Vol. 10, No. 4, Winter 2020, Pages 427-444

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 o 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 Fe_3O_4 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 لولههای کربنی تک جداره و نانوراکتور هیبریدی در حذف زایلن از محلولهای آبی و ایزوترمهای جذب آن

مجیدهاشمی^{۲۰}، حمیدرضا پورزمانی^۲، فرشته خدری^۳، سعید فدایی^ا، نظام الدین منگلی زاده^{^۴، فاطمه نجفی^۵، حامد محمدی^۱، ایمان پارسه^۱، سعید پرستار^{۲،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 پز شکی کرمان، کرمان، ایران

- ۳. گروه علوم آزمایشگاهی، دانشکده پیراپزشکی، دانشگاه علوم پزشکی ایلام، ایلام، ایران
- ٤. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پز شکی لارستان، لارستان، ایران

۵. کارشناسی ا*ر*شد، مهندسی محیط زیست گرایش آب و فاضلاب، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه آزاد واحد بندرعباس، بند*ر*عباس، ایران

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

* نویسنده مسئول. تلفن: ٤٤٣٢٤٣٢٤٠٠ فکس: ٤٤٣٢٤٢١٩٧٩ ایمیل: saeed.parastar31@yahoo.com

چکیدہ

زمینه و هدف: زایلن به طور وسیعی به عنوان حلال در صنایع رنگ، چرم، ساخت حشره کشها و سایر صنایع مورد استفاده قرار می گیرد که می تواند باعث آلودگی منابع آب گردد. فر آیند جذب یکی از معمول ترین فر آیندها محسوب می شود که برای تصفیه محلولهای آبی آلوده به زایلن مورد استفاده قرار می گیرد. لـذا هـدف از ایـن مطالعـه بررسـی و مقایسـه *ر*اندمان حذف و ایزوترمهای جذب زایلن سه جـاذب نـانوذره مغناطیسی (نـانوذره آهـن)، نانولولـه کربنی تـک جـداره (SWCNT) و جاذب هیبریدی نانولوله کربنی تک جداره- نانوذره مغناطیسی (نـانوذره آهـن)، بانولولـه کربنی تـک جـداره

روش کار: متغیرهای مورد بررسی در این مطالعه شامل غلظت زایلن، دز جاذب، زمـان تمـاس و pH مـیباشـد. در ایـن 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 نرمافزار Design Expert از طریق روش Taghochi OA استفاده گردیـد. ایزوتـرم جذب زایلن توسط نرمافزار ISOFIT بررسی شد. اندازه گیری زایلن نیز با دستگاه GC/MS انجام گردید.

یافته ها: راندمان حذف زایلن توسط نانوذرات مغناطیسی (مگنتیـک) SWCNT ،Fe₃O₄ و نانوراکتورهـای SWCNT-MN و نانوراکتورهـای GLF به ترتیب ۹۹/۸، ۹۹/۲ و ۹۹/۹ درصد بود. بررسـی ایزوتـرم جـذب زایلـن ایـن سـه جـاذب نشـان داد کـه ایزوتـرم GLF مناسبترین ایزوترم جذب برای هر سه جاذب میباشد.

نتیجه گیری: راندمان حذف زایلـن توسـط نانوراکتورهـای SWCNT-MN بـا *ر*انـدمان سـتون نـانو مغناطیسـی اخـتلاف معنیداری نداشت ولی راندمان حذف زایلن توسط ستون نانوراکتورهای SWCNT-MN و ستون نانو مغناطیسـی اخـتلاف معنیدا*ر*ی با *ر*اندمان ستون SWCNT داشت. همچنین مقایسه ظرفیت جذب جاذبهای مورد استفاده نیز نشـان داد کـه نانوراکتورهای SWCNT-MN دا*ر*ای ظرفیت جذب بیشتری از نانوذرات مغناطیسی و SWCNT-MN میباشند.

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

دریافت: ۹۷/۷/۱۵ پذیرش: ۹۸/۷/۲۲

شیمیایی بالایی میباشند (٤). نانولولههای کربنی دارای

یک ساختار سوزن مانند هستند که در اثر قرار گرفتن

مولکولهای گرافیت به شکل لولههای تکی صفحه ای

ایجاد میشوند که در این حالت نانولولههای کربنی تک

دیوا*ر*ه^۳ را ایجاد مینمایند یا تعداد زیادی از لولههای

تکی با قطرهای مختلف در اطراف یک محور تشکیل

میشـوند کـه نانولولـههـایکربنـی چنـد دیـوا*ر*ه^٤ را

میسازند. نانولولههای کربنی بیش از سایر تر کیبات

کربنـی (ماننــد کـربن گرافیتـی دا*ر*ای خلـل و فــ*ر*ج)^۵

ظرفیت جذب دارند. این نانو مواد برای حـذف انـواع

آلایندههای آلی مانند دیاکسینها، ۱و۲- دی کلرو

بنزن، تریهالومتانها، رنگها، اسید فلوریک و مواد

آلی طبیعی، کریستالهای فنال، هیادرو کربنهای

پلیآروماتیک و حشره کشها از محلولهای آبی مورد

اســتفاده قــرار گرفتـهانــد (٤،٩). کیــو ٔ و همکــاران

پژوهشی در زمینه حذف رنگ از محلولهای آبی با

استفاده از نانولولههای کربنی پوشیدهشده با

نانوذرات آهـن مغناطیسـی انجـام دادنـد (۱۰).

نانولولههای کربنی چند دیواره برای حـذف ترکیبـات

آلی آلیزارین و مورین توسط قائدی و همکاران مورد

بررســی قــرار گرفــت (۱۱). ســو^۲ و همکــا*ر*ان از

نانولولـههـای کربنـی اکسـید شـده توسـط تر کیـب

NaOCl برای حذف ترکیبات BETX استفاده نمودند

(۱۲). هاشــمی و همکـاران نـانوذرات مغناطیســی

اکسیدنیکل *ر*ا برای حذف کـروم از محلـولهـای آبـی

نانولوله کربنی چنـد دیـواره مغناطیسـی بـرای حـذف

ترکیب متیلن بلو استفادہ نمودند کے نتے یج مطلوبی

بدست آمـد (۱۳). مقایسـهای کـه بـین نانولولـههـای

کربنی و سایر جاذب ها مانند کربن فعال توسط

مقدمه

تر کیبات آلی فرار مانند BTEX (بنزن، تولوئن، اتیـل بنزن و زایلن)، فنل، تر کیبات آروماتیکهالوژنه و غیره از مہمتـرین محصـولات نفتـی هسـتند کـه در صـنایع شیمیایی به طور زیادی برای تہیه حلالهای آلی مورد استفاده قرار می گیرند (۲،۱). با توجه به قابلیت انحلال نسبتاً بالای ترکیبات BTEX در آب، از این ترکیبات آلی آروماتیک به عنوان حلال در تولید *ر*نگها، تینرها، چسبها، جوهرها و بسیا*ر*ی از محصولات دا*ر*ویی استفاده می شوند (۲). به علت حلالیت بالا و سمیت و همچنین قابلیت حرکت ترکیبات BTEX در منابع آبی به عنوان یکی از خطرناکترین تر کیبات آلی شـناخته میشوند. زایلن به طـور وسـیعی بـه عنـوان حـلال در صنایع رنگ، کائوچو، چـرم، تایـپ و تکثیـر، سـاخت حشره کشها و صـنایع پوششـی مـورد اسـتفاده قـرار می گیرد که میتواند باعث آلودگی منابع آب گـردد (۱-۳). فرآیندهایی که تاکنون برای تصفیه آبهای آلوده به زایلن مورد استفاده قرار گرفتهاند شامل؛ تکنولوژی احیاءِ بیولوژیکی (۳) جذب توسط جاذبهای مختلـف (٤) اســتفاده از فراینــدهای غشـایی (۵) و اکسیداسیون هوای مرطوب (۶) می باشد که فرایند جذب یکی از معمـولتـرین ایـن فراینـدها محسـوب مىشود.

