

Research Paper

Removal of Bisphenol A Using Multi-Walled Carbon Nanotubes From Aqueous Solution

Mohammad Taghi Samadi¹, Reza Shokohi², *Samaneh Shanehsaz³

1. Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Hamedan University of Medical Sciences, Hamedan, Iran.
2. Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Hamedan University of Medical Sciences, Hamedan, Iran.
3. MSc., Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Hamedan University of Medical Sciences, Hamedan, Iran.

Citation: Samadi MT, Shokohi R, Shanehsaz S. [Removal of Bisphenol A Using Multi-Walled Carbon Nanotubes From Aqueous Solution (Persian)]. Journal of Sabzevar University of Medical Sciences. 2016; 23(3):406-415. <http://dx.doi.org/10.21859/sums-2303406>

doi: <http://dx.doi.org/10.21859/sums-2303406>

Received: 8 Apr. 2016

Accepted: 21 Jun. 2016

Key words:

Bisphenol A, Multi-walled carbon nanotubes, Adsorption isotherm

ABSTRACT

Background Endocrine-Disrupting Compounds are emerging group of trace contaminants detected in wastewater and water resources worldwide. Bisphenol A (BPA) is one of the compounds that can cause serious health problems.

Materials and Methods In this study, the removal of BPA from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes was investigated. Experiments were performed in batch reactor and changing effective factors such as pH, contact time, concentration of carbon nanotubes, and concentration of BPA. The concentrations of BPA were measured using UV-VIS spectrophotometer at wavelength of 280 nm.

Results The results showed that maximum removal efficiency was 95% at a concentration of 400 mg/L of carbon nanotubes, pH=7, retention time of 60 minutes and BPA concentration of 20 mg/L. The maximum adsorption capacity was found to be 111.6 mg/g and the adsorption data were best fitted to the Freundlich isotherms and pseudo-second order.

Conclusion The results showed that carbon nanotubes have a high ability to adsorb BPA in the aquatic environment and can be used as a suitable adsorbent from aqueous solution.

* Corresponding Author:

Samaneh Shanehsaz, MSc.

Address: Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Hamadan University of Medical Sciences, Shahid Fahideh Blvd., Hamadan, Iran.

Tel: +98 (918) 6073651

E-mail: shanesaz.samane@yahoo.com

حذف بیس فنل A از محیط‌های آبی با استفاده از نانولوله‌های کربنی چندجداره

محمدتقی صمدی^۱، رضا شکوهی^۲، سمانه شانه‌ساز^۳

- ۱- استاده، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.
 ۲- دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.
 ۳- کارشناس ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.

چکیده

تاریخ دریافت: ۲۰ فروردین ۱۳۹۵
 تاریخ پذیرش: ۰۱ تیر ۱۳۹۵

اهداف: ترکیبات مختل‌کننده غدد درون‌ریز گروهی از آلاینده‌های خطرناک و پیچیده شناخته‌شده در فاضلاب و منابع آبی محسوب می‌شود. بیس فنل A یکی از این ترکیبات است که می‌تواند مشکلات زیست‌محیطی و بهداشتی جبران‌ناپذیری را ایجاد کند.

مواد و روش‌ها: در این مطالعه حذف بیس فنل A با استفاده از نانولوله‌های کربنی چندجداره از محیط‌های آبی در یک سیستم ناپیوسته بررسی شد. همچنین تأثیر متغیرهای pH، زمان تماس، مقدار جاذب و غلظت اولیه بیس فنل A بر کارایی حذف بررسی شد. غلظت ماده مذکور در نمونه‌ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۸۰ نانومتر تعیین شد.

یافته‌ها: طبق نتایج به‌دست‌آمده مشخص شد که بیشترین کارایی حذف بیس فنل A با استفاده از این جاذب در زمان تماس ۶۰ دقیقه، pH=۷، غلظت بیس فنل ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر و غلظت جاذب ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر برابر با ۹۵ درصد است و حداکثر ظرفیت جذب ماده جاذب ۱۱۱/۶ mg/g تعیین شد. همچنین مشخص شد که داده‌های به‌دست‌آمده از مدل ایزوترمی لانگ‌مویر و مدل سینتیکی شبه‌درجه دوم تبعیت می‌کند.

نتیجه‌گیری: نتایج به‌دست‌آمده نشان داد که نانولوله‌های کربنی چندجداره توانایی بالایی در جذب بیس فنل A دارد و می‌توان از آن به‌عنوان جاذب مناسب در حذف بیس فنل A استفاده کرد.

کلیدواژه‌ها:

بیس فنل A، نانولوله‌های کربنی چندجداره، ایزوترم جذب

مقدمه

عدسی‌های گرد، لنزهای چشمی و کاغذهای حرارتی استفاده می‌شود [۷]. بیس فنل A در فاضلاب کارخانه تولید آن، پساب کارخانه‌های کاغذسازی و پلاستیک‌سازی، پساب تصفیه‌خانه‌های فاضلاب شهری و صنعتی و شیرابه محل دفن زباله وجود دارد و در نهایت به منابع آب سطحی و زیرزمینی وارد می‌شود [۱۰-۸].

