. نمونه‌های مورد آزمایش به صورت سنتتیک تهیه گردید. جهت بررسی راندمان نانوذرات مغناطیسی، نانولوله‌های کربنی و نانوراکتورهای هیبریدی SWCNT-MN در حذف زایلن از محلول‌های آبی از ورودی و خروجی سیستم با جریان پیوسته نمونه‌برداری انجام شد. تعداد نمونه‌های مورد نیاز در این مطالعه با استفاده از نرم افزار Design Expert برای هر مرحله به صورت جداگانه تعیین گردید. با توجه به اینکه سه مرحله (Run) آزمایش مورد بررسی قرار گرفت (حذف زایلن توسط نانولوله‌های کربنی، نانوذرات مغناطیسی و SWCNT-MN) و برای هر مرحله ۱۶ آزمایش توسط نرم افزار تعیین شد، در نهایت مجموعاً ۴۸ آزمایش انجام گرفت.

تصویر ستون نانوذرات مغناطیسی، نانولوله‌های کربنی و نانوراکتورهای SWCNT-MN مورد استفاده در این طرح در شکل ۱ نشان داده شده است. ستون

نانوذرات مغناطیسی از دو مگنت بسیار قوی ساخته شده است که دور یک لوله با قطر ۵cm را احاطه کرده‌اند. این مگنت‌ها به تنهایی قادرند که در مرکز این لوله یک میدان مغناطیسی با شدت ۰/۷ تسلا و به صورت همزمان با توجه به اینکه دو قطب همنام دارند میدان مغناطیسی ۰/۱۵ تسلا را بوجود آورند. حجمی از داخل لوله که این مگنت‌ها اطراف آن قرار گرفته‌اند توسط کرک استیل ضد زنگ^۲ پر گردید تا نانوذرات بتوانند روی آنها کریستاله شوند. در این ستون جهت جریان رو به بالا بود. حجم کل ستون مغناطیسی ۶۰۰mL است که ۳۰mL آن توسط SSW (کرک استیل ضد زنگ) اشغال شده و حجم مفید آن ۳۷۰mL می‌باشد. دبی ورودی به این ستون با توجه به زمان تماس تنظیم گردید. دانسیته نانوذرات مغناطیسی ۵/۱۸g/cm^۳ است. PZC^۳ که نشان‌دهنده pH است که بار سطحی در یک محلول به صفر می‌رسد، برای نانوذرات مغناطیسی نزدیک ۷ است. بنابراین در شرایط اسیدی، سطح نانوذرات مغناطیسی دارای شارژ مثبت خواهد بود و در شرایط قلیایی شارژ منفی می‌گیرد.

تهیه نانوراکتورهای جاذب هیبریدی (SWCNT-MN)

در تهیه نانوراکتورهای SWCNT-MN از روش زیر استفاده شد:

با استفاده از سرنگ به یک گرم SWCNT آب مقطر به صورت قطره قطره اضافه گردید تا یک خمیر بدون آب مازاد ایجاد گردد. اختلاف وزن خمیر به دست آمده با وزن اولیه SWCNT نشان‌دهنده میزان آب جذب شده در هر گرم از SWCNT است که معادل ۱/۷ml/g بدست آمد. با توجه به اینکه نانوراکتور ۲۰ درصد MN با پایه SWCNT باید ساخته می‌شد، به ازای هر ۱۸ گرم نانوراکتور ۳/۶ گرم نانوذرات مگنتیک وارد منافذ ۱۵ گرم SWCNT شد. برای

^۲ Stainless Steel Wool (SSW)

^۳ Point of Zero Charge

^۱ Single Wall Carbon Nanotubes-magnetic Nanoparticle (SWCNT-MN)

نمونه‌های مورد استفاده در این تحقیق در شرایط آزمایشگاهی ساخته شد. برای ساخت نمونه‌ها ابتدا یک محلول استوک از زایلن با غلظت 100 mg/L تهیه گردید و از این محلول غلظت‌های لازم برای استانداردها و محلول‌ها تهیه شد. با توجه به اینکه زایلن به سختی بدون حلال واسط در آب حل می‌شود، مقدار لازم این ترکیب در یک لیتر آب به حجم رسانده شد. برای حل کردن این ترکیبات در آب ابتدا 60 دقیقه محلول مذکور در حمام اولتراسونیک قرار گرفت و سپس به مدت 24 ساعت در دمای 25°C هم زده شد، مجدداً بعد از 24 ساعت 30 دقیقه اولتراسونیک انجام گرفت ($15, 14$). در این حالت محلول از حالت دو فاز بودن خارج شد و یک محلول همگن به دست آمد که در داخل بالن ژوژه کاملاً آب‌بند شده نگهداری گردید. برای تهیه نمونه‌ها و رقیق‌سازی آنها از آب Milli Q Water استفاده شد و نمونه‌ها به صورت روزانه تهیه می‌گردید.

محلول استاندارد زایلن به صورت $10, 30, 70$ و 100 mg/L ساخته شد ($15, 14$). به محلول ساخته شده در pHهای مختلف 2 تا 11 به صورت $2, 5, 8$ و 11 غلظت‌های مختلف نانوذرات مغناطیسی آهن (Fe_3O_4) در حد $500, 1000, 1500$ و 2000 میلی‌گرم در لیتر اضافه گردید و بعد از مدت زمان 2 تا 20 دقیقه تماس (به صورت $2, 8, 14$ و 20 دقیقه) میزان حذف زایلن سنجیده شد و شرایط بهینه حذف زایلن توسط نانوذرات مغناطیسی بر اساس راندمان حذف مشخص گردید. در مرحله دوم نیز شرایط بهینه حذف زایلن توسط پودر نانولوله‌های کربنی تک دیواره با شرایط ذکر شده در مرحله اول مشخص شد. در مرحله سوم نیز شرایط بهینه حذف زایلن توسط پودر نانوراکتورهای ساخته شده با نانولوله‌های کربنی و نانوذرات مغناطیسی به صورت نانوراکتورهای SWCNT-MN با شرایط ذکر شده در مرحله اول مشخص گردید.

ساخت 18 گرم نانوراکتورها $30/6$ میلی‌لیتر آب مقطر برداشته شد، در دمای 85 درجه سانتی‌گراد به مدت 10 دقیقه به آن نیتروژن تزریق شد. به آب مذکور در همان دمای 85°C به میزان $2/6$ گرم $\text{FeCl}_2.4\text{H}_2\text{O}$ و 1 گرم $\text{FeCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$ اضافه گردید و به مدت 5 دقیقه به شدت بهم زده شد. بعد از 5 دقیقه 15 گرم SWCNT به آن اضافه و با یک همزن دستی مخلوط گردید. سپس $1/5$ میلی‌لیتر آمونیاک 25% به آن اضافه و همزده شد. محلول مذکور به مدت نیم ساعت زیر هود در دمای محیط قرار گرفت تا یکنواخت شود. با یک جاذب از نمونه آگیری انجام شد و سپس در آون در دمای 105 درجه سانتیگراد به مدت 24 ساعت خشک گردید. نمونه در کوره در مجاورت یک گاز خنثی (نیتروژن یا آرگون) در دمای 350 درجه سانتیگراد قرار داده شد به گونه‌ای که در فاصله $1/5$ ساعت دمای کوره از دمای محیط به دمای 350°C برسد و یک ساعت هم در دمای 350°C در کوره بماند. بعد از خاموش کردن کوره، نمونه در کوره خنک شد و مجدداً دما به شرایط دمای محیط رسید.