نانوذرات Fe₃O₄ دارای ماهیت فوق مغناطیسی هستند که این خاصیت باعـث مـیشـود جداسـازی آن تحـت شرایط مغناطیسی به *ر*احتی انجام شود (Υ). به منظـور حذف آلایندهها و ترکیبات خـاص از جریـان فاضـلاب، نانوذرات مغناطیسی میتواننـد اصـلاح شـوند. اصـلاح کردن این نانوذرات میتواننـ در اثر ترکیب شـدن یـا اصلاح شدن گروههای عملکردی یا ترکیبـات غیر آلـیِ ایجاد شده در جاذبهای مغناطیسی حاصل شود (۸). نانولولههای کربنی^۲ ماکرومولکولهای منحصر به فرد یک بعدی هستند که دارای مقاومـت گرمـایی و ثبـات

³ Single Wall Carbon Nano Tube (SWCNT)

⁸ Ai

Multi Wall Carbon Nano (MWCNT)

⁵ Porous Graphitic Carbon

⁶ Qu

⁷_sSu

¹ Banzene, Toluene, Ethyl Benzene, Xylene

² Corbon Nanotubes

محققین انجام شده، نشان می دهد که نانولولههای کربنی جاذبهای بهتری برای ترکیبات آلی در کارهای زیست محیطی هستند (٤). از طرفی خاصیت مغناطیسی که در جاذب هیبریدی (نانولوله کربنی تک دیواره- نانوذره مغناطیسی) وجود دارد، مانع آزادشدن نانولوله کربنی در محلول آبی می شود. هدف از این مطالعه بررسی و مقایسه راندمان حذف و ایزوترمهای جذب زایلن توسط سه جاذب شامل نانوذره مغناطیسی (نانوذره آهان)، نانولوله کربنی تک تک جداره و جاذب هیبریدی نانولوله کربنی تک

روش کار

مطالعه راندمان و ایزوترمهای نانولولـههـای کربنـی، نانوذرات مغناطیسی و SWCNT-MN در حاذف زایلن از محلولهای آبی به صورت مقطعی انجام شد. نمونههای مورد آزمایش به صورت سنتتیک تهیه گردید. جهت بررسی راندمان نانوذرات مغناطیسی، نانولولــههـای کربنــی و نانوراکتورهـای هیبریـدی SWCNT-MN در حذف زایلن از محلولهای آبی از ورودی و خروجــی سیســتم بــا جریــان پیوســته نمونهبرداری انجام شد. تعداد نمونههای مورد نیاز در ایـن مطـــالعه بـا اسـتـفـاده از نـــرم افـزار Design Expert برای هر مرحله به صورت جداگانه تعیین گردیـد. بـا توجـه بـه اینکـه سـه مرحلـه (Run) آزمایش مورد بررسی قرار گرفت (حذف زایلن توسط نانولولـههـای کربنـی، نـانوذرات مغناطیسـی و SWCNT-MN) و برای هر مرحله ۱۶ آزمایش توسط نرم افـزار تعیـین شـد، در نہایـت مجموعـاً ٤٨ آزمایش انجام گرفت.

تصویر ستون نانوذرات مغناطیسی، نانولولههای کربنی و نانوراکتورهای SWCNT-MN مـورد اسـتفاده در این طرح در شـکل ۱ نشـان داده شـده اسـت. سـتون

نانوذرات مغناطیسی از دو مگنت بسیار قـوی سـاخته شده است که دور یک لوله با قطر ۵cm را احاطه کردهاند. این مگنتها به تنهایی قادرند کـه در مرکـز این لوله یک میدان مغناطیسی با شدت ۲/۰ تسلا و بـه صورت همزمان با توجه به اینکه دو قطب همنام دا*ر*ند میدان مغناطیسی ۱۵/۰ تسلا *ر*ا بوجـود آورنـد. حجمی از داخل لوله که این مگنتها اطـراف آن قـرار گرفتهاند توسط کرک استیل ضد *ز*نگ^۲ پر گردیـد تـا نانوذرات بتوانند روی آنها کریستاله شوند. در این ستون جہت جریان رو به بالا بود. حجـم کـل سـتون مغناطیسی ٤٠٠mL است که ۳۰mL آن توسط SSW (کرک استیل ضد زنگ) اشغال شده و حجـم مفیـد آن ۳۲۰mL میباشد. دبی ورودی به این ستون با توجه به زمان تماس تنظیم گردید. دانسیته نانوذرات مغناطیسی ۵/۱۸g/cm3 است. ^۳PZC که نشاندهنـده pH است کـه بـار سـطحی در یـک محلـول بـه صـفر می رسد، برای نانوذرات مغناطیسی نزدیک ۲ است. بنابراین در شرایط اسیدی، سطح نانوذرات مغناطیسی دارای شارژ مثبت خواهد بود و در شرایط قلیایی شا*ر*ژ منفی می گیرد.

تہیے نانیے راکےتورہےای جےاذب ہیبریےدی (SWCNT-MN)

در تهیه نانوراکتورهای SWCNT-MN از روش زیـر 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 مده با وزن اولیه SWCNT نشان دهنده میزان آب جذب شده در هر گرم از SWCNT است که معادل ۱/Yml/g بدست آمد. با توجه به اینکه نانور اکتور ۲۰ درصد MN با پایه SWCNT باید ساخته می شد، بهازای هر ۱۸ گرم نانور اکتور ۲/۶ گرم نانوذرات مکنتیک وارد مناف ۱۵ گرم Tرم SWCNT شد. برای

¹ Single Wall Carbon Nanotubes-magnetic Nanoparticle (SWCNT-MN)

² Stainless Steel Wool (SSW)

³ Point of Zero Charge

ساخت ۱۸ گـرم نانوراکتورهـا ۳۰/۶ میلـیلیتـر آب مقطر برداشته شد، در دمای ۸۵ درجه سانتی گراد به مدت ۱۰ دقیقه به آن نیتـروژن تزریـق شـد. بـه آب مذکور در همان دمای $\Lambda\delta^{\circ} \mathbb{C}$ به میزان ۲/۶ گرم FeCl₂.4H₂O و ۱ گرم FeCl₃.6H₂O اضافه گردید و به مدت ۵ دقیقه بـه شـدت بهـم زده شـد. بعـد از ۵ دقیقه ۱۵ گرم SWCNT به آن اضافه و با یک همزن دستی مخلوط گردید. سپس ۱/۵ میلیلیتر آمونیاک ۲۵٪ به آن اضافه و همزده شد. محلول مذکور به مدت نیم ساعت زیـر هـود در دمـای محـیط قـرار گرفت تا یکنواخت شود. با یک جاذب از نمونه آبگیری انجام شد و سیس در آون در دمای ۱۰۵ درجه سانتیگراد به مدت ۲٤ ساعت خشک گردید. نمونه در کوره در مجاورت یک گاز خنثی (نیتروژن یا آرگون) در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد به گونهای کـه در فاصـله ۱/۵ سـاعت دمـای کـوره از دمای محیط به دمای ℃۳۵۰ برسد و یک ساعت هـم در دمیای $^{\circ}$ ۳۵۰ $^{\circ}$ در کیورہ بمانید. بعید از خاموش کـردن کـوره، نمونـه در کـوره خنـک شـد و مجدداً دما به شرایط دمای محیط رسید.