به‌طورکلی غلظت BPA در آب‌های سطحی از ۰/۰۵ تا ۰/۱ گرم‌برلیتر متفاوت است، ولی در برخی رودخانه‌ها به‌علت ورود فاضلاب‌های صنعتی تا حدود ۰/۴ گرم‌برلیتر است [۱۱]. این ترکیب باعث افزایش بروز بیماری‌های قلبی-عروقی و کبدی، افزایش ناباروری، نابهنجاری دستگاه تناسلی و سرطان سینه می‌شود [۸، ۱۰، ۱۱]. حدمجاز BPA در آب‌های سطحی ۱ تا ۱۵ میکروگرم بر میلی‌لیتر گزارش شده است [۱۲]. بر این اساس استفاده از تکنولوژی‌های زیست‌محیطی برای حذف مؤثر بیس

ترکیبات مختل‌کننده غدد درون‌ریز (EDC) گروهی از آلاینده‌های خطرناک و پیچیده شناخته‌شده در فاضلاب و منابع آبی در سراسر جهان است که به‌طور طبیعی یا در نتیجه فعالیت‌های انسانی تولید می‌شود [۳-۱]. بیس فنل bis(4-hydroxyphenyl) propane 2,2-ماده‌ای شیمیایی مختل‌کننده غدد درون‌ریز استروژنیک است که شامل دو حلقه فنل غیراشباع و استون می‌شود. بیس فنل A ترکیبی مقاوم و هیدروفوبیک است که در حضور کاتالیزوری مانند رزین تبادل یون به‌دست می‌آید [۴، ۵]. تصویر شماره ۱ ساختار شیمیایی این ترکیب را نشان می‌دهد [۶].

این ترکیب به‌عنوان مونومر برای تولید رزین‌های اپوکسی، پلاستیک‌های پلی‌کربنات، چسب‌های محافظ لایه، رنگ‌های پودری، لنزهای اتوماتیک، پنجره‌های نوری، مواد ساختمانی،

* نویسنده مسئول:

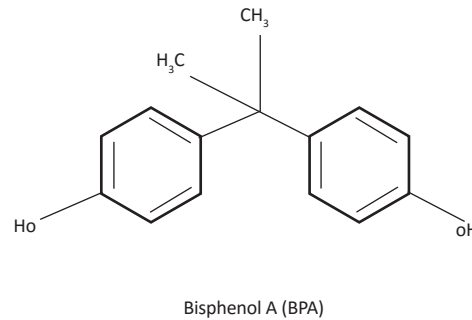
سمانه شانه‌ساز

نشانی: بلوار شهیدفهمیده، دانشگاه علوم پزشکی همدان، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط.

تلفن: ۰۲۳۶۵۱۶۰۹۱۸ (۹۱۸) ۹۸+

پست الکترونیکی: shanesaz.samane@yahoo.com

کربنی چندجداره و بیس فنل A از شرکت مرک آلمان تهیه شد. متغیرهای مطالعه شده در این آزمایش زمان تماس (۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه) [۱۹]، غلظت اولیه بیس فنل A (۲۰ و ۶۰ میلی گرم بر لیتر) [۲۰]، pH (۴ و ۷ و ۱۰) [۲۱] و مقدار غلظت نانولوله‌های کربنی چندجداره (۱۰۰ و ۲۰۰ و ۴۰۰ میلی گرم بر لیتر) [۲۲] بود که بر کارایی حذف بررسی شدند. به منظور تعیین اثر هر یک از عوامل در کارایی حذف بیس فنل A، آزمایش‌هایی با تغییر هر عامل مؤثر در مقادیر مختلف و ثابت نگه داشتن دیگر عوامل در مقادیر بهینه انجام شد.



تصویر ۱. ساختار شیمیایی بیس فنل A.

برای انجام آزمایش‌ها ابتدا محلول استوک بیس فنل A با غلظت ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر تهیه شد، سپس محلول‌های دیگر با غلظت‌های مدنظر تهیه شدند. آزمایش‌ها داخل بشرهایی به حجم ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر به صورت ناپیوسته انجام گرفت. پس از اضافه کردن مقدار جاذب مدنظر به هر یک از نمونه‌ها، برای اختلاط کامل بین جاذب و بیس فنل A از دستگاه همزن مغناطیسی با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه و برای جدا کردن جاذب از نمونه‌های آزمایش شده، از دستگاه سانتریفیوژ با سرعت ۱۴۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه استفاده شد. سپس برای تعیین غلظت بیس فنل A در نمونه‌های آزمایش شده، مطابق با روش‌های استاندارد آب و فاضلاب از دستگاه اسپکتروفتومتر استفاده و منحنی کالیبراسیون در طول موج ۲۸۰ نانومتر رسم شد. بعد از اتمام آزمایش‌ها، با استفاده از نتایج به دست آمده و با توجه به غلظت اولیه بیس فنل A در نمونه‌ها، کارایی حذف در مراحل مختلف با استفاده از معادله ۱ محاسبه شد:

(معادله ۱)

$$E = C_i - C_f / C_i \times 100$$

در این رابطه C_i و C_f به ترتیب غلظت اولیه و نهایی بیس فنل A در نمونه‌های آزمایش شده هستند. سپس مقادیر بهینه هر یک از متغیرهای بررسی شده انتخاب و در نهایت کارایی نانولوله‌های کربنی با استفاده از آنالیز داده‌ها و رسم منحنی‌های مربوطه با نسخه ۲۰۰۷ نرم افزار اکسل تعیین شد.