شکل ۱. تصویر ستون نانوذرات مغناطیسی، نانولوله‌های کربنی و نانوراکتورهای SWCNT-MN مورد استفاده در پژوهش

برای انجام آزمایشات بسته از یک بطری شیشه‌ای ۱۱۰ میلی‌لیتری استفاده گردید که به مقدار لازم جاذب در هر مرحله (۵/۰، ۱، ۵/۱ و ۲g/L) در آن ریخته شد و ۱۰۰ mL از محلول زایلن ساخته شده به آن اضافه گردید. غلظت اولیه محلول (C_0) در حد مورد نیاز هر مرحله آزمایش ب ۱۰، ۳۰، ۷۰ و ۱۰۰ mg/L انتخاب شد. بطری شیشه‌ای کاملاً آب‌بندی شد و بر روی همزن (Orbital Shaker, Model OS 625) قرار گرفت و به مدت ۲، ۸، ۱۴ و ۲۰ دقیقه با pH ۲، ۵، ۸ و ۱۱ در دمای ۲۵°C و با شدت ۲۴۰ دور در دقیقه به هم زده شد. در کنار نمونه‌ها یک نمونه شاهد نیز قرار گرفت که به آن هیچگونه جاذبی اضافه نشد تا مطمئن شویم که کاهش غلظت زایلن در محلول تنها ناشی از جذب بر روی جاذب بوده است و در اثر جذب شدن به شیشه بطری و یا از طریق تبخیر غلظت آنها کاهش پیدا نکرده است. سپس به مدت ۲ دقیقه اجازه داده شد تا جاذب‌ها ته‌نشین شده و بعد از فیلتر کردن مایع رویی با فیلترهای ۰/۴۵ میکرون، نمونه‌ها برداشته شد. تنظیم pH با اسید هیدروکلریک ۰/۰۵ و سود ۰/۰۵ مولار تنظیم گردید. مقدار زایلن جذب شده بر روی نانولوله‌های کربنی، نانوذرات مغناطیسی و نانوراکتورهای هیبریدی SWCNT-MN به صورت مقدار تعادلی (q_e) بر حسب mg/g و بازدهی حذف این ترکیبات بر حسب درصد به ترتیب با روابط (۱) و (۲) محاسبه گردید.

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

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

که در این روابط: C_0 و C_t به ترتیب غلظت زایلن در محلول اولیه و بعد از تماس با جاذب‌ها بر حسب mg/L می‌باشند. V حجم محلول اولیه بر حسب لیتر است و m وزن جاذب اضافه شده به بطری‌ها بر حسب g است. نانوراکتور هیبریدی SWCNT-MN بر اساس روش ارائه شده در سایر مطالعات نویسندگان تهیه گردید (۱۴). در نهایت میزان زایلن

باقیمانده توسط دستگاه GC/MS اندازه‌گیری شد (۱۵).

تجزیه و تحلیل داده‌ها

تجزیه و تحلیل داده‌های بدست آمده بر اساس طراحی آزمایش صورت گرفته توسط نرم‌افزار Design Expert و با استفاده از روش تاگوچی^۱ انجام گرفت. برای بررسی ایزوترم جذب زایلن بر روی جاذب‌های استفاده شده از نرم‌افزار ایزوفیت (ISOFIT)^۲ استفاده شد. ایزوفیت برنامه‌ای است که پارامترهای ایزوترم را برای یک سری داده‌های آزمایشگاهی از طریق حداقل‌سازی وزن مجموع مربعات خطا بین داده‌های اندازه‌گیری شده آزمایشگاهی و مقادیر محاسبه‌شده ایزوترم تطبیق می‌دهد. برای بررسی ایزوترم جذب، غلظت‌های ۱۰-۱۰۰ mg/L از زایلن (با فواصل غلظتی ۱۰ mg/L) ساخته شد و ایزوترم جذب مورد بررسی قرار گرفت. نرم‌افزار ایزوفیت، ۱۰ ایزوترم: بی‌ای تی^۳، فروندلیخ^۴، فروندلیخ با تقسیم‌بندی خطی^۵، لانگمویر-فروندلیخ^۶، لانگمویر^۷، لانگمویر با تقسیم‌بندی خطی^۸، خطی^۹، پولانی^{۱۰}، پولانی با تقسیم‌بندی خطی^{۱۱} و تات^{۱۲} را مورد بررسی قرار داد.

یافته‌ها

تصویر TEM نانوذرات مغناطیسی، نانولوله‌های تک‌جداره، نانوراکتور هیبریدی و جاذب هیبریدی SWCNT-MN را پس از جذب زایلن نشان می‌دهد، که در شکل ۲ ارائه شده است.

^۱ Taghuchi OA

^۲ Isotherm Fitting Tool, Version 2, Inc, USA

^۳ Brunauer-Emmett-Teller (BET)

^۴ Freundlich

^۵ Freundlich with Linear Partitioning (F-P)

^۶ Generalized Langmuir-Freundlich (GLF)

^۷ Langmuir

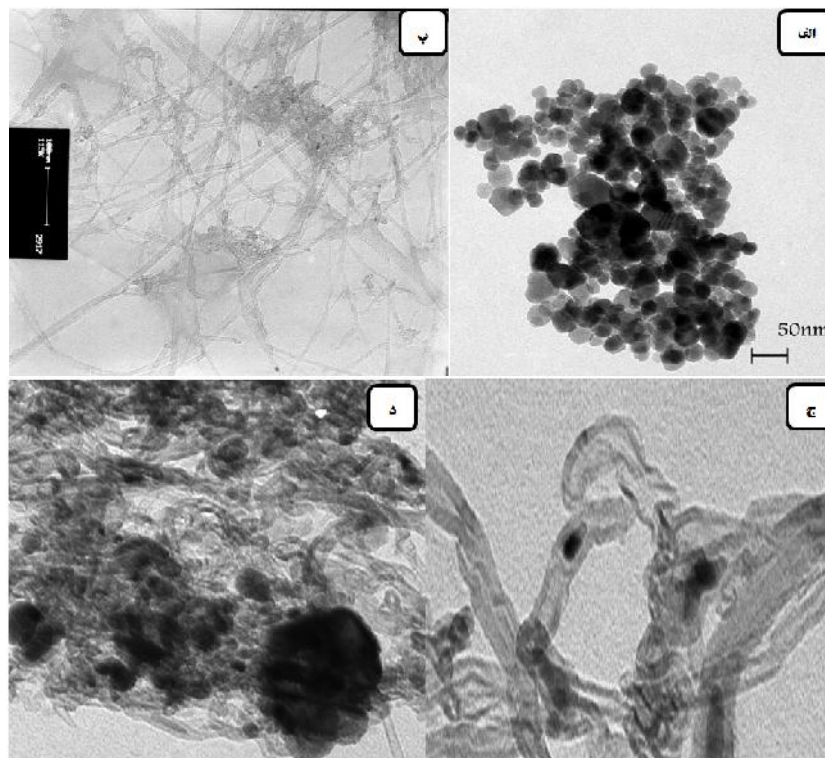
^۸ Langmuir with Linear Partitioning (L-P)

^۹ Linear

^{۱۰} Polanyi

^{۱۱} Polanyi with Linear Partitioning (P-P)

^{۱۲} Toth



شکل ۲. تصویر TEM مربوط به نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 (الف)، SWCNT (ب)، نانوراکتورهای SWCNT-MN (ج) و نانوراکتورهای SWCNT-MN پس از جذب (د)

شرایط بهینه حذف زایلن توسط Fe_3O_4

جدول ۱ نتایج بدست آمده بر اساس طراحی آزمایش برای حذف زایلن توسط نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 را نشان می‌دهد. این جدول نشان می‌دهد که بیشترین حذف زایلن توسط نانوذرات مغناطیسی در آزمایش شماره ۱۰ اتفاق افتاده است که حدود ۹۹/۸ درصد زایلن حذف شده است.

ایزوترم جذب زایلن توسط Fe_3O_4

محاسبات آماری انجام شده توسط نرم افزار ایزوفیت برای تعیین مناسب‌ترین ایزوترم برای جذب زایلن در شرایط بهینه با غلظت‌های مختلف اولیه زایلن در جدول ۲ ارائه شده است. بررسی ایزوترم جذب زایلن توسط نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 نشان می‌دهد که مناسب‌ترین ایزوترم، ایزوترم GLF است. جدول ۳

پارامترهای ایزوترم GLF جذب زایلن توسط نانوذرات مغناطیسی را نشان می‌دهد که از برنامه ایزوفیت به دست آمده است.