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

نمونههای مورد استفاده در این تحقیق در شرایط آزمایشگاهی ساخته شد. برای ساخت نمونهها ابتدا یک محلول استوک از زایلن با غلظت ۱۰۰mg/L تهیه گردیــد و از ایــن محلــول غلظــتهـای لازم بــرای استانداردها و محلولها تهیه شـد. بـا توجـه بـه اینکـه زایلن به سختی بدون حلال واسط در آب حل میشود، مقـدار لازم ایـن تر کیـب در یـک لیتـر آب بـه حجـم رسانده شد. برای حل کردن این تر کیبات در آب ابتدا ۶۰ دقیقه محلول مذکور در حمام اولتراسونیک قـرار کرفت و سپس به مـدت ۲٤ سـاعت د \prime دمـای ۲۵ $^{\circ}$ هـم زده شـد، مجـدداً بعـد از ۲٤ سـاعت ۳۰ دقیقـه اولتراسونیک انجام گرفت (۱۵٬۱٤). در این حالت محلول از حالت دو فاز بودن خارج شد و یک محلول همگن به دست آمـد کـه د*ر* داخـل بـالن ژوژه کـاملاً آببندشده نگهدا*ر*ی گردید. بـرای تهیـه نمونـههـا و رقیقسازی آنها از آب Milli Q Water استفاده شد و نمونهها به صو*ر*ت روزانه تهیه می گردید.

محلـول اسـتاندارد زایلـن بـه صـورت ۱۰، ۳۰، ۷۰ و ساخته شد (۱۵،۱٤). به محلول ساخته شده $1 \cdot \cdot mg/L$ در pHهای مختلف ۲ تـا ۱۱ بـه صـورت ۲، ۵، ۸ و ۱۱ غلظــت&ـای مختلــف نــانوذرات مغناطیســی آهــن در حد ۵۰۰، ۱۵۰۰ و ۲۰۰۰ میلی گرم (Fe_3O_4) در لیتر اضافه گردید و بعد از مدت زمان ۲ تا ۲۰ دقیقه تماس (به صورت ۲، ۸، ۱۶ و ۲۰ دقیقه) میـزان حذف زایلن سنجیده شد و شرایط بهینه حـذف زایلـن توسط نانوذرات مغناطیسی بر اساس رانـدمان حـذف مشخص گردیـد. در مرحلـه دوم نیـز شـرایط بهینـه حذف زایلن توسط پودر نانولولههای کربنی تک دیواره با شرایط ذکـر شـده در مرحلـه اول مشـخص شد. در مرحله سوم نیـز شـرایط بهینـه حـذف زایلـن توسط پودر نانوراکتورهای ساخته شده با نانولولههای کربنی و نیانوذرات مغناطیسی بیه صیورت نانوراکتورهای SWCNT-MN با شرایط ذکر شده در مرحله اول مشخص گردید.

برای انجام آزمایشات بسته از یک بطری شیشهای ۱۱۰ میلی لیتری استفاده گردیـد کـه بـه مقـدار لازم جاذب در هـر مرحلـه (۲٫۰/۵ ، ۱٬۵/۱ و ۲<u>g</u>/L) در آن ریخته شد و ۱۰۰mL از محلول زایلن ساخته شده به آن اضافه گردید. غلظت اولیه محلول (C_0) در حد مـورد نيـاز هـر مرحلـه آزمـايش ب١٠، ٣٠، ٧٠ و انتخاب شد. بطری شیشهای کاملاً آببندی $\mathrm{Normg}/\mathrm{L}$ شد و بر روی همزن (Orbital Shaker, Model OS 625) قرار گرفت و به مدت ۲، ۸، ۱٤ و ۲۰ دقیقه با ۲ρH ۲، ۵، ۸ و ۱۱ در دمای C°C و با شدت ۲٤۰ دور در دقیقه به هم زده شد. در کنار نمونهها یک نمونـه شاهد نیز قـرار گرفـت کـه بـه آن هیچگونـه جـاذبی اضافه نشد تا مطمئن شویم که کاهش غلظت زایلن در محلول تنها ناشی از جذب بر روی جاذب بوده است و در اثر جذب شـدن بـه شیشـه بطـری و یـا از طریق تبخیر غلظت آنہا کاهش پیدا نکردہ است. سپس به مدت ۲ دقیقه اجازه داده شـد تـا جـاذبهـا تـهنشـین شـده و بعـد از فیلتر کـردن مـایع رویـی بـا فیلترهای ٤٥/٠ میکرون، نمونهها برداشته شد. تنظیم $\cdot / \cdot \delta$ با اسید هید رو کلرید ریک $\circ / \cdot \delta$ و سود $\cdot / \cdot \delta$ مولار تنظیم گردید. مقدار زایلن جذب شده بـر روی نانولولـــههــای کربنــی، نــانوذرات مغناطیســی و نانوراکتورهای هیبریدی SWCNT-MN به صورت مقدار تعادلی (qe) بر حسبmg/g و بازدهی حذف این ترکیبات برحسب درصد به ترتیب با روابط (۱) و (۲) محاسبه گردید.

$$q_{e} = (C_{0} - C_{t}) \times \frac{V}{m} \qquad (1)$$
 رابطه (1)

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

که در این روابط: CD و Ct 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 (۱٤). در نهایت میازان زایلن

باقیمانده توسط دسـتگاه GC/MS انـدازه گیـری شـد (۱۵).

تجزيه و تحليل دادهها

تجزیه و تحلیل دادههای بدست آمده بر اساس طراحی آزمایش صورت گرفته توسط نـرمافـزار Design Expert و با استفاده از روش تاگوچی^۱ انجام گرفت. برای بررسی ایزوتـرم جـذب زایلـن بـر روی جـاذبهـای اسـتفاده شـده از نـرمافـزار ایزوفیـت (ISOFIT)^۲ استفاده شد. ایزوفیت برنامهای است که پا*ر*امترهـای ایزوتـرم *ر*ا بـرای یـک سـری دادههـای آزمایشـگاهی از طریـق حـداقلسـازی وزن مجمـوع مربعـات خطـا بـین دادههـای انـدازه گیـری شـده آزمایشگاهی و مقادیر محاسبه شده ایزوتـرم تطبیـق میدهد. برای بررسی ایزوتـرم جـذب، غلظـتهـای ۱۰۰mg/L از زایلن (با فواصل غلظتی ۱۰۰mg/L) ساخته شد و ایزوترم جذب مورد بررسی قرار گرفت. نرمافزار ایزوفیت، ۱۰ایزوترم: بیایتی^۳، فروندلیخ^٤، فروندلیخ با تقسیمبندی خطی⁶، لانگمـویر – فرونـدلیخ تعمـيم يافتـه⁶، لانگمـوير^۷، لانگمـوير بـا تقسـيم بنـدى خطـی[^]، خطـی^۹، پـولانی^{۱۰}، پـولانی بـا تقسـیم بنـدی خطی^{۱۱} و تات^{۱۲} را مورد بر *ر*سی قرار داد.

یافته ها

تصویر TEM نـانوذرات مغناطیسـی، نانولولـههـای تکـجـداره، نـانوراکتور هیبریـدی و جـاذب هیبریـدی SWCNT-MN را پس از جذب زایلن نشان میدهـد، که در شکل ۲ ارائه شده است.