برای تعیین ایزوترم جذب از دو مدل لانگمویر و فروندلیخ استفاده شد که مدل ایزوترمی لانگمویر را معادله ۲ و مدل ایزوترمی فروندلیخ را معادله ۳ تعریف می‌کند [۲۳].

(معادله ۲)

$$q_e = bq_m c_e / (1 + bc_e)$$

(معادله ۳)

$$q_e = K_f C_e^{1/n}$$

در معادله‌های بالا C_e غلظت ماده حل‌شدنی در حالت تعادل (mg/l)، q_e ظرفیت جذب در حالت تعادل (mg/g)، q_m حداکثر

فنل A از منابع آب ضروری است. از روش‌های مختلف فیزیکی و شیمیایی و بیولوژیکی نظیر جذب سطحی، اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس، اکسیداسیون پیشرفته، اکسیداسیون مرطوب، تبادل یونی و تجزیه بیولوژیکی برای حذف بیس فنل A استفاده می‌شود [۱۳]. روش‌های مذکور معایبی نظیر هزینه‌های بالا، نیاز به تصفیه اضافی، تشکیل فرآورده‌های جانبی خطرناک، فناوری پیچیده و راهبری دشوار دارند. این امر باعث شده است بسیاری از محققان به دنبال جاذب‌های اقتصادی و عملی و مؤثر باشند.

یکی از فرایندهای مؤثر تصفیه برای حذف ترکیبات فنلی، فرایند جذب است. فرایند جذب به عنوان روشی مؤثر برای حذف آلاینده‌ها از آب و فاضلاب، حتی در غلظت‌های بسیار کم در نظر گرفته می‌شود. در بین فرایندهای جذب، جذب فیزیکی یک روش کم‌هزینه و مؤثر برای حذف مواد فنلی محسوب می‌شود. انعطاف‌پذیری، سهولت طراحی، بهره‌برداری آسان و حساس نبودن به آلاینده‌های سمی از مزایای این روش است [۱۴]. نانولوله‌های کربنی از جمله مواد جاذبی هستند که به دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فردی که دارند، توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده‌اند.

نانولوله‌های کربنی سطح ویژه بسیار بالا و نفوذپذیری زیاد و پایداری حرارتی و مکانیکی خوبی دارند [۱۵]. مطالعات نشان داده‌اند که CNT₅ به دلیل مساحت بیشتر، در زمان تعادل کمتر می‌تواند مؤثرتر از مواد جاذب دیگر باشد [۱۶، ۱۷]. بارزترین ویژگی‌های این مواد، سطح ویژه مطلوب (۷۰۰ تا ۱۰۰۰ گرم بر مترمربع) و استحکام زیاد است [۱۸]. هدف این مطالعه تعیین کارایی نانولوله‌های کربنی چندجداره در حذف بیس فنل A از محلول‌های آبی است، همچنین در این مطالعه متغیرهای زمان تماس، غلظت اولیه بیس فنل A، مقدار غلظت جاذب، سینتیک واکنش و ایزوترم‌های جذب نیز بررسی شدند.

مواد و روش‌ها

این تحقیق حاصل مطالعه‌ای مقطعی و کاربردی و بنیادی است که به منظور تعیین کارایی نانولوله‌های کربنی چندجداره در حذف بیس فنل A از محلول‌های آبی صورت گرفت. نانولوله‌های

اهمیت دارند و در بحث قرار نمی‌گیرند. در ناحیه ۱۲۷۱ پیوند C-O به اتصال سیستئین و تشکیل عامل آمیدی نوع دوم مربوط است. در ناحیه ۱۵۷۶ پیوند C=O کربونیل عامل آمیدی ظاهر شده است. در ناحیه ۲۰۰۰ پیوندهای S-H به دلیل اینکه پیوندهای ضعیفی هستند، نشان داده نمی‌شوند. در ناحیه ۲۹۱۹ پیوندهای S-H₂ مشاهده می‌شود. گروه کششی هیدروکسیل O-H در ناحیه ۳۴۳۴ هستند که پیوند N-H را همپوشانی کرده‌اند و دلیلی برای تأیید حضور عامل کربونیل در سطح نانولوله‌های کربنی است. پهن شدن پیک از ناحیه ۲۵۰۰ به بعد نشان‌دهنده حضور گروه‌های عاملی است. همچنین نمودار XRD که بیانگر درصد ترکیبات تشکیل‌دهنده جاذب است، در تصویر شماره ۴ نشان داده شده است.