شرایط بهینه حذف زایلن توسط SWCNT

برای تعیین شرایط بهینه حذف زایلن توسط نانولوله‌های کربنی SWCNT نیز از روش طراحی آزمایش استفاده گردید. جدول ۴ نتایج بدست آمده بر اساس طراحی آزمایش برای حذف زایلن توسط نانولوله‌های کربنی SWCNT را نشان می‌دهد. جدول ۴ نشان می‌دهد که بیشترین حذف زایلن توسط نانولوله‌های کربنی SWCNT در آزمایش شماره ۱۰ اتفاق افتاده است که ۹۹/۲ درصد زایلن حذف شده است.

جدول ۱. حذف زاین توسط نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 در شرایط مختلف

مراحل آزمایش	غلظت اولیه زاین (mg/L)	فاکتورها		زمان تماس (min)	pH	غلظت ثانویه زاین (mg/L)	راندمان حذف زاین ()	ظرفیت جذب mg/g (qe)
		غلظت نانوذرات مغناطیسی (mg/L)	غلظت ثانویه زاین (mg/L)					
۱	3.0 ± 0.9	۵۰۰	6.3 ± 0.3	۸	۸	$7.8/8$	۷۸/۸	۴۷/۳
۲	3.0 ± 1.3	۲۰۰۰	0.4 ± 0.1	۱۴	۵	$9.8/7$	۹۸/۷	۱۴/۸
۳	1.0 ± 0.3	۱۵۰۰	0.6 ± 0.1	۱۴	۸	۹۴	۹۴	۶/۳
۴	7.0 ± 1	۵۰۰	0.6 ± 0.1	۱۴	۱۱	$9.3/4$	۹۳/۴	$1.3/0.8$
۵	1.0 ± 0.3	۱۰۰۰	4.6 ± 0.1	۸	۵	$7.2/9$	۷۲/۹	۷۲/۹
۶	3.0 ± 0.9	۱۰۰۰	2.7 ± 0.2	۲	۱۱	$7.6/2$	۷۶/۲	۲۲/۹
۷	1.0 ± 1.5	۱۰۰۰	5.4 ± 0.3	۱۴	۲	$9.4/6$	۹۴/۶	۹۴/۶
۸	1.0 ± 0.2	۲۰۰۰	0.6 ± 0.1	۲۰	۱۱	$9.4/5$	۹۴/۵	۴/۷
۹	3.0 ± 1.4	۱۵۰۰	5.9 ± 0.8	۲	۲	$8.0/3$	۸۰/۳	$1.6/1$
۱۰	1.0 ± 1.5	۲۰۰۰	0.2 ± 0.1	۲۰	۸	$9.9/8$	۹۹/۸	۴۹/۹
۱۱	1.0 ± 1.7	۵۰۰	3.3 ± 0.6	۲۰	۵	$9.6/7$	۹۶/۷	$1.9/3/5$
۱۲	1.0 ± 1.8	۱۵۰۰	2.5 ± 0.4	۸	۱۱	$9.7/5$	۹۷/۵	۶۵
۱۳	7.0 ± 1.8	۲۰۰۰	3.5 ± 2.1	۸	۲	۹۵	۹۵	$3.3/2$
۱۴	7.0 ± 1.6	۱۵۰۰	7.1 ± 0.8	۲	۵	$8.9/9$	۸۹/۹	۴۲
۱۵	1.0 ± 0.5	۵۰۰	3.8 ± 0.1	۲	۲	$6.2/1$	۶۲/۱	$1.2/4$
۱۶	7.0 ± 2.3	۱۰۰۰	1.1 ± 0.1	۲۰	۸	$9.8/5$	۹۸/۵	$6.8/9$

جدول ۲. خلاصه‌ای از پارامترهای تشخیصی انتخاب شده برای جذب زاین توسط Fe_3O_4

ایزوترم	رتبه‌بندی مدل چندگانه (AICc)	همبستگی بین باقیمانده و نرمال بودن (R_N^2)	اندازه‌گیری شرایط غیرخطی linssen (M^2)	ارزیابی خطی بودن
GLF	۵/۸	-0.948	۶۹	غیرخطی
Linear	۷/۲	-0.841	7.9×10^{-9}	خطی
Langmuir	۷/۲	-0.841	2.6×10^{-9}	خطی
Freundlich	$1.0/9$	-0.833	۱۸	غیرخطی
P-P	$1.7/8$	-0.859	۲۳	غیرخطی
L-P	$1.4/7$	-0.841	4×10^5	غیرخطی
F-P	$1.4/7$	-0.841	3.9×10^1	غیرخطی
Polanyi	$2.3/4$	-0.891	$1/3 \times 10^{-14}$	خطی
Toth	$2.4/8$	-0.934	۲۷	غیرخطی
BET	$7.3/8$	-0.940	8.6×10^4	غیرخطی

جدول ۳. پارامترهای ایزوترم GLF جذب زاین توسط نانوذرات مغناطیسی

پارامتر	مقدار	حداقل	حداکثر
Q_0	2.5×10^2	-4.6×10^2	$+9.6 \times 10^2$
B	3.1×10^{-3}	-7.8×10^{-3}	$+1.4 \times 10^{-2}$
1/n	۱/۲	-6.9×10^{-1}	+۱/۷

ضریب همبستگی بین داده‌های اندازه‌گیری شده و داده‌های محاسبه شده (R_y^2)

۰/۹۹۲

جدول ۴. حذف زایلین توسط نانولوله‌های کربنی SWCNT در شرایط مختلف

مراحل آزمایش	فاکتورها				غلظت اولیه زایلین (mg/L)	غلظت SWCNT (mg/L)	زمان تماس (min)	pH	غلظت ثانویه زایلین (mg/L)	راندمان حذف زایلین ()	ظرفیت جذب mg/g (qe)
۱				۸	۵۰۰	۵۰۰	۸	۸	۵/۸±۰/۲	۸۰/۵	۴۸/۳
۲				۱۴	۲۰۰۰	۲۰۰۰	۱۴	۵	۰/۹±۰/۲	۹۷	۱۴/۶
۳				۱۴	۱۵۰۰	۱۵۰۰	۱۴	۸	۰/۶±۰/۱	۹۳/۵	۶/۲
۴				۱۴	۵۰۰	۵۰۰	۱۴	۱۱	۸/۹±۰/۴	۸۷/۴	۱۲۲/۳
۵				۸	۱۰۰۰	۱۰۰۰	۸	۵	۱/۵±۰/۱	۸۵/۲	۸۵/۲
۶				۲	۱۰۰۰	۱۰۰۰	۲	۱۱	۲/۸±۰/۲	۹۰/۷	۲۷/۲
۷				۱۴	۱۰۰۰	۱۰۰۰	۱۴	۲	۵/۴±۰/۵	۹۴/۶	۹۴/۶
۸				۲۰	۲۰۰۰	۲۰۰۰	۲۰	۱۱	۰/۳±۰/۱	۹۷/۴	۴/۹
۹				۲	۱۵۰۰	۱۵۰۰	۲	۲	۴/۶±۰/۲	۸۴/۶	۱۶/۹
۱۰				۲۰	۲۰۰۰	۲۰۰۰	۲۰	۸	۰/۸±۰/۱	۹۹/۲	۴۹/۶
۱۱				۲۰	۵۰۰	۵۰۰	۲۰	۵	۲/۳±۰/۹	۹۷/۷	۱۹۵/۵
۱۲				۸	۱۵۰۰	۱۵۰۰	۸	۱۱	۸/۱±۰/۷	۹۱/۹	۶۱/۲
۱۳				۸	۲۰۰۰	۲۰۰۰	۸	۲	۲/۳±۰/۱	۹۶/۷	۳۳/۹
۱۴				۲	۱۵۰۰	۱۵۰۰	۲	۵	۶/۶±۰/۴	۹۰/۶	۴۲/۳
۱۵				۲	۵۰۰	۵۰۰	۲	۲	۲/۴±۰/۱	۷۵/۵	۱۵/۱
۱۶				۲۰	۱۰۰۰	۱۰۰۰	۲۰	۸	۴/۳±۰/۲	۹۳/۹	۶۵/۷

ایزوترم جذب زایلین توسط SWCNT

نتایج محاسبه پارامترهای هر کدام از ایزوترم‌های انجام شده توسط برنامه ایزوفیت برای تعیین مناسب‌ترین ایزوترم برای جذب زایلین توسط SWCNT در شرایط بهینه در جدول ۵ ارائه شده است.