- ³ Brunauer-Emmett-Teller (BET)
- ⁴ Freundlich
- ⁵ Freundlich with Linear Partitioning (F-P)
- ⁶ Generalized Langmuir-Freundlich (GLF)
- ⁷ Langmuir
- ⁸ Langmuir with Linear Partitioning (L-P)
- ⁹ Linear
- ¹⁰ Polanyi
- ¹¹ Polaryi with Linear Partitioning (P-P)
- ¹² Toth

¹ Taghochi OA

² Isotherm Fitting Tool, Version 2, Inc, USA



شکل ۲. تصویر TEM مربوط به نانوذرات مغناطیسی 4Fe₃O (الف)، SWCNT-MN (ب)، نانوراکتورهای SWCNT-MN (ج) و نانوراکتورهای SWCNT-MN (ج) مربوط به نانوذرات مغناطیسی 4O

شرایط بہینہ حذف زایلن توسط Fe₃O₄

جدول ۱ نتایج بدست آمده بر اساس طراحی آزمایش برای حذف زایلن توسط نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄ 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.

Fe_3O_4 ایزوترم جذب زایلن توسط

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 Fe₃O₄ نشان میدهد که مناسبترین ایزوترم، ایزوترم ایزوترم GLF است. جدول ۳

پارامترهای ایزوترم GLF جـذب زایلــن توسـط نانوذرات مغناطیسی را نشان مـیدهـد کـه از برنامـه ایزوفیت به دست آمده است.

شرايط بهينه حذف زايلن توسط SWCNT

برای تعیین شرایط بهینه حذف زایلن توسط نانولولههای کربنی SWCNT نیز از روش طراحی آزمایش استفاده گردید. جدول ٤ نتایج بدست آمده بر اساس طراحی آزمایش برای حذف زایلن توسط نانولولههای کربنی SWCNT را نشان میدهد. جدول ٤ 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.

			• •				
		14 1.1.			فاكتورها		
ظرفیت جذب mg/g (qe)	زایدمان حدف زایلن ()	علطت نانویه زایلن (mg/L)	рН	زمان تماس (min)	غلظت نانوذرات مغناطیسی (mg/L)	غلظت اوليه زايلن (mg/L)	مراحل آزمایش
٤٧/٣	γλ/λ	۶/۳±٠/۳	٨	٨	٥٠٠	٣·±·/٩	١
۱٤/٨	٩λ/Υ	۰/٤±٠/١	۵	١٤	۲۰۰۰	Ψ·±1/Ψ	۲
۶/۳	٩٤	۰/۶±۰/۱	٨	١٤	10	۱ . ± . /۳	٣
١٣-/٨	٩٣/٤	۰/۶±۰/۱	11	١٤	۵۰۰	Y٠±١	٤
۲۲/۹	۲۲/۹	٤/۶±٠/١	۵	٨	۱۰۰۰	۱۰±۰/۳	۵
44/9	76/2	۲/Y±٠/۲	11	۲	۱۰۰۰	۳ . ±./۹	4
٩٤/۶	٩٤/۶	۵/٤±٠/۳	۲	١٤	۱۰۰۰	۵/۱۰۰±۱	γ
٤/٢	٩٤/٥	۰ <i>/۶</i> ±۰/۱	11	۲.	۲۰۰۰	۱.±./۲	٨
18/1	٨ - /٣	$\delta/9\pm \cdot/\lambda$	۲	۲	10	۳ . ±۱/٤	٩
٤٩/٩	٩٩/٨	・/Y±・/ \	٨	۲.	۲۰۰۰	۵/۱۰۰±۱	١٠
۱۹۳/۵	٩۶/٢	۳/۳±٠/۶	۵	۲.	۵	۱··±۱/۲	11
60	۹۲/۵	۲/۵±۰/٤	11	٨	10)··±)/A	١٢
٣٣/٢	٩٥	Ψ/δ±Υ/Ι	۲	٨	۲۰۰۰	Υ·±١/λ	۱۳
٤٢	٨٩/٩	Y/\±·/A	۵	۲	۱۵۰۰	Υ·±١/۶	١٤
۱۲/٤	۶۲/۱	۳/ ۸ ±٠/۱	۲	۲	۵	۱·±·/۵	١٥
۶ ٨/۹	۹۸/۵)/)±·/)	٨	۲.	۱۰۰۰	Υ·±۲/٣	18

جدول ۱. حذف زایلن توسط نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄ در شرایط مختلف

جدول ۲. خلاصهای از پارامترهای تشخیصی انتخاب شده برای جذب زایلن توسط Fe₃O₄

ا <i>ر ز</i> یابی خطی بودن	اندازه گیری شرایط غیرخطی linssen (M ²)	همبستگی بین باقیمانده و نرمال بودن $(R^z_{f N})$	<i>ر</i> تبهبندی مدل چند گانه (AICc)	ايزوترم
غيرخطى	89	٠/٩٤٨	δ/λ	GLF
خطی	۲/٩×۱٠ ^{-۹}	۰/٨٤١	۲/۲	Linear
خطی	۲/۶×۱۰ ^{-۹}	٠/٨٤١	۲/۲	Langmuir
غيرخطى	۱۸	- /እ٣٣	۱ • /۹	Freundlich
غيرخطى	۲۳	- /۸۵۹	۱γ/٨	P-P
غيرخطى	٤×١٠ ^٥	٠/٨٤١	١٤/Υ	L-P
غيرخطى	۳/٩×۱۰ ^۱	۰/٨٤١	١٤/γ	F-P
خطی	۱/٣×۱۰ ^{-۱٤}	٠/٨٩١	۲۳/٤	Polanyi
غيرخطى	۲۲	٠/٩٣٤	۲٤/٨	Toth
غيرخطى	٨/۶×١٠ ^٤	٠/٩٤٠	Υ٣/λ	BET

جدول ۳. پارامترهای ایزوترم GLF جذب زایلن توسط نانوذرات مغناطیسی

حداكثر	حداقل	مقدار	پارامتر
+9/۶×1. ^۲	_٤/۶×١.۲	۲/۵×۱۰۲	Q ₀
+1/E×1 ⁻⁴	_γ/λ×1· [_]	٣/١×١٠-٣	В
+) /Υ	_&/4×1·-1	١/٢	1/n
		(0.0.1)	ضریب همبستگی بین دادههای اندازه گیری شده و
		•/٩٩٢	$(R_{\mathbf{y}}^2)$ دادەھاى محاسبە شدە