تعیین تأثیر تغییرات pH بر کارایی حذف

در این مرحله از آزمایش‌ها، ۶۰ دقیقه به‌عنوان زمان تماس و غلظت ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر نانولوله کربنی به‌عنوان مقدار دُز جاذب ثابت در نظر گرفته شد و تأثیر تغییرات pH بر کارایی حذف در غلظت‌های ۲۰ و ۶۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر بیس فنل A بررسی شد. همان‌طور که در تصویر شماره ۵ مشاهده می‌شود با افزایش pH از ۴ تا ۷ به تدریج کارایی حذف بیس فنل A افزایش می‌یابد؛ اما از pH ۷ به بعد با افزایش pH کارایی حذف کاهش می‌یابد. در نتیجه می‌توان گفت که نانولوله‌های کربنی در pH ۷ بیشترین کارایی را در حذف بیس فنل A دارند و به‌طور کلی این جاذب در pH‌های نزدیک به pH خنثی عملکرد بهتری دارد.

تعیین تأثیر تغییرات غلظت جاذب بر کارایی حذف

اثر تغییرات دُز نانولوله‌های کربنی چندجداره بر کارایی حذف، در شرایط بهینه pH برابر ۷، زمان تماس ۶۰ دقیقه و غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر از بیس فنل A، با تغییر مقدار دُز جاذب مد نظر از ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تا ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر بررسی شد.

ظرفیت جذب (mg/g)، ثابت معادله لانگ‌مویر (l/mg) و K_f و n ثابت معادله فروندلیچ هستند [۲۰].

همچنین برای تعیین ظرفیت جذب از معادله ۴ استفاده می‌شود [۲۳]:

(معادله ۴)

$$q_e = (C_0 - C_e)V/m$$

مطالعات سینتیک جذب برای تعیین میزان جذب در زمان‌های مختلف بررسی شد [۲۴]. فرم خطی سینتیک مرتبه اول به‌صورت معادله ۵ و فرم خطی سینتیک مرتبه دوم به‌صورت معادله ۶ است [۲۵]:

(معادله ۵)

$$\ln(q_{qe} - q) = \ln q_{qe} - k_1 t / 2.303$$

(معادله ۶)

$$t/q = 1/k_2 q_{eq}^2 + 1/q_{eq} t$$

q و q_{qe} (mg/g) مقدار بیس فنل جذب‌شده به‌ازای هر گرم جاذب در زمان t و در حالت تعادل است. k₁ ثابت سینتیک مرتبه اول (1/min) و k₂ ثابت سینتیک مرتبه دوم است [۲۶].

یافته‌ها

برای اثبات نانولوله‌بودن جاذب، تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) از آن گرفته شد (تصویر شماره ۲) و به‌منظور اثبات و تعیین گروه‌های عاملی جاذب، طیف اسپکتروفتومتری مادون قرمز (FTIR) از نانولوله‌های کربنی چندجداره گرفته شد که تصاویر مربوط به آن در تصویر شماره ۳ آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود ناحیه اول نمودار پیوندهای فلز با ترکیبات آلی است که از دیدگاه معدنی

جدول ۱. ضرایب همبستگی مدل‌های ایزوترم جذب.

A	B	R ²	
۱۵/۶۲	۹/۰۹	۰/۹۷۲	ایزوترم لانگ‌مویر
k _f	n	R ²	
۱۶/۴۸	۲/۱۸۸	۰/۹۷۸	ایزوترم فروندلیچ

جدول ۲. ضرایب همبستگی و ثابت‌های سرعت واکنش بیس فنل A روی نانولوله‌های کربنی چندجداره.

K ₂	K ₁	R ²	نوع سینتیک جذب
-	۰/۰۰۹	۰/۶۶۳	سینتیک شبه‌درجه اول
۰/۰۲۲	-	۰/۹۸۸	سینتیک شبه‌درجه دوم

تعیین تأثیر تغییرات غلظت اولیه بیس فنل بر کارایی حذف

تأثیر تغییرات غلظت اولیه بیس فنل روی کارایی حذف در سیستم مطالعه شده با تغییر در غلظت اولیه بیس فنل بر حسب میلی گرم بر لیتر و در غلظت ۲۰ و ۶۰ و ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر انجام شد. در تصویر شماره ۷ نتایج حاصل از تأثیر غلظت اولیه بیس فنل روی میزان ظرفیت جذب نانولوله کربنی چندجداره نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، با افزایش غلظت اولیه بیس فنل، ظرفیت جذب جذب از ۴۴/۹ میلی گرم بر گرم در غلظت اولیه ۲۰ میلی گرم بر لیتر به ۱۱۱/۶ میلی گرم بر گرم در غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر افزایش می یابد.

تعیین تأثیر تغییرات زمان تماس بر کارایی حذف

تصویر شماره ۸ اثر زمان تماس را بر کارایی حذف بیس فنل A با نانولوله های کربنی چندجداره نشان می دهد. همان طور که روند نمودار نشان می دهد، با افزایش زمان تماس مقدار غلظت باقی مانده بیس فنل A در محلول کاهش می یابد تا اینکه در زمان ۶۰ دقیقه به تعادل می رسد. بیشترین بهره وری حذف بیس فنل A در زمان تماس ۶۰ دقیقه برابر با ۹۵ درصد است. نتایج آزمایش ها نشان داد که افزایش زمان تماس با ظرفیت جذب جاذب رابطه مستقیم دارد. به طوری که در زمان تماس ۵ دقیقه ظرفیت جذب برابر با ۳۶/۵۵ و در زمان تماس ۶۰ دقیقه ظرفیت جذب برابر با ۴۳/۵۵ است.