بررسی ایزوترم جذب زایلین توسط نانولوله‌های کربنی SWCNT نشان می‌دهد که مناسب‌ترین ایزوترم جذب، ایزوترم GLF است. جدول ۶ پارامترهای ایزوترم GLF جذب زایلین توسط نانولوله‌های کربنی SWCNT را نشان می‌دهد که از برنامه ایزوفیت به دست آمده است.

جدول ۵. خلاصه‌ای از پارامترهای تشخیصی انتخاب شده برای جذب زایلین توسط SWCNT

ایزوترم	رتبه‌بندی مدل چندگانه (AICc)	همبستگی بین باقیمانده و نرمال بودن (R_N^2)	اندازه‌گیری شرایط غیرخطی linssen (M^2)	ارزیابی خطی بودن
GLF	۸/۷	۰/۹۵۶	۱۲۰	غیرخطی
Linear	۱۶/۲	۰/۹۴۸	$۳/۹ \times ۱۰^{-۹}$	خطی
Langmuir	۱۶/۲	۰/۹۴۸	۵×۱۰^{-۹}	خطی
L-P	۱۶/۲	۰/۹۲۱	$۲/۵ \times ۱۰^{-۹}$	خطی
F-P	۱۶/۲	۰/۹۱۶	$۲/۳ \times ۱۰^{-۹}$	خطی
Freundlich	۲۰/۷	۰/۹۴۶	۲۰	غیرخطی
Polanyi	۲۱/۸	۰/۹۳۸	$۱/۸ \times ۱۰^{-۱۵}$	خطی
P-P	۲۷/۳	۰/۹۴۷	۸/۹	غیرخطی
Toth	۵۱/۸	۰/۹۱۲	۱۷	غیرخطی
BET	۶۳/۶	۰/۹۳۰	$۹/۴ \times ۱۰^{-۲}$	نامشخص

جدول ۶. پارامترهای ایزوترم GLF جذب زایلین توسط نانولوله‌های SWCNT

پارامتر	مقدار	حداقل	حداکثر
Q_0	$1/8 \times 10^{-2}$	$-7/7 \times 10^{-1}$	$+4/3 \times 10^{-2}$
B	5×10^{-3}	$-2/7 \times 10^{-3}$	$+1/3 \times 10^{-3}$
1/n	1/4	+1	+1/8

ضریب همبستگی بین داده‌های اندازه‌گیری شده و داده‌های محاسبه شده (R^2_y) ۰/۹۹۶

شرایط بهینه حذف زایلین توسط نانوراکتورهای

SWCNT-MN

برای تعیین شرایط بهینه حذف زایلین توسط نانوراکتورهای SWCNT-MN نیز از روش طراحی آزمایش استفاده گردید. جدول ۷ نتایج بدست آمده برای حذف زایلین توسط نانوراکتورهای SWCNT-

MN را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که بیشترین حذف زایلین توسط نانوراکتورهای SWCNT-MN در آزمایش شماره ۱۰ اتفاق افتاده است که ۹۹/۹ درصد زایلین حذف شده است.

جدول ۷. حذف زایلین توسط نانوراکتورهای SWCNT-MN در شرایط مختلف

مرحله آزمایش	غلظت اولیه زایلین (mg/l)	فاکتورها		زمان تماس (min)	pH	غلظت ثانویه زایلین (mg/l)	راندمان حذف زایلین ()	ظرفیت جذب mg/g (qe)
		غلظت SWCNT- MN (mg/l)	غلظت زایلین					
۱	30 ± 1	۵۰۰	۸	۸	۸	$5/2 \pm 0/1$	۸۲/۸	۴۹/۷
۲	$30 \pm 1/4$	۲۰۰۰	۱۴	۱۴	۵	$2/1 \pm 0/2$	۹۲/۹	۱۳/۹
۳	$10 \pm 0/2$	۱۵۰۰	۱۴	۱۴	۸	$0/6 \pm 0/1$	۹۳/۵	۶/۲
۴	$70 \pm 1/2$	۵۰۰	۱۴	۱۴	۱۱	$11/9 \pm 0/2$	۸۳	۱۱۶/۲
۵	$10 \pm 0/3$	۱۰۰۰	۸	۸	۵	$2/4 \pm 0/1$	۷۵/۵	۷۵/۵
۶	$30 \pm 1/3$	۱۰۰۰	۲	۲	۱۱	$6 \pm 0/2$	۸۰	۲۴
۷	$100 \pm 1/7$	۱۰۰۰	۱۴	۱۴	۲	$10/1 \pm 0/7$	۸۹/۹	۸۹/۹
۸	$10 \pm 0/4$	۲۰۰۰	۲۰	۲۰	۱۱	$0/7 \pm 0/1$	۹۳/۴	۴/۷
۹	$30 \pm 0/5$	۱۵۰۰	۲	۲	۲	$6/4 \pm 0/2$	۷۸/۶	۱۵/۷
۱۰	$100 \pm 1/7$	۲۰۰۰	۲۰	۲۰	۸	$0/1 \pm 0/1$	۹۹/۹	۵۰
۱۱	$100 \pm 1/9$	۵۰۰	۲۰	۲۰	۵	$6/5 \pm 1/4$	۹۳/۵	۱۸۶/۹
۱۲	$100 \pm 1/6$	۱۵۰۰	۸	۸	۱۱	$12/6 \pm 0/4$	۸۷/۴	۵۸/۳
۱۳	$70 \pm 1/8$	۲۰۰۰	۸	۸	۲	$6/4 \pm 0/6$	۹۰/۸	۳۱/۸
۱۴	70 ± 1	۱۵۰۰	۲	۲	۵	$9/8 \pm 0/7$	۸۶	۴۰/۱
۱۵	$10 \pm 0/6$	۵۰۰	۲	۲	۲	$3/2 \pm 0/1$	۶۷/۹	۱۳/۶
۱۶	$70 \pm 1/6$	۱۰۰۰	۲۰	۲۰	۸	$4/3 \pm 0/2$	۹۳/۹	۶۵/۷

ایزوترم جذب زایلین توسط SWCNT-MN

نتایج محاسبه پارامترهای هر کدام از ایزوترم‌های انجام شده توسط برنامه ایزوفیت برای تعیین مناسب‌ترین ایزوترم برای جذب زایلین توسط SWCNT-MN در شرایط بهینه در جدول ۸ ارائه

شده است. بررسی ایزوترم جذب زایلین توسط نانوراکتورهای SWCNT-MN نشان می‌دهد که مناسب‌ترین ایزوترم جذب، ایزوترم GLF است. جدول ۹ پارامترهای ایزوترم GLF جذب زایلین توسط نانوراکتورهای SWCNT-MN را ارائه می‌دهد که از

برنامه ایزوفیت به دست آمده است را نشان می‌دهد.