	داندمان حذف	11:			فاکتو <i>ر</i> ها		مراجل
طرقیت جدب mg/g (qe)	mg/g (qe) (ایلن (mg/L)	علطت ثانویه رایکن (mg/L)	pН	زمان تماس (min)	غلظت SWCNT (mg/L)	غلظت اوليه زايلن (mg/L)	ترمایش آزمایش
٤٨/٣	γ-١γ	$\delta/\lambda \pm \cdot/\gamma$	٨	٨	٥	۳۰±۰/۹	١
۱٤/۶	٩٢	۰/۹±۰/۲	۵	١٤	۲۰۰۰	۳ . ±۱/۳	۲
۶/۲	۹۳/۵	・/۶±・/ \	٨	١٤	10	۱ . ± . /۳	٣
144/4	λγ/٤	λ/٩±٠/٤	۱۱	١٤	۵	Y٠±١	٤
۲۵/۲	Y9/L	$1/\Delta \pm \cdot / 1$	۵	٨	۱۰۰۰	۱ . ± . /۳	۵
41/4	٩ - /γ	$\gamma/\lambda \pm \cdot/\gamma$	11	۲	۱۰۰۰	٣·±·/٩	۶
٩٤/۶	٩٤/۶	$\delta/\epsilon \pm 1/\delta$	۲	١٤	۱۰۰۰	۱··±۱/۵	γ
٤/٩	٩γ/٤	۰/٣±٠/١	۱۱	۲.	۲	۱ · ± · /۲	٨
۱۶/۹	አ ٤/۶	٤/۶±•/۲	۲	۲	10	۳ . ±۱/٤	٩
٤٩/۶	٩٩/٢	۰/۸±۰/۱	٨	۲.	۲	۱··±۱/۵	۱.
۱۹۵/۵	٩γ/γ	۲/۳±•/۹	۵	۲.	٥	ι··±ι/Υ	11
۶۱/۲	٩١/٩	$\lambda/1\pm \cdot/\gamma$	۱۱	٨	10)··±)/A	١٢
۳۳/۹	٩۶/γ	۲/۳±•/۱	۲	٨	۲	Υ •±١/λ	۱۳
٤٢/٣	٩٠/۶	۶/۶±•/٤	۵	۲	10	۲·±۱/۶	١٤
۱۵/۱	γρ/ρ	۲/٤±٠/١	۲	۲	۵	۱·±·/۵	۱٥
۶۵/۲	१٣/٩	٤/٣±٠/٢	٨	۲۰	1	۲ . ±۲/۳	18

جدول ٤. حذف زایلن توسط نانولولههای کربنی SWCNT در شرایط مختلف

ایزوترم جذب زایلن توسط SWCNT

نتایج محاسبه پارامترهای هـر کـدام از ایزوتـرمهـای انجـام شـده توسـط برنامـه ایزوفیـت بـرای تعیـین مناسـبتـرین ایزوتـرم بـرای جـذب زایلـن توسـط SWCNT در شرایط بهینـه در جـدول ۵ ارائـه شـده است.

بررسی ایزوت رم جذب زایلن توسط نانولولههای کربنی SWCNT نشان میدهد که مناسبترین ایزوت رم جذب، ایزوت رم GLF است. جدول ۶ پارامترهای ایزوت رم GLF جذب زایلن 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 زایلن توسط SWCNT

ا <i>ر</i> زیابی خطی بودن	اندازه گیری شرایط غیرخطی linssen (M ²)	همبستگی بین باقیمانده و نرمال بودن (R <mark>2</mark>)	<i>ر</i> تبهبندی مدل چندگانه (AICc)	ايزوترم
غيرخطى	۱۲۰	۰/۹۵۶	λ/Υ	GLF
خطی	۳/٩×۱۰ ^{-۹}	۰/٩٤٨	18/4	Linear
خطی	۵×۱۰ ^{-۹}	۰/۹٤٨	۱۶/۲	Langmuir
خطی	۲/۵×۱۰ ^{-۹}	-/971	18/2	L-P
خطی	۲/۳×۱۰ ^{-۹}	•/918	۱۶/۲	F-P
غيرخطى	۲.	۰/٩٤ <i>۶</i>	۲ - ۲	Freundlich
خطی	1/X×1· ⁻¹⁰	۰/۹۳۸	۲۱/۸	Polanyi
غيرخطى	٨/٩	٠/٩٤ ٢	۲۷/۳	P-P
غيرخطى	١٢	-/912	δ1/λ	Toth
نامشخص	۹/٤×۱۰-۲	۰/۹۳۰	FT/F	BET

حداكثر	حداقل	مقدار	پارامتر
+٤/٣×١٠ ^٢	_Y/Y×1 • '	//×/·	Q_0
+1/4×1· ⁻⁴	-7/Y×1 • -*	∆×۱۰-۳	В
+) /λ	+)	١/٤	1/n
		1000	ضریب همبستگی بین دادههای اندازه گیری شده و
		•/٩٩۶	$(R_{ m y}^2)$ دادههای محاسبه شده

جدول ۶. پارامترهای ایزوترم GLF جذب زایلن توسط نانولولههای SWCNT

ی MN را نشـان مـیدهـد. نتـایج نشـان مـیدهـد کـه بیشــترین حــذف زایلــن توســط نانوراکتورهــای ^ط SWCNT-MN در آزمایش شـماره ۱۰ اتفـاق افتـاده است که ۹۹/۹ درصد زایلن حذف شده است.

شرایط بہینــه حــذف زایلــن توسـط نانوراکتورهـای SWCNT-MN

بـرای تعیـین شـرایط بهینـه حـذف زایلـن توسـط نانوراکتورهای SWCNT-MN نیـز از روش طراحـی آزمایش استفاده گردید. جدول ۲ نتایج بدست آمـده برای حذف زایلـن توسـط نانوراکتورهـای -SWCNT

شرابط مختلف	SWCNT-MN در	سط نانور اکتور های	حذف زايلن. تور	حدول ۷. د

فارفيه وذر	داندمان حذف	خاخانه ثلاثه دارا			فاكتورها		مر احل
طرفیت جدب mg/g (ge)	زابلن. (_)	علطت کلویه رایین (mg/l)	nН	زمان تماس	غلظت -SWCNT	غلظت اوليه زايلن	آذمانش
mg/g (qe)		(IIIg/I)	pm	(min)	(mg/l) MN	(mg/l)	
٤٩/٢	۲ γ/χ	۵/۲±۰/۱	٨	٨	۵۰۰	۳·±۱	١
۱۳/۹	१४/९	۲/۱±-/۲	۵	١٤	۲۰۰۰	۳ . ±۱/٤	۲
۶/۲	۹۳/۵	•/۶±•/١	٨	١٤	10	۱.±./۲	٣
118/2	٨٣	۱۱/۹±•/۲	11	١٤	٥	Υ·±١/Υ	٤
γδ/δ	γδ/δ	۲/٤±٠/١	۵	٨	۱۰۰۰	۱·±·/٣	۵
٢٤	٨.	۶±•/۲	11	۲	۱۰۰۰	Ψ·±1/Ψ	4
٨٩/٩	٨٩/٩	ι·/ι±·/γ	۲	١٤	۱۰۰۰	$1 \cdot \cdot \pm 1/Y$	γ
٤/٢	٩٣/٤	•/Y±•/۱	11	۲۰	۲۰۰۰	۱·±·/٤	٨
1δ/Υ	γλ/۶	۶/٤±•/۲	۲	۲	۱۵۰۰	۳·±·/۵	٩
۵.	٩٩/٩	·/\±·/\	٨	۲۰	۲۰۰۰	۱··±۱/۲	۱۰
۱ <i>٨۶</i> /۹	۹۳/۵	۶/δ±١/٤	۵	۲۰	۵۰۰	۱±۱/۹	11
۵۸/۳	λγ/ε	۱۲/۶±۰/٤	11	٨	10	۱・・±۱/۶	۱۲
۳۱/۸	۹./٨	9/E±•/9	۲	٨	۲۰۰۰	Υ ∙± \ /λ	۱۳
٤٠/١	٨۶	٩/ $\lambda \pm \cdot / \gamma$	۵	۲	۱۵۰۰	Y٠±١	١٤
۱۳/۶	۶۲/۹	۳/۲±۰/۱	۲	۲	۵	۱·±·/۶	۱۵
<u></u>	۹۳/۹	٤/٣±٠/٢	٨	۲۰	۱	γ •± \ /۶	18