تعیین مدل های ایزوترم جذب

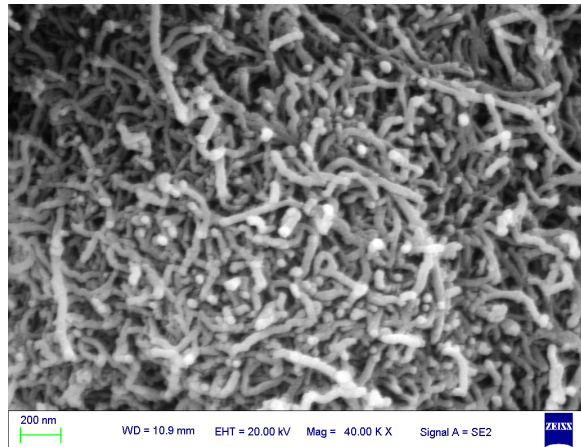
جدول شماره ۱ ضرایب همبستگی لانگمویر و فروندلیچ را نشان می دهد.

تعیین سینتیک جذب

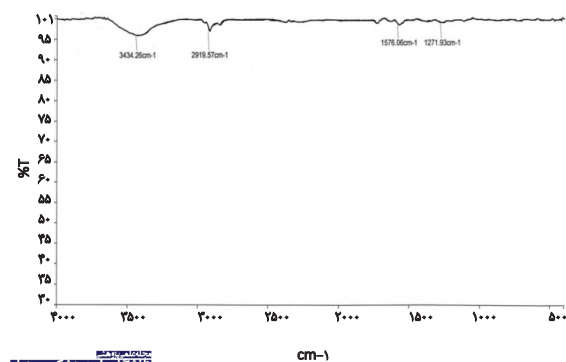
جدول شماره ۲ ضرایب همبستگی و ثابت های سرعت واکنش بیس فنل A روی نانولوله های کربنی چندجداره را نشان می دهد که با استفاده از این ضرایب می توان مدل سینتیکی واکنش جذب بیس فنل A توسط نانولوله های کربنی را تعیین نمود.

بحث

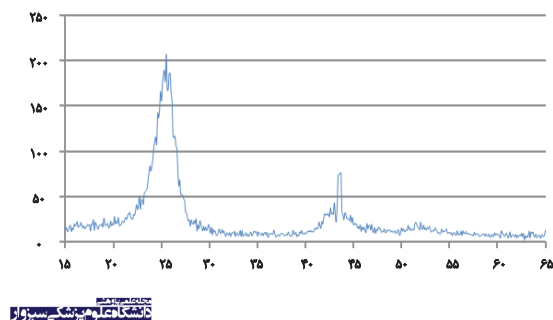
در این مطالعه تأثیر pH، زمان تماس، غلظت اولیه بیس فنل A و جرم ماده جاذب بر کارایی حذف بیس فنل A به وسیله نانولوله های کربنی چندجداره، ایزوترم های جذب لانگمویر و فروندلیچ و مدل های سینتیکی واکنش بررسی شد. pH از مهم ترین متغیرهای تأثیرگذار روی جذب است. از لحاظ تئوری، باتوجه به رابطه pH با بار سطحی نانولوله های کربنی، می توان بر میزان جذب بیس فنل تأثیر گذاشت. همان طور که در تصویر شماره ۵ آمده است، در شرایط اسیدی کارایی حذف افزایش



تصویر ۲. SEM نانولوله کربنی استفاده شده.

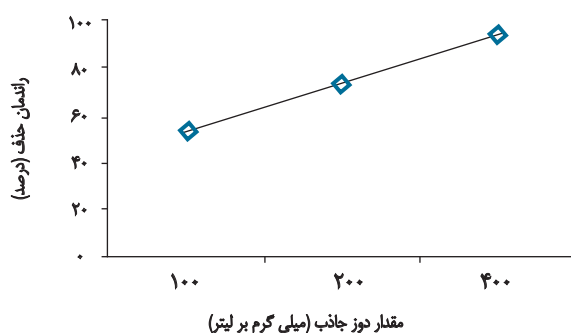


تصویر ۳. FTIR نانولوله کربنی استفاده شده.



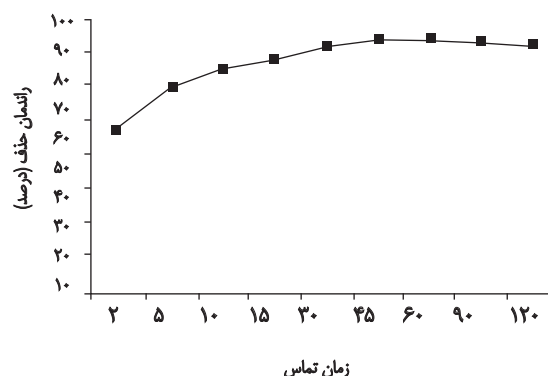
تصویر ۴. XRD نانولوله کربنی استفاده شده.