جدول ۸. خلاصه‌ای از پارامترهای تشخیصی انتخاب شده برای جذب زایلین توسط SWCNT-MN

ایزوترم	رتبه‌بندی مدل چندگانه (AICc)	همبستگی بین باقیمانده و نرمال بودن (R_N^2)	اندازه‌گیری شرایط غیرخطی linssen (M^2)	ارزیابی خطی بودن
GLF	۱۸/۳	۰/۹۴۵	۴۲	غیرخطی
Linear	۲۰	۰/۸۹۰	$۴/۱ \times 10^{-10}$	خطی
Langmuir	۲۰	۰/۸۹۰	$۶/۲ \times 10^{-10}$	خطی
Toth	۲۰	۰/۸۹۰	$۶/۴ \times 10^{-10}$	خطی
Polanyi	۲۰/۸	۰/۹۳۸	$۱/۸ \times 10^{-14}$	خطی
Freundlich	۲۳/۲	۰/۸۹۰	۱۵	غیرخطی
L-P	۲۳/۲	۰/۸۹۰	۱/۳	غیرخطی
F-P	۲۷/۷	۰/۸۹۵	۹/۵	غیرخطی
BET	۶۳/۱	۰/۹۳۵	$۹/۴ \times 10^{-2}$	نامشخص
P-P	-	۰/۸۲۲	$۱/۹ \times 10^{-1}$	غیرخطی

جدول ۹. پارامترهای ایزوترم GLF جذب زایلین توسط نانوراکتورهای SWCNT-NM

پارامتر	مقدار	حداقل	حداکثر
Q_0	$۲/۸ \times 10^{-2}$	$-۸/۹ \times 10^{-2}$	$+۴/۱ \times 10^{-2}$
b	$۳/۱ \times 10^{-3}$	-۱×10^{-3}	$+۱/۳ \times 10^{-2}$
1/n	۱/۴	$+۶/۹ \times 10^{-1}$	+۲

ضریب همبستگی بین داده‌های اندازه‌گیری شده و داده‌های محاسبه شده (R_y^2) ۰/۹۹۰

مقایسه راندمان حذف زایلین توسط Fe_3O_4 ، SWCNT

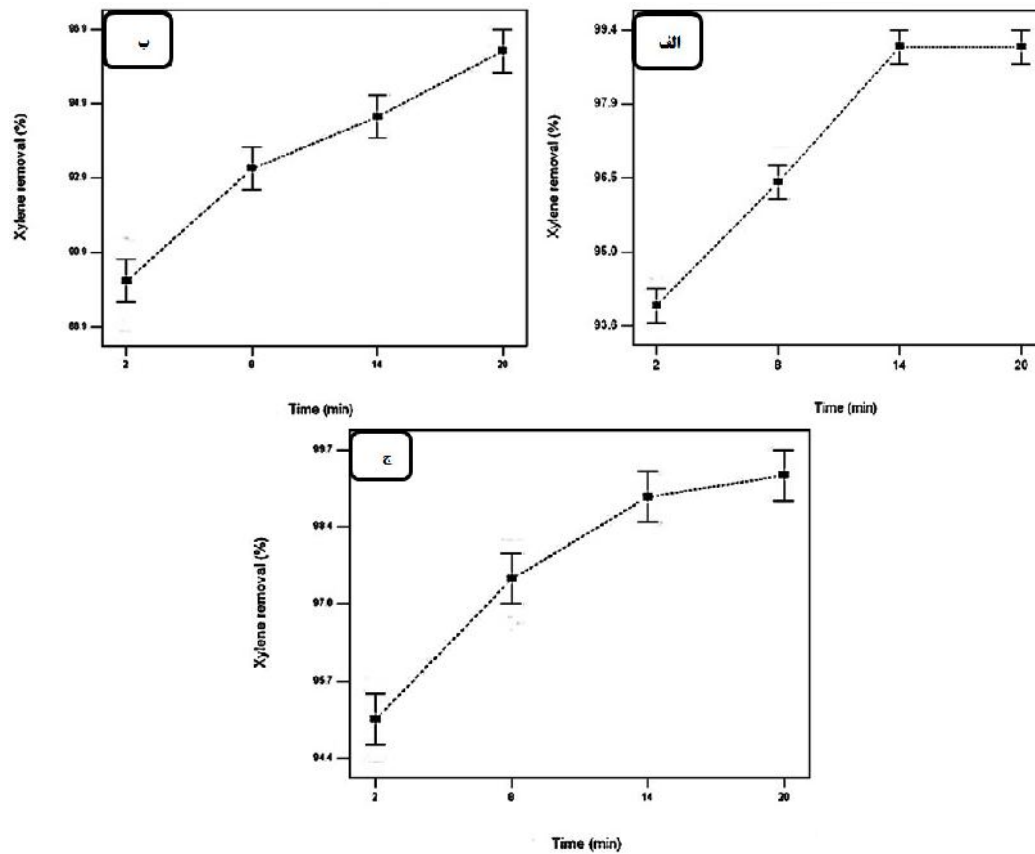
و نانوراکتورهای SWCNT-MN در زمان‌های مختلف

شکل ۳ راندمان حذف زایلین توسط نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 (الف) نانولوله‌های کربنی SWCNT (ب) و نانوراکتورهای SWCNT-MN (ج) را در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد. به توجه به شکل با افزایش زمان تماس میزان راندمان حذف زایلین توسط هر سه فرایند افزایش می‌یابد.

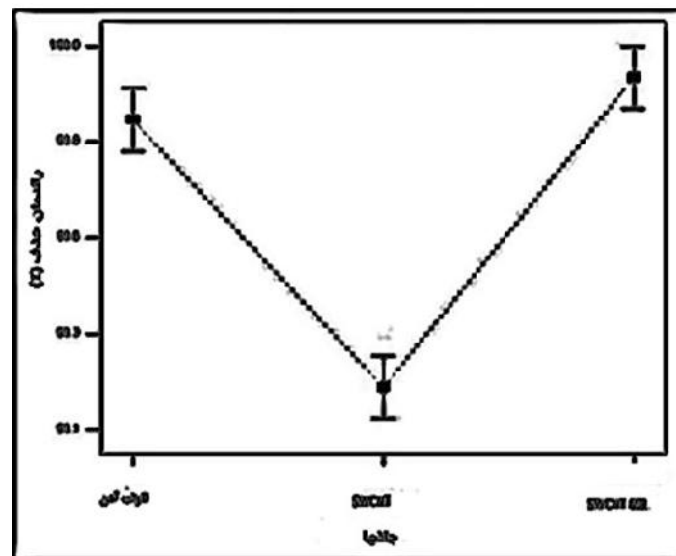
مقایسه راندمان حذف زایلین توسط Fe_3O_4 ، SWCNT

و نانوراکتورهای SWCNT-MN

شکل ۴، حذف زایلین توسط نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 ، نانولوله‌های کربنی SWCNT و نانوراکتورهای SWCNT-MN را با هم مقایسه می‌نماید. شکل نشان می‌دهد که راندمان حذف زایلین توسط نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 ، نانولوله‌های کربنی SWCNT و نانوراکتورهای SWCNT-MN به ترتیب ۹۹/۸، ۹۹/۲ و ۹۹/۹ درصد می‌باشد.