ایزوترم جذب زایلن توسط SWCNT-MN

نتایج محاسبه پارامترهای هـر کـدام از ایزوتـرمهـای انجـام شـده توسـط برنامـه ایزوفیـت بـرای تعیـین مناسـبتـرین ایزوتـرم بـرای جـذب زایلــن توسـط SWCNT-MN در شـرایط بهینـه در جـدول ۸ ارائـه

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

برنامـه ایزوفیـت بـه دسـت آمـده اسـت را نشـان

هد.	مىد
-----	-----

ا <i>ر</i> زیابی خطی بودن	اندازهگیری شرایط غیرخطی linssen (M ²)	همبستگی بین باقیمانده و نرمال بودن ($(R_{ m N}^2)$	<i>ر</i> تبهبندی مدل چندگانه (AICc)	ايزوترم
غيرخطى	٢٤	۰/٩٤۵	۱۸/۳	GLF
خطی	٤/١×١٠ ^{-١} ·	٠/٨٩٠	۲.	Linear
خطی	۶/۲×۱۰ ^{-۱}	٠/٨٩٠	۲.	Langmuir
خطی	۶/٤×۱۰ ^{-۱}	٠/٨٩٠	۲.	Toth
خطی	۱/۸×۱۰ ^{-۱٤}	۰/۹۳۸	۲ - /۸	Polanyi
غيرخطى	۱۵	٠/٨٩٠	۲ ٣/۲	Freundlich
غيرخطى	١/٣	٠/٨٩٠	۲ ٣/۲	L-P
غيرخطى	٩/٥	۰/۸۹۵	Υ Υ/Υ	F-P
نامشخص	۹/٤×۱۰ ^{-۲}	۰/۹۳۵	۶۳/۱	BET
غيرخطى	1/9×1·-1	- /874	-	P-P

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

حداكثر	حداقل	مقدار	پا <i>ر</i> امتر
+{/}×}·*	-X/9×1· ⁷	۲/۸×۱۰ ^۴	Q ₀
+) / ٣×) • - ⁻	_1×1· ^{-۲}	٣/ <i>١</i> × <i>١</i> • ^{-٣}	b
+۲	+&/4×1·-1	١/٤	1/n
		/0.0	ضریب همبستگی بین دادههای اندازهگیری شده
		•/11•	(R_y^2) و دادههای محاسبه شده

مقایسه راندمان حذف زایلن توسط Fe₃O₄ مختلف و نانوراکتورهای SWCNT-MN در زمانهای مختلف شـکل ۳ رانـدمان حـذف زایلـن توسـط نـانوذرات مغناطیسـی Fe₃O₄ (الـف) نانولولـههای کربنـی مغناطیسـی Fe₃O₄ (الـف) نانولولـههای کربنـی SWCNT (ب) و نانوراکتورهای SWCNT-MN (ج) را در زمانهای مختلف نشان میدهـد. به توجه به شکل با افزایش زمان تماس میزان راندمان حذف زایل توسط هر سه فرایند افزایش می یابد.

مقایسه راندمان حذف زایلن توسط Fe₃O₄، SWCNT و نانوراکتورهای SWCNT-MN

شـكل ٤، حـذف زايلـن توسـط نـانوذرات مغناطيسـی Fe₃O₄، نانولولــــههــای كربنـــی SWCNT و نانوراكتورهـای SWCNT-MN را بـا هـم مقایسـه مینماید. شكل نشان می دهد كه راندمان حذف زایلن مینماید. شكل نشان می دهد كه راندمان حذف زایلن مینماید. شكل نشان می دهد كه باندمان حدف زایلن عوسـط نـانوذرات مغناطیسـی Fe₃O₄، نانولولـههـای کربنـی SWCNT-MN و ۹۹/۹ درصد می باشد.



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



شکل ٤. مقایسه راندمان حذف زایلن نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄، نانولولههای کربنی SWCNT و نانوراکتورهای SWCNT-MN

مجید هاشمی و همکا*ر*ان ٤٣٩

بحث

مشخصات جاذبها

با توجه به شکل ۲، تصویر TEM از نانوذرات مگنتیک مشخص می کند که اندازه این نانوذرات حدوداً ۵۰ میکرون است (شکل ۲ الف) و دا*ر*ای اندازههای تقریبـاً یکنواختی میباشند. همچنین تصویر TEM گرفته شده از نانوذرات مگنتیک نشان میدهد که این ذرات کـاملاً به صورت مجزا هستند و تودهای شدن در آنها اتفاق نیفتادہ است. با توجہ بے شکل، نانولولے ہےای کربنے دا*ر*ای طول بلندی در حـدی چنـد میکرومتـر هسـتند ولی قطر داخلی آنہا در حـد نـانومتر مـیباشـد بـه طوری که قطر داخلی نانولولههای کربنی تک دیـواره در حد ۲-۱ نانومتر و قطر داخلی نانولولههای کربنی چند دیوا*ر*ه در حد ۱۰–۳ نانومتر اسـت (شـکل ۲ ب). تصوير TEM نانوراكتورهای SWCNT-MN نشان میدهد که انتهای نانولولههای کربنی تک دیـواره بـاز بوده و قسمت داخلی ایـن لولـههـا توسـط نـانوذرات ۲ در هنگام تشکیل شدن پر شده اسـت (شـکل ${
m Fe_3O_4}$ ج). در این شرایط FeCl₃ و FeCl₂ در حالت محلول در اثـر خاصـیت مـوئینگی همـراه آب وارد حفـرات 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. البتـه اضـافه کـردن آمونیـاک بـه محـیط و افزایش pH محلول نیز عاملی بـرای بازشـدن بیشـتر نوک لولههای کربنی SWCNT و نفوذ بیشـتر FeCl₃ و $FeCl_2$ به داخل نانولولهها است. به طوری که در شرایط قلیایی نانوذرات مگنتیک در قسمت داخلی نانولولـههـا تشـکیل مـی گردنـد و در دمـای $^{\circ}C$ بـهصـورت کریسـتاله در مـیآینـد. در ایـن حالـت نانوذرات مگنتیک تشکیل شده بر روی سطح خارجی نانولولههای کربنی به *ر*احتی با آب شسته میشوند و تنها نانوذرات مگنتیک داخل حفرات به صورت نانوراکتور باقی میمانند.