همان طور که در تصویر شماره ۶ مشاهده می شود کارایی حذف بیس فنل A با تغییرات دز جاذب رابطه مستقیم دارد. به طوری که با افزایش دز نانولوله های کربنی چندجداره از ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر تا ۴۰۰ میلی گرم بر لیتر، میزان کارایی حذف از ۵۵ درصد به ۹۵ درصد افزایش یافت. طبق نتایج به دست آمده، با افزایش دز جاذب، ظرفیت جذب جاذب کاهش می یابد. به طوری که ظرفیت جذب جاذب در دز ۰/۴ گرم بر لیتر برابر با ۴۴/۹ میلی گرم بر گرم است. این در حالی است که ظرفیت جذب جاذب در دز ۰/۱ گرم بر لیتر برابر با ۹۹/۴ میلی گرم بر گرم است.



تأثیر تغییرات مقدار دوز جاذب بر کارایی حذف بیس فنل A توسط نانولوله‌های کربنی چندجداره (زمان تماس=۶۰ دقیقه، غلظت اولیه بیس فنل=۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH=۷).

تصویر ۶. تأثیر تغییرات مقدار دوز جاذب بر کارایی حذف بیس فنل A توسط نانولوله‌های کربنی چندجداره (زمان تماس=۶۰ دقیقه، غلظت اولیه بیس فنل=۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH=۷).



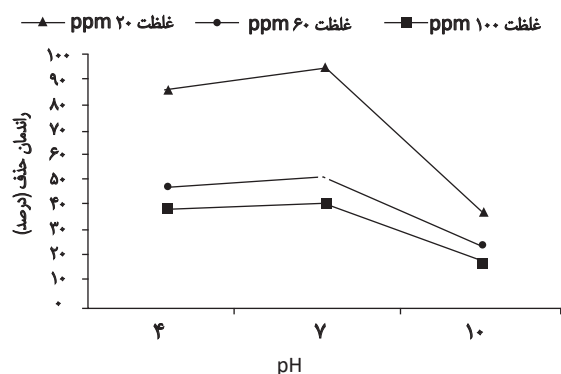
تأثیر تغییرات زمان تماس بر کارایی حذف بیس فنل A توسط نانولوله کربنی چندجداره (غلظت اولیه بیس فنل=۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH=۷، مقدار دوز جاذب=۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر).

تصویر ۸. تأثیر تغییرات زمان تماس بر کارایی حذف بیس فنل A توسط نانولوله کربنی چندجداره (غلظت اولیه بیس فنل=۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH=۷، مقدار دوز جاذب=۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر).

به راحتی صورت می‌گیرد و میزان جذب افزایش می‌یابد [۲۷].

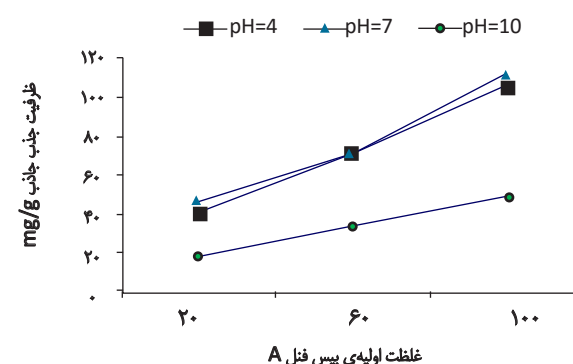
زلزولی و همکاران [۲۸] در مطالعه‌ای که با عنوان مدل‌سازی فرایند حذف بیس فنل A توسط کربن فعال و پوسته تخم‌مرغ انجام دادند، دریافتند که میزان جذب بیس فنل در شرایط اسیدی افزایش می‌یابد و بیشترین کارایی حذف در pH=۷ است که با نتایج این تحقیق کاملاً مطابقت دارد [۲۸]. همچنین نتایج این تحقیق با نتایج مطالعه‌ای که ژوزف و همکاران [۲۹] در سال ۲۰۱۱ روی جذب بیس فنل A و α -ethinyl estradiol با استفاده از نانولوله‌های کربنی تک‌جداره انجام دادند و کاهش کارایی حذف بیس فنل A را در pH بالاتر از ۹ مشاهده کردند، همخوانی دارد [۲۹].

در تصویر شماره ۶ نتایج حاصل از تغییرات غلظت نانولوله‌های کربنی بر کارایی حذف بیس فنل A در مقادیر ثابت pH=۷ و زمان تماس ۶۰ دقیقه ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که کارایی حذف با غلظت نانولوله‌های کربنی رابطه مستقیم داشته و با افزایش غلظت نانولوله‌ها از ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر کارایی حذف از ۵۵ درصد به ۹۵ درصد افزایش



تأثیر تغییرات pH بر کارایی حذف بیس فنل A توسط نانولوله کربنی چندجداره (زمان تماس=۶۰ دقیقه، مقدار دوز جاذب=۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر).

تصویر ۵. تأثیر تغییرات pH بر کارایی حذف بیس فنل A توسط نانولوله کربنی چندجداره (زمان تماس=۶۰ دقیقه، مقدار دوز جاذب=۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر).



تأثیر تغییرات غلظت اولیه بیس فنل بر میزان ظرفیت جذب نانولوله کربنی چندجداره (زمان تماس=۶۰ دقیقه، مقدار دوز جاذب=۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH=۷).