شکل ۳. مقایسه راندمان حذف زایلن توسط ستون مغناطیسی (الف)، نانولوله کربنی تک جداره (ب) و ستون نانوراکتورهای SWCNT-MN (ج) در زمان ماندنهای مختلف



شکل ۴. مقایسه راندمان حذف زایلن نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 ، نانولوله‌های کربنی SWCNT و نانوراکتورهای SWCNT-MN

بحث

مشخصات جاذب‌ها

با توجه به شکل ۲، تصویر TEM از نانوذرات مگنتیک مشخص می‌کند که اندازه این نانوذرات حدوداً ۵۰ میکرون است (شکل ۲ الف) و دارای اندازه‌های تقریباً یکنواختی می‌باشند. همچنین تصویر TEM گرفته شده از نانوذرات مگنتیک نشان می‌دهد که این ذرات کاملاً به صورت مجزا هستند و توده‌ای شدن در آنها اتفاق نیفتاده است. با توجه به شکل، نانولوله‌های کربنی دارای طول بلندی در حدی چند میکرومتر هستند ولی قطر داخلی آنها در حد نانومتر می‌باشد به طوری که قطر داخلی نانولوله‌های کربنی تک دیواره در حد ۱-۲ نانومتر و قطر داخلی نانولوله‌های کربنی چند دیواره در حد ۱۰-۳ نانومتر است (شکل ۲ ب). تصویر TEM نانوراکتورهای SWCNT-MN نشان می‌دهد که انتهای نانولوله‌های کربنی تک دیواره باز بوده و قسمت داخلی این لوله‌ها توسط نانوذرات Fe_3O_4 در هنگام تشکیل شدن پر شده است (شکل ۲ ج). در این شرایط $FeCl_2$ و $FeCl_3$ در حالت محلول در اثر خاصیت موئینگی همراه آب وارد حفرات نانولوله‌های کربنی می‌شوند (این حالت به علت پایین بودن کشش سطحی مولکول آب اتفاق می‌افتد که اجازه ترشدگی به قسمت‌های داخلی نانولوله‌ها را می‌دهد) و در آنجا نانوذرات مگنتیک را ایجاد می‌نمایند. البته اضافه کردن آمونیاک به محیط و افزایش pH محلول نیز عاملی برای باز شدن بیشتر نوک لوله‌های کربنی SWCNT و نفوذ بیشتر $FeCl_3$ و $FeCl_2$ به داخل نانولوله‌ها است. به طوری که در شرایط قلیایی نانوذرات مگنتیک در قسمت داخلی نانولوله‌ها تشکیل می‌گردند و در دمای $350^{\circ}C$ به صورت کریستاله در می‌آیند. در این حالت نانوذرات مگنتیک تشکیل شده بر روی سطح خارجی نانولوله‌های کربنی به راحتی با آب شسته می‌شوند و تنها نانوذرات مگنتیک داخل حفرات به صورت نانوراکتور باقی می‌مانند.

حذف زایلن تحت شرایط پهنه توسط جاذب‌ها

بیشترین حذف زایلن توسط نانوذرات مگنتیک در حالت غلظت اولیه 100 mg/L زایلن، دوز جاذب 2000 mg/L ، زمان تماس ۲۰ دقیقه و pH برابر ۸ اتفاق افتاد. در این حالت ۹۹/۸ درصد زایلن توسط نانوذرات مگنتیک حذف می‌شود و ظرفیت جذب زایلن در حد $49/9\text{ mg/g}$ است. در حالی که در غلظت اولیه 100 mg/L زایلن، غلظت نانوذرات مگنتیک 500 mg/L ، زمان تماس ۲۰ دقیقه و pH برابر ۵، ظرفیت جذب به $193/5\text{ mg/g}$ نیز می‌رسد. جدول اثرات فاکتورها نشان می‌دهد که هر چهار فاکتور غلظت اولیه، غلظت جاذب، زمان تماس و pH دارای اثرات قابل توجهی در حذف زایلن توسط نانوذرات مگنتیک هستند ولی بیشترین اثر را غلظت اولیه زایلن به خود اختصاص داده است. مطالعه هو^۱ و همکاران نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اولیه کروم، راندمان حذف آن توسط نانوذرات مگنتیت Fe_2O_3 کاهش پیدا می‌کند. این مسئله به این علت است که در یک دوز مشخص از نانوذرات سایت‌های جذب در دسترس ثابت و محدود است. بنابراین با افزایش غلظت اولیه آلاینده در محلول، غلظت آن در خروجی نیز افزایش می‌یابد و علت کاهش راندمان حذف توسط جاذب می‌گردد (۱۶). نتایج این مطالعه نشان می‌دهد نانوذرات Fe_2O_3 در همان یک دقیقه اول تماس حدود ۹۰ درصد کروم (VI) را از محلول‌های آبی حذف می‌کند ولی بیشترین جذب (در شرایط تعادلی) در مدت زمان ۱۴ دقیقه اتفاق می‌افتد (۱۶)، که با نتایج مطالعه مذکور همخوانی دارد. مقایسه راندمان حذف زایلن توسط ستون مگنتیک در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد که راندمان حذف در زمان‌های ۲، ۸ و ۱۴ دقیقه دارای اختلاف معنی‌داری است به طوری که $Prob>|t|$ کمتر از ۰/۰۵ است. در حالی که بین ۱۴ و ۲۰ دقیقه اختلاف معنی‌داری وجود ندارد ($Prob>|t|$ برابر ۱ می‌باشد). مقایسه راندمان

¹ Hu

حذف زایلین توسط ستون SWCNT در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد که راندمان حذف در زمان‌های ۲، ۸، ۱۴ و ۲۰ دقیقه دارای اختلاف معنی‌داری است به طوری که $Prob>|t|$ کمتر از ۰/۰۵ است. از طرفی مقایسه راندمان حذف زایلین توسط ستون نانوراکتورهای SWCNT-MN در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد که راندمان حذف در زمان‌های ۲، ۸، ۱۴ و ۲۰ دقیقه دارای اختلاف معنی‌داری است به طوری که $Prob>|t|$ کمتر از ۰/۰۵ است. جدول میزان اثرات فاکتورهای اصلی و برهمکنش‌های مهم به دست آمده توسط نرم افزار طراحی آزمایش

نشان می‌دهد که $Prob>F$ برای همه فاکتورهای اصلی و برهمکنش بین غلظت اولیه زایلین و غلظت نانوراکتورهای SWCNT-MN کمتر از ۰/۰۵ است. بنابراین اثر همه آنها مهم تشخیص داده می‌شود. در بین فاکتورهای اصلی زمان تماس دارای بیشترین اثر (۳۴٪) و pH دارای کمترین اثر (۲/۲٪) می‌باشد. ترتیب فاکتورهای اصلی و برهمکنش مهم بین آنها بر اساس میزان اثراتی که در حذف زایلین توسط نانوراکتورهای SWCNT-MN دارند به صورت زیر است:

pH > برهمکنش بین غلظت اولیه زایلین و نانوراکتورهای SWCNT-MN > غلظت اولیه زایلین > غلظت نانوراکتورهای SWCNT-MN > زمان تماس

در ابتدای عمل جذب، همه سایت‌های جذب نانولوله‌های کربنی در دسترس هستند بنابراین نیروی جذب برای انتقال جرم بیشتر است. بنابراین زایلین راحت‌تر به سایت‌های جذب می‌رسد و جذب می‌شود. ولی در اثر گذشت زمان تماس تعداد سایت‌های فعال کم می‌شود و عمل جذب تنها در اثر برخورد بین ذره‌ای ایجاد می‌شود که میزان جذب را کاهش می‌دهد. این مسئله می‌تواند به خوبی توجیه کند که عمل جذب در نانوذرات مگنتیک در ۱۴ دقیقه اول با میزان زیادی انجام می‌شود و در نانولوله‌های کربنی و نانوراکتورها تا مدت ۲۰ دقیقه عمل جذب ادامه دارد. لی^۱ و همکاران دریافتند که با افزایش زمان تماس، ظرفیت و راندمان جذب نانولوله‌های کربنی به سرعت افزایش پیدا می‌کند. ولی زمان تماس لازم برای رسیدن به شرایط تعادلی به غلظت اولیه بستگی دارد به طوری که هر چه غلظت اولیه بیشتر باشد زمان لازم برای رسیدن به شرایط تعادلی نیز افزایش می‌یابد. در این تحقیق که از نانولوله‌های کربنی برای حذف سرب از محلول‌های آبی استفاده شده است در