حذف زايلن تحت شرايط بهينه توسط جاذبها بیشترین حـذف زایلـن توسـط نـانوذرات مگنتیـک در حالـت غلظـت اوليـه ۱۰۰mg/L زايلـن، دوز جـاذب λ برابـر pH برابـر ۲۰ دقیقـه و pH برابـر Λ اتفاق افتاد. در این حالـت ۹۹/۸ درصـد زایلـن توسـط نانوذرات مگنتیک حـذف مـیشـود و ظرفیـت جـذب زایلن در حد ٤٩/٩mg/g است. در حالی که در غلظت اولیـه ۲۰۰mg/L زایلـن، غلظـت نـانوذرات مگنتیـک ، راب ای مان تماpH براب pH براب $\delta \cdot mg/L$ ظرفیت جذب به ۱۹۳/۵mg/g نیز مـی *ر*سـد. جـدول اثرات فاکتورها نشان میدهـد کـه هـر چهـار فـاکتور 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 زایلین به خود اختصاص داده است. مطالعـه هـو^۱ و همکـا*ر*ان نشان میدهـد کـه بـا افـزایش غلظـت اولیـه کـروم، Fe_2O_3 راندمان حذف آن توسط نانوذرات مگنتیت (کاهش پیدا می کند. این مسئله به این علـت اسـت کـه در یک دوز مشخص از نانوذرات سایتهای جـذب در دسترس ثابت و محدود است. بنابراین با افزایش غلظــت اوليــه آلاينــده در محلــول، غلظــت آن در خروجی نیز افزایش مییابد و علـت کـاهش *ر*انـدمان حذف توسط جاذب می گردد (۱۶). نتایج ایـن مطالعـه نشان میدهد نانوذرات Fe₂O₃ در همان یک دقیقه اول تمـاس حــدود ۹۰ درصــد کــروم (VI) را از محلولهای آبی حذف می کند ولی بیشترین جذب (در شرایط تعادلی) در مدت زمان ۱٤ دقیقه اتفاق میافتد (۱۶)، کـه بـا نتـایج مطالعـه مـذکور همخـوانی دارد. مقایسه راندمان حذف زایلن توسط ستون مگنتیـک در زمانهای مختلف نشان میدهد که *ر*اندمان حذف در زمانهای ۲، ۸ و ۱٤ دقیقـه دارای اخـتلاف معنـیداری است به طوری که $|\mathbf{t}| < Prob$ کمتر از $\cdot \cdot \cdot$ است. در حالی که بین ۱٤ و ۲۰ دقیقه اختلاف معنی دا*ر*ی وجود ندارد (Prob>|t| برابر ۱ میباشد). مقایسه راندمان

حذف زایلن توسط ستون SWCNT در زمانهای مختلف نشان میدهد که راندمان حذف در زمانهای ۲، ۸، ۱۶ و ۲۰ دقیقه دارای اختلاف معنیداری است به طوری که **|t|**<Prob کمتر از ۲۰/۵ است. از طرفی مقایسه راندمان حذف زایلین توسط ستون نانوراکتورهای SWCNT-MN در زمانهای مختلف نشان میدهد که راندمان حذف در زمانهای مختلف نشان میدهد که راندمان حذف در زمانهای مختلف و ۲۰ دقیقه دارای اختلاف معنیداری است به اوری که **|t|**<Prob کمتر از ۲۰/۵ است. مهم به دست آمده توسط نرم افزار طراحی آزمایش

در ابتـدای عمـل جـذب، همـه سـایتهـای جـذب نانولولههای کربنی در دسترس هستند بنابراین نیروی جذب برای انتقال جـرم بیشـتر اسـت. بنـابراین زایلـن راحتتر به سایتهای جذب می سد و جذب می شود. ولی در اثر گذشت زمان تماس تعداد سایتهای فعال کم می شود و عمل جـذب تنهـا در اثـر برخـورد بـین ذرهای ایجاد میشود که میزان جذب را کاهش میدهد. این مسئله میتواند به خوبی توجیه کنـد کـه عمل جذب در نانوذرات مگنتیک در ۱٤ 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 افـزایش زمـان تمـاس، ظرفیت و راندمان جذب نانولولههای کربنی به سرعت افزایش پیدا می کند. ولی زمان تماس لازم برای رسیدن به شرایط تعادلی به غلظت اولیه بسـتگی دارد به طوری که هر چه غلظـت اولیـه بیشـتر باشـد زمان لازم برای رسیدن به شرایط تعادلی نیز افـزایش مییابد. در این تحقیق که از نانولولههای کربنی بـرای حذف سرب از محلولهای آبی استفاده شده است در

نشان میدهـد کـه Frob>F بـرای همـه فاکتورهای اصلی و برهمکنش بین غلظـت اولیـه زایلـن و غلظـت نانوراکتورهای SWCNT-MN کمتـر از ۰/۰ اسـت. بنابراین اثر همه آنها مهم تشخیص داده میشـود. در بین فاکتورهای اصلی زمان تماس دارای بیشترین اثـر (۳٤٪) و PH دارای کمتـرین اثـر (۲/۲٪) مـیباشـد. ترتیب فاکتورهای اصلی و برهمکنش مهم بین آنها بـر اسـاس میـزان اثراتـی کـه در حـذف زایلـن توسـط نانوراکتورهای SWCNT-MN دارند به صورت زیـر است:

غلظتهای اولیه ۱۰، ۲۰ و ۳۰ میلی گرم در لیتر سرب به ترتیب به مدت ۲۰، ۵۰ و ۶۰ دقیقـه زمـان تمـاس برای رسیدن به شرایط تعادلی نیاز است (۱۷).

جذب سريع آلايندهها از آب توسط سطوح خارجي جذب در نانوذرات مگنتیک و مگهمیت انجام میشود که با فرایند جذب در خلل و فرج آنها متفاوت است. در مقایسه با جـاذبهـای کربنـی، سـایتهـای جـذب نانوذرات مگنتیک در سطوح خارجی قرار گرفته است که دسترسی آنها برای جذب آلایندهها بسیا*ر* آسان و سریع است و باعث میشود که خیلی سریع بـه جـذب تعادلی برسد (۱۶). pH محلول هـم بـر روی خواص شیمیایی محلول آبی و هم بر روی سایتهای جذب در جاذب تاثیر می گذا*ر*د. در pHهای پایین یون H^+ بـا زایلن در جذب رقابت میکنند ولی در pHهای بالاتر از ۲ شارژ سطحی نانوذرات مگنتیک به علت جذب یونهای ⁻OH بیشتر منفی مـیشـود کـه ایـن مسـئله باعث جذب بیشتر زایلن با شارژ مثبت در اثـر ایجـاد نیروهای الکترواستاتیک می گردد (۱۸). د*ر* pHهای پایین یونهای H^+ و $\mathrm{H}_3\mathrm{O}^+$ موجود د \prime محلول با مـس در اشغال سایتهای جذب رقابت ملی کنند وللی در

pHهای بالا به علـت حضـور یـونهـای ⁻OH دانسـیته شا*ر*ژ منفی در سطح نانوذرات مگنتیک افزایش مییابد (۱۶).

هـر اتـم كـربن در يـک نانولولـه كربنـی، يـک مـدار الکترونی دارد که عمود بر سطح نانو لوله کربنی است. بنابراین مولکولهای آلی حاوی الکتـرونهـای می توانند باندهای - را با نانولوله کربنی تشکل دهند. تاثیر گروههای عاملی مواد آلی روی واکنش نانولولههای کربنی بـه طـو/ گسـترده شـناخته شـده است. قـدرت پیونـدهای - ـ عمـدتاً وابسـته بــه گروههای عاملی متصل به حلقه بنـزن مـواد شـیمیایی آلی میباشد. از آنجا که نانولولههای کربنی میتوانند بعنوان دهنده و پذیرنده الکترون در نظر گرفته شـوند بنـابراین جـذب پذیرنـده الکتـرون روی نانولولههای کربنی انتظار میرود که در مقایسه با هیدروکربنهای آروماتیک جـایگزین نشـده افـزایش یابد. علاوہ بر این، تمایل یک مولکول برای پذیرش یا اهداء الكترون قدرت پيوندهاي - را تعيين ميكنـد (۱۹). حداکثر حذف زایلن توسط جاذب SWCNT نیز در غلظـت اوليـه ۱۰۰mg/Lزايلـن، غلظـت جـاذب ا برابـر ۵ pH برابـر ۲۰۰۰mg/L زمـان تمـاس ۲۰ دقيقـه و اتفاق افتاد که بـه عنـوان شـرایط بهینـه حـذف زایلـن توسط SWCNT در نظر گرفته شد. راندمان حذف زایلن توسط SWCNT در شرایط بهینه ۹۹/۲ درصـد به دست آمد و ظرفیت جذب ٤٩/۶mg/g نیز حاصل شد. مطالعه انجام شده توسط کندی^۱ و همکا*ر*ان نشان میدهد که با افزایش غلظت آلاینده (فنل)، راندمان حذف کربن فعال افزایش مییابـد. غلظـت اولیـه اثـر بسیار زیادی در نیروی جذب و انتقال جرم می گـذارد. بنابراين بالاتربودن غلظت زايلن باعث بهبود عمل جذب و افـزایش رانـدمان جـاذب مـیشـود. سـرعت جذب در ۱۵ دقیقه اول بسیار زیاد است و بعد از آن کاهش مییابد و در نهایت در ۲۵ دقیقه به شـرایط تعـادل مـیرسـد (۲۰). همچنـین ایـن مطالعـه نشـان