تصویر ۷. تأثیر تغییرات غلظت اولیه بیس فنل بر میزان ظرفیت جذب نانولوله کربنی چندجداره (زمان تماس=۶۰ دقیقه، مقدار دوز جاذب=۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH=۷).

یافته تا جایی که در pH=۷ کارایی حذف به حداکثر مقدار (۹۵ درصد) می‌رسد؛ اما با افزایش pH از حالت اسیدی به حالت کاملاً قلیایی (pH=۱۰) کارایی حذف از ۹۵ درصد (pH=۷) به ۳۷ درصد کاهش می‌یابد.

علت این پدیده به ساختار آنیونی بیس فنل و pH_{zpc} نانولوله کربنی مربوط می‌شود. بررسی‌ها نشان می‌دهد که pH_{zpc} نانولوله‌های کربنی برابر ۸/۵ است. هنگامی که pH محلول بالاتر از pH_{zpc} باشد، سطح جاذب بار الکتریکی منفی دارد و به دلیل ایجاد واکنش‌های الکترواستاتیک، مواد کاتیونی را به خوبی جذب می‌کند؛ اما زمانی که pH محلول پایین‌تر از pH_{zpc} (شرایط اسیدی) باشد، سطح جاذب بار الکتریکی مثبت دارد و در جذب مواد آنیونی به طور مؤثر عمل می‌کند. با توجه به اینکه بار سطحی بیس فنل در pH های قلیایی منفی است، در نتیجه کاهش میزان جذب بیس فنل در شرایط قلیایی به دلیل ایجاد نیروی دافعه بین جاذب و جذب‌شونده است و به دلیل مثبت بودن بار سطحی بیس فنل در شرایط اسیدی، گروه‌های پیوندی بین جاذب و بیس فنل

مشخص به کار می‌رود. معمولاً مقدار ماده جذب‌شده در واحد جرم جاذب، با افزایش غلظت افزایش می‌یابد، اما این رابطه خطی نیست. روابط ایزوترم جذب چند نوع است؛ متداول‌ترین مدل‌های ایزوترم، مدل ایزوترمی لانگ‌مویر و فروندلیچ است. مدل ایزوترم جذب لانگ‌مویر به جذب تک‌لایه‌ای مربوط می‌شود، در حالی که مدل ایزوترم جذب فروندلیچ بیان‌کننده جذب چندلایه‌ای است. انرژی یکسان جذب در سطح از مفروضات هر دو معادله است. باتوجه به نتایج ارائه‌شده در جدول شماره ۲، R^2 نمودار مدل فروندلیچ برابر با ۰/۹۷۸ و R^2 نمودار مدل لانگ‌مویر برابر با ۰/۹۷۲ است. پس می‌توان چنین نتیجه گرفت که واکنش جذب بیس فنل A توسط نانولوله کربنی چندجداره از مدل ایزوترمی فروندلیچ تبعیت می‌کند. در نتیجه می‌توان چنین استنباط کرد که جذب بیس فنل A روی نانولوله کربنی چندجداره از نوع جذب چندلایه‌ای است [۲۷].

همچنین ضرایب سینتیکی به‌دست‌آمده در آزمایش‌های تعیین سینتیک واکنش که در جدول شماره ۲ ارائه شده است، نشان می‌دهد که داده‌های به‌دست‌آمده بیشتر از سینتیک شبه‌مرتب دوم تبعیت می‌کند و در نتیجه فرایند جذب قابل کنترل با جذب شیمیایی است. محوی و همکاران [۳۵] نیز در مطالعه‌ای که با عنوان کارایی نانولوله‌های کربنی چندجداره در حذف فنل از محلول‌های آبی انجام دادند، دریافتند که واکنش جذب فنل روی نانولوله کربنی چندجداره از مدل ایزوترمی فروندلیچ و سینتیک شبه‌مرتب دوم پیروی می‌کند [۳۵].

استفاده از فناوری نانو در حذف آلاینده‌های زیست‌محیطی از جمله روش‌هایی است که در سال‌های اخیر توجه زیادی به آن شده است. در این تحقیق حذف بیس فنل A با استفاده از نانولوله‌های کربنی چندجداره بررسی شد و دریافتیم بیشترین کارایی حذف در $pH=7$ ، زمان تماس ۶۰ دقیقه و غلظت جاذب ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، ۹۵ درصد است. همچنین باتوجه به ضرایب همبستگی به‌دست‌آمده برای داده‌ها در مدل‌های ایزوترمی فروندلیچ و لانگ‌مویر و مدل‌های سینتیکی شبه‌مرتب اول و شبه‌مرتب دوم چنین استنباط می‌شود که واکنش جذب از مدل ایزوترمی فروندلیچ و مدل سینتیکی شبه‌مرتب دوم تبعیت می‌کند. به‌طور کلی می‌توان چنین نتیجه گرفت که نانولوله‌های کربنی چندجداره قادرند بیس فنل A را با بهره‌وری بالایی از محیط‌های آبی حذف کنند.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل پایان‌نامه خانم سمانه شانه‌ساز در مقطع کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط در دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان است. بدین‌وسیله از معاونت محترم تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی همدان به‌خاطر حمایت مالی و فراهم‌نمودن امکانات لازم و تمامی همکاران آزمایشگاه شیمی آب‌وفاضلاب دانشکده بهداشت به‌خاطر همکاری در انجام تحقیق تشکر و قدردانی می‌کنیم.