غلظت‌های اولیه ۱۰، ۲۰ و ۳۰ میلی گرم در لیتر سرب به ترتیب به مدت ۲۰، ۵۰ و ۶۰ دقیقه زمان تماس برای رسیدن به شرایط تعادلی نیاز است (۱۷). جذب سریع آلاینده‌ها از آب توسط سطوح خارجی جذب در نانوذرات مگنتیک و اهمیت انجام می‌شود که با فرایند جذب در خلل و فرج آنها متفاوت است. در مقایسه با جاذب‌های کربنی، سایت‌های جذب نانوذرات مگنتیک در سطوح خارجی قرار گرفته است که دسترسی آنها برای جذب آلاینده‌ها بسیار آسان و سریع است و باعث می‌شود که خیلی سریع به جذب تعادلی برسد (۱۶). pH محلول هم بر روی خواص شیمیایی محلول آبی و هم بر روی سایت‌های جذب در جاذب تاثیر می‌گذارد. در pHهای پایین یون H^+ با زایلین در جذب رقابت می‌کنند ولی در pHهای بالاتر از ۷ شارژ سطحی نانوذرات مگنتیک به علت جذب یون‌های OH^- بیشتر منفی می‌شود که این مسئله باعث جذب بیشتر زایلین با شارژ مثبت در اثر ایجاد نیروهای الکترواستاتیک می‌گردد (۱۸). در pHهای پایین یون‌های H^+ و H_3O^+ موجود در محلول با مس در اشغال سایت‌های جذب رقابت می‌کنند ولی در

^۱ Li

pH های بالا به علت حضور یون های OH^- دانسیته شارژ منفی در سطح نانوذرات مگنتیک افزایش می یابد (۱۶).

هر اتم کربن در یک نانولوله کربنی، یک مدار الکترونی دارد که عمود بر سطح نانو لوله کربنی است. بنابراین مولکول های آلی حاوی الکترون های می توانند باندهای - را با نانولوله کربنی تشکیل دهند. تاثیر گروه های عاملی مواد آلی روی واکنش نانولوله های کربنی به طور گسترده شناخته شده است. قدرت پیوندهای - - عمدتاً وابسته به گروه های عاملی متصل به حلقه بنزن مواد شیمیایی آلی می باشد. از آنجا که نانولوله های کربنی می توانند بعنوان دهنده و پذیرنده الکترون در نظر گرفته شوند بنابراین جذب پذیرنده الکترون روی نانولوله های کربنی انتظار می رود که در مقایسه با هیدروکربن های آروماتیک جایگزین نشده افزایش یابد. علاوه بر این، تمایل یک مولکول برای پذیرش یا اهداء الکترون قدرت پیوندهای - را تعیین می کند (۱۹). حداکثر حذف زایلن توسط جذب SWCNT نیز در غلظت اولیه 100 mg/L زایلن، غلظت جذب 2000 mg/L ، زمان تماس ۲۰ دقیقه و pH برابر ۵ اتفاق افتاد که به عنوان شرایط بهینه حذف زایلن توسط SWCNT در نظر گرفته شد. راندمان حذف زایلن توسط SWCNT در شرایط بهینه ۹۹/۲ درصد به دست آمد و ظرفیت جذب $49/6 \text{ mg/g}$ نیز حاصل شد. مطالعه انجام شده توسط کندی^۱ و همکاران نشان می دهد که با افزایش غلظت آلاینده (فنل)، راندمان حذف کربن فعال افزایش می یابد. غلظت اولیه اثر بسیار زیادی در نیروی جذب و انتقال جرم می گذارد. بنابراین بالاتر بودن غلظت زایلن باعث بهبود عمل جذب و افزایش راندمان جذب می شود. سرعت جذب در ۱۵ دقیقه اول بسیار زیاد است و بعد از آن کاهش می یابد و در نهایت در ۷۵ دقیقه به شرایط تعادل می رسد (۲۰). همچنین این مطالعه نشان

می دهد که با افزایش pH میزان جذب فنل بر روی کربن فعال کاهش می یابد. به طوری که وقتی pH بیشتر از ۷/۵ باشد، جذب فنل به سرعت کاهش می یابد که این مسئله بستگی به نقطه شارژ صفر (pH_{pzc}) دارد که برای کربن ۷/۱ بوده است. در pH کمتر از ۷/۱ سطح کربن دارای شارژ مثبت است به همین علت نیروهای الکترواستاتیک بین آلاینده و جاذب کاهش پیدا می کند. ولی در pH های بالاتر از ۷ کربن دارای شارژ منفی می شود که به علت وجود یون های هیدروکسید زیاد در محلول باز هم نیروی جذب کاهش پیدا می کند و میزان جذب را کاهش می دهد. این حالت به صورت بینابینی اتفاق می افتد (۲۰). تحقیقات انجام شده نشان می دهد که جذب ترکیبات BTEX بر روی نانولوله های کربنی به علت جذب - بین الکترون های موجود در سطح کربن و حلقه آروماتیک این ترکیبات است به طوری که نیروی الکترواستاتیک بین یون های متصل شده به حلقه آروماتیک و شارژ سطحی کربن باعث جذب ترکیبات BTEX بر روی سطح کربن می شود (۲۱).

بر اساس طراحی آزمایش در شرایط بهینه ایجاد شده ۹۹/۲ درصد زایلن توسط نانوراکتورهای SWCNT-MN حذف گردید. ظرفیت جذب نانوراکتورهای SWCNT-MN برای زایلن نیز 50 mg/g به دست آمد.

ایزوترم جذب زایلن توسط جاذب ها

ایزوترم های جذب چگونگی واکنش ماده جذب شونده توسط جاذب را توصیف می کنند به طوری که برای بهینه سازی استفاده از جاذب ها خیلی مهم هستند. ایزوترم های جذب ارتباط بین غلظت های تعادلی ماده جذب شونده در فاز جامد و غلظت آن در فاز مایع در یک دمای ثابت را نشان می دهند. بررسی ایزوترم های جذب زایلن توسط Fe_3O_4 نشان می دهد که جذب زایلن با ایزوترم GLF بیشتر متناسب است. ایزوترم GLF نشان می دهد که غلظت اولیه زایلن نقش بسیار مهمی در جذب آنها توسط نانوذرات

¹ Kennedy

مگنتیک داشته است. مطالعه ایزوترم‌های جذب زایلن توسط نرم‌افزار ایزوفیت نشان می‌دهد که جذب زایلن توسط نانوراکتورهای SWCNT-MN با ایزوترم GLF متناسب است.

ایزوترم لانگمیر عمدتاً برای توصیف سیستم‌های تک‌محلولی^۱ به طور وسیعی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این ایزوترم فرض می‌شود که نیروهای بین مولکولی با افزایش فاصله به سرعت کاهش پیدا می‌کنند و در نتیجه باعث می‌شوند که تنها لایه بیرونی ماده جاذب عمل جذب را انجام دهد. همچنین در ایزوترم لانگمیر فرض بر این است که سایت‌های همگن ویژه‌ای در جاذب وجود دارد و برهمکنش قابل توجهی بین گونه‌های مختلف مواد جذب شونده ایجاد نمی‌شود. ایزوترم فروندلیخ برای توصیف سیستم‌های ناهمگن مورد استفاده قرار می‌گیرد (۲۲). همچنین ایزوترم لانگمیر نشان‌دهنده جذب آلاینده‌ها به طور کامل بر روی سطوح همگن جاذب است، در حالی که ایزوترم فروندلیخ نشان‌دهنده جذب آلاینده‌ها در لایه‌های داخلی و سطوح ناهمگن جاذب می‌باشد (۲۳). با توجه به نتایج حاصل از این مطالعه، جذب زایلن از ایزوترم کلی فروندلیخ- لانگمیر تبعیت می‌کند. این مسئله نشان می‌دهد که زایلن هم توسط سطوح همگن خارجی و هم سایت‌های داخلی نانوذرات مغناطیسی، نانولوله‌های کربنی SWCNT و نانوراکتورهای SWCNT-MN جذب می‌شود. روابط محاسبه این ایزوترم‌ها نشان می‌دهد که غلظت اولیه زایلن و همچنین تمایل جذب آلاینده توسط جاذب مهمترین پارامترهای موثر در جذب این ترکیبات توسط SWCNT می‌باشد. مطالعات انجام شده توسط زیتنر^۲ و همکاران نشان می‌دهد که جذب ترکیبات BTEX توسط کربن فعال گرانولی از ایزوترم فروندلیخ پیروی می‌کند (۲۴). مطالعه انجام شده

توسط تانگ^۳ و همکاران نیز نشان می‌دهد که جذب P- نیتروفلن بر روی فیبرهای کربن فعال از ایزوترم فروندلیخ تبعیت می‌کند (۲۵).