میدهد که با افزایش pH میزان جذب فنـل بـر روی کربن فعال کاهش مییابد. بـه طـوری کـه وقتـی pH بیشتر از ۲/۵ باشـد، جـذب فنـل بـه سـرعت کـاهش مییابد که این مسئله بسـتگی بـه نقطـه شـا*ر*ژ صـفر pH دارد که برای کربن $\gamma/1$ بوده است. در pH (pH_{pzc}) کمتر از ۲/۱ سطح کربن دارای شارژ مثبت است به همین علـت نیروهـای الکترواسـتاتیک بـین آلاینـده و جاذب کاهش پیدا می کند. ولی در pHهای بالاتر از γ کربن دا*ر*ای شا*ر*ژ منفی میشود کـه بـه علـت وجـود یونهای هیدروکسید زیاد در محلول باز هـم نیـروی جذب کاهش پیدا می کند و میزان جذب را کاهش میدهد. این حالت به صورت بینابینی اتفاق میافتـد (۲۰). تحقیقات انجام شده نشان میدهد که جذب تر کیبات BTEX بر روی نانولولههای کربنی به علت جذب – بین الکترونهای موجود د*ر* سطح کربن و حلقه آروماتیک این تر کیبات است به طوری که نیروی الکتر واستاتیک بین یون های متصل شده به حلقه آروماتیک و شارژ سطحی کربن باعث جذب تر کیبات BTEX بر روی سطح کربن میشود (۲۱).

بر اساس طراحی آزمایش در شرایط بهینه ایجاد شده ۹۹/۲ درصد زایلن توسط نانوراکتورهای -SWCNT MN حـذف گردیـد. ظرفیـت جـذب نانوراکتورهای MN SWCNT-MN برای زایلـن نیـز ۵۰mg/g بـه دسـت آمد.

ايزوترم جذب زايلن توسط جاذبها

ایزوترمهای جذب چگونگی واکنش ماده جذب شونده توسط جاذب را توصیف می کنند به طـوری کـه بـرای بهینهسازی استفاده از جـاذبهـا خیلـی مهـم هستند. ایزوترمهای جذب ارتباط بین غلظتهای تعادلی ماده جذب شونده در فاز جامد و غلظت آن در فـاز مـایع در یـک دمـای ثابـت را نشـان مـیدهنـد. بررسـی ایزوترمهای جذب زایلن توسط Fe₃O₄ نشان میدهد که جذب زایلن با ایزوترم GLF بیشتر متناسب است. ایزوترم GLF نشان میدهد که غلظـت اولیـه زایلـن نقش بسـیار مهمـی در جـذب آنهـا توسـط نـانوذرات

¹ Kennedy

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

ايزوترم لانگموير عمـدتاً بـراى توصـيف سيسـتمهـاى تکمحلـولی^۱ بـه طـور وسـیعی مـورد اسـتفاده قـرار می گیرد. در این ایزوترم فرض میشود که نیروهـای بین مولکولی با افزایش فاصله به سرعت کـاهش پیـدا می کنند و در نتیجه باعث می شوند که تنها لایه بیرونی ماده جاذب عمل جـذب را انجـام دهـد. همچنـین در ایزوترم لانگمیر فرض بـر ایـن اسـت کـه سـایتهـای همگن ویژهای در جاذب وجود دا*ر*د و برهمکنش قابل توجهی بین گونههای مختلف مواد جذب شونده ایجاد نمیشود. ایزوترم فروندلیخ برای توصیف سیستمهای ناهمگن مورد استفاده قرار مـی گیـرد (۲۲). همچنـین ایزوترم لانگمویر نشاندهنده جذب آلایندهها به طور کامل بر روی سطوح همگن جاذب است، در حالی کـه ايزوترم فروندليخ نشاندهنده جذب آلايندهها در لایههای داخلی و سطوح ناهمگن جاذب میباشـد(۲۳). با توجه به نتایج حاصل از این مطالعـه، جـذب زایلـن از ایزوترم کلی فروندلیخ- لانگمویر تبعیت می کنـد. ایـن مسئله نشان میدهـد کـه زایلـن هـم توسـط سـطوح همگن خارجی و هـم سایتهای داخلـی نانوذرات مغناطیســـی، نانولولـــههــای کربنـــی SWCNT و نانوراکتورهای SWCNT-MN جذب میشود. روابط محاسبه این ایزوترمها نشان میدهد که غلظت اولیـه زايلن و همچنين تمايل جـذب آلاينـده توسـط جـاذب مہمترین پارامتر ہای مـوثر در جـذب ایـن تر کیبـات توسط SWCNT میباشد. مطالعات انجام شده توسط زیتنر^۲ و همکا*ر*ان نشان میدهـد کـه جـذب تر کیبـات BTEX توسـط کـربن فعـال گرانـولی از ایزوتـرم فروندلیخ پیروی مـی کنـد (۲٤). مطالعـه انجـام شـده

توسط تانگ^۳ و همکا*ر*ان نیز نشان میدهد کـه جـذب p_- نیتروفنل بر روی فیبرهای کربن فعـال از ایزوتـرم فروندلیخ تبعیت میکند (۲۵).

نتيجه گيرى

در مـورد حـذف زایلـن، رانـدمان حـذف سـتون نانوراکتورهای SWCNT-MN بـا رانـدمان سـتون نانومغناطیسی اختلاف معنیداری مشاهده نشـد. ولـی راندمان حـذف زایلـن توسـط سـتون نانوراکتورهای راندمان حـذف زایلـن توسـط سـتون نانوراکتورهای SWCNT-MN خیلی بیشتر از سـتون SWCNT بـود و اختلاف معنیداری بین راندمان سـتون SWCNT بـا رانـدمان سـتون نانوراکتورهای MN-MN و نانور نانو مغناطیسی وجـود دارد. همچنین مقایسـه SWCNT-MN مـورد اسـتفاده در ایـن مطالعه نشان میدهد کـه نانوراکتورهای -SWCNT میناطیسی و نانولولههای کربنی SWCNT می بانوذرات مغناطیسی آهن و نانولولههای کربنی بصـورت مجـزا، نانوراکتورهای آهن و نانولولههای کربنی بصـورت مجـزا، مغناطیسی آهن و نانولولههای کربنی بصـورت مجـزا،

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 Fe₃O₄ میتوان از آنها توسط یک فیلد مغناطیسی استفاده نمود. در مجموع می توان 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

پاس تصویب و حمایت طرح از این دانشگاه تشکر به

تشکر و قد*ر* دانی

```
عمل می آید.
```

مقاله حاضر حاصل طـرح تحقیقـاتی مصـوب معاونـت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی اصفہان می باشـد. بـه

References .

1- Sudhakaran M, Trinh HQ, Karuppiah 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.