نتیجه گیری

در مورد حذف زایلن، راندمان حذف ستون نانوراکتورهای SWCNT-MN با راندمان ستون نانومغناطیسی اختلاف معنی‌داری مشاهده نشد. ولی راندمان حذف زایلن توسط ستون نانوراکتورهای SWCNT-MN خیلی بیشتر از ستون SWCNT بود و اختلاف معنی‌داری بین راندمان ستون SWCNT با راندمان ستون نانوراکتورهای SWCNT-MN و ستون نانو مغناطیسی وجود دارد. همچنین مقایسه ظرفیت جذب جاذب‌های مورد استفاده در این مطالعه نشان می‌دهد که نانوراکتورهای SWCNT-MN دارای ظرفیت جذب بیشتری از نانوذرات مغناطیسی و نانولوله‌های کربنی SWCNT می‌باشند. نانوراکتورهای SWCNT-MN نسبت به نانوذرات مغناطیسی آهن و نانولوله‌های کربنی بصورت مجزا، ظرفیت جذب بیشتر دارند.

علاوه بر راندمان حذف، مزایای راکتور هیبریدی SWCNT-MN در این است که نانولوله‌های کربنی تک دیواره عامل نگهداری نانوذرات مغناطیسی هستند. بنابراین برای نگهداری نانوذرات مغناطیسی به ستون مگنت نیازی نیست. همچنین در شرایط استفاده از پودر نانوراکتورهای SWCNT-NM می‌توان از خاصیت مغناطیسی نانوذرات Fe_3O_4 برای جداسازی آنها توسط یک فیلد مغناطیسی استفاده نمود. در مجموع می‌توان از این راکتورها بخصوص راکتور هیبریدی SWCNT-MN برای حذف ترکیبات آلی مانند BTEX از محلول‌های آبی به نحو موثری استفاده نمود.

¹ Single- Solute Systems

² Zytner

³ Tang

تشکر و قدر دانی

پاس تصویب و حمایت طرح از این دانشگاه تشکر به
عمل می‌آید.

مقاله حاضر حاصل طرح تحقیقاتی مصوب معاونت
پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی اصفهان می باشد. به

References

- 1- Sudhakaran M, Trinh HQ, Karuppiiah J, Hossian MM, Mok YS. Plasma Catalytic Removal of p-Xylene from Air Stream Using $-Al_2O_3$ Supported Manganese Catalyst. Topics in Catalysis. 2017;60(12-14):944-54.
- 2- Fadaei S, Moghadam FN, Hashemi M, Pourzamani H. BTEX Removal from Aqueous Solution by Modified Multi-Walled Carbon Nanotubes With Ozone. Anuario do Instituto de Geociencias. 2017;40(1).
- 3- Khodaei K, Nassery HR, Asadi MM, Mohammadzadeh H, Mahmoodlu MG. BTEX biodegradation in contaminated groundwater using a novel strain (*Pseudomonas* sp. BTEX-30). International Biodeterioration & Biodegradation. 2017;116:234-42.
- 4- 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.
- 5- Farsouni Eydi E, Shariati A, Khosravi-Nikou MR. Separation of BTEX compounds (benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes) from aqueous solutions using adsorption process. Journal of Dispersion Science and Technology. 2018:1-11.
- 6- Bandura L, Kołody ska D, Franus W. Adsorption of BTX from aqueous solutions by Na-P1 zeolite obtained from fly ash. Process Safety and Environmental Protection. 2017;109:214-23.
- 7- Ren Y, Zhang M, Zhao D. Synthesis and properties of magnetic Cu(II) ion imprinted composite adsorbent for selective removal of copper. Desalination. 2008;228(1-3):135-49.
- 8- Chang C-F, Lin P-H, Höll W. Aluminum-type superparamagnetic adsorbents: Synthesis and application on fluoride removal. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2006;280(1-3):194-202.
- 9- 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.
- 10-Bhakta AK, Kumari S, Hussain S, Martis P, Mascarenhas RJ, Delhalle J, et al. Synthesis and characterization of maghemite nanocrystals decorated multi-wall carbon nanotubes for methylene blue dye removal. Journal of Materials Science. 2019;54(1):200-16.
- 11- Ghaedi M, Hassanzadeh A, Kokhdan SN. Multiwalled carbon nanotubes as adsorbents for the kinetic and equilibrium study of the removal of alizarin red S and morin. Journal of Chemical & Engineering Data. 2011;56(5):2511-20.
- 12-Hashemi M., Amin, M., Sadeghi, S., Mengelizadeh, M., Mohammadi, F. & Parastar, S. 2017. Coupling adsorption by NiO nanopowder with UV/H₂O₂ process for Cr (VI) removal. J Adv Environ Health Res, 5, 210-219.
- 13-Ai L, Zhang C, Liao F, Wang Y, Li M, Meng L, et al. Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: kinetic, isotherm and mechanism analysis. Journal of hazardous materials. 2011;198:282-90.
- 14-Pourzamani, H., Hashemi, M., Bina, B., Rashidi, A., Amin, M. M. & Parastar, S. 2017. Toluene Removal from Aqueous Solutions Using Single-Wall Carbon Nanotube and Magnetic Nanoparticle-Hybrid Adsorbent. Journal of Environmental Engineering, 144, 04017104.
- 15-Pourzamani, H., Parastar, S. & Hashemi, M. 2017. The elimination of xylene from aqueous solutions using single wall carbon nanotube and magnetic nanoparticle hybrid adsorbent. Process Safety and Environmental Protection, 109, 688-696.
- 16-Hu J, Chen G, Lo IMC. Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles. Water Research. 2005;39(18):4528-36.

- 17-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(1):224-31.
- 18-Ul-Islam M, Ullah MW, Khan S, Manan S, Khattak WA, Ahmad W, et al. Current advancements of magnetic nanoparticles in adsorption and degradation of organic pollutants. *Environmental Science and Pollution Research*. 2017;24(14):12713-22.
- 19-Pan B, Xing B. Adsorption mechanisms of organic chemicals on carbon nanotubes. *Environmental science & technology*. 2008;42(24):9005-13.
- 20- Kennedy LJ, Vijaya JJ, Kayalvizhi K, Sekaran G. Adsorption of phenol from aqueous solutions using mesoporous carbon prepared by two-stage process. *Chemical Engineering Journal*. 2007;132(1-3):279-87.
- 21-Zahedniya M, Tabatabaei ZG. Investigation of BTEX Removal from Aqueous Solution by Single Wall Carbon Nanotubes Coated with ZnO. *Journal of Water and Wastewater*. 2018;29(2).
- 22- Doulati Ardejani F, Badii K, Limaee NY, Shafaei SZ, Mirhabibi AR. Adsorption of Direct Red 80 dye from aqueous solution onto almond shells: Effect of pH, initial concentration and shell type. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;151(2-3):730-7.
- 23-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(1):224-31.
- 24-Zytner RG. Sorption of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes to various media. *Journal of Hazardous Materials*. 1994;38(1):113-26.
- 25-Tang D, Zheng Z, Lin K, Luan J, Zhang J. Adsorption of p-nitrophenol from aqueous solutions onto activated carbon fiber. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;143(1-2):49-56.