می‌یابد که این به‌دلیل افزایش محل‌های فعال سطحی جذب و افزایش برخورد بین ماده جاذب و جذب‌شونده است. نتایج مشابهی نیز توسط شهریاری و همکاران [۳۰] و شکوهی و همکاران [۳۱] به اثبات رسیده است [۳۰، ۳۱]. همچنین نتایج آزمایش‌ها نشان می‌دهد که هرچند با افزایش دُز جاذب بهره‌وری افزایش می‌یابد؛ ولی میزان بیس فنل جذب‌شده به‌ازای هر گرم جاذب کاهش می‌یابد. دلیل این امر عدم اشباع شدن نقاط فعال در جذب آلاینده است؛ به‌طوری‌که با افزایش دُز جاذب، نقاط فعال موجود در سطح جاذب به‌طور کامل استفاده نمی‌شود. همین امر باعث کاهش میزان جذب در واحد جرم جاذب می‌شود. نتایج مشابهی نیز توسط مالکی و محوی [۳۲] به‌دست آمده است [۳۲].

نتایج ارائه‌شده در تصویر شماره ۷ بیان می‌کند که با افزایش غلظت بیس فنل A در شرایط ثابت $pH=7$ و غلظت جاذب ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، کارایی حذف کاهش می‌یابد. همچنین هرچقدر غلظت اولیه افزایش یابد ظرفیت جذب نیز افزایش می‌یابد. در مطالعه‌ای که کو [۳۳] در سال ۲۰۰۹ در زمینه مقایسه نانوتیوب کربن اصلاح‌شده و رشدیافته برای حذف بیس فنل A انجام داد، ثابت کرد که با افزایش غلظت اولیه، ظرفیت جذب افزایش می‌یابد [۳۳]. این پدیده به این دلیل است که سطح جاذب مکان‌های جذب محدودی دارد و با افزایش غلظت بیس فنل، میزان سطح در دسترس نسبت به مقدار آلاینده‌هایی که باید جذب شوند، کمتر می‌شود. این امر باعث کاهش بهره‌وری و کاهش جذب بیس فنل از آب می‌شود.

نتایج به‌دست‌آمده از آزمایش‌های تعیین اثر زمان تماس بر کارایی حذف بیس فنل A توسط نانولوله‌های کربنی که در تصویر شماره ۸ ارائه شده، بیانگر این است که زمان تماس و کارایی حذف باهم رابطه مستقیم داشته و با افزایش زمان تماس، مقدار غلظت باقی‌مانده بیس فنل A در محلول کاهش می‌یابد تا جایی که در زمان تماس ۶۰ دقیقه به تعادل می‌رسد. این زمان تعادل کوتاه به‌دلیل صورت‌گرفتن جذب در ناحیه سطحی جاذب است. نتایج به‌دست‌آمده با نتایج مطالعه‌ای که دهقانی و همکاران [۳۳] در زمینه حذف بیس فنل A توسط نانولوله‌های کربنی تک‌جداره انجام دادند و زمان تعادل را در زمان تماس ۶۰ دقیقه به‌دست آوردند، مطابقت دارد [۳۳]. کاشی‌تراش و همکاران [۳۴] در سال ۲۰۱۱ در مطالعه‌ای با عنوان کارایی نانولوله‌های کربنی در تصفیه شیرابه محل دفن زباله شهری دریافتند که افزایش زمان تماس با کارایی حذف COD و TS و رنگ رابطه معکوس دارد؛ به‌طوری‌که زمان تماس بهینه برای حذف آن‌ها ۱۰ دقیقه است، در حالی که افزایش زمان تماس با کارایی حذف BOD_5 رابطه مستقیم داشته و زمان تماس بهینه برای حذف آن ۳۰ دقیقه است؛ دلیل آن می‌تواند مربوط به کندتر بودن سرعت واکنش BOD_5 نسبت به COD و TS و رنگ با استفاده از روش نانولوله‌های کربنی باشد [۳۴].

ایزوترم جذب برای تعیین ظرفیت تئوریک جذب یک آلاینده

References

- [1] Halling-Sorensen B, Nors Nielsen S, Lanzky P, Ingerslev F, Holten Lützhof H, Jorgensen S. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment: a review. *Chemosphere*. 1998; 36(2):357-93. doi: 10.1016/s0045-6535(97)00354-8
- [2] Yoon Y, Ryu J, Oh J, Choi BG, Snyder SA. Occurrence of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in the Han River (Seoul, South Korea). *Science of The Total Environment*. 2010; 408(3):636-43. doi: 10.1016/j.scitotenv.2009.10.049
- [3] Choi KJ, Kim SG, Kim CW, Kim SH. Effects of activated carbon types and service life on removal of endocrine disrupting chemicals: amitrol, nonylphenol, and bisphenol A. *Chemosphere*. 2005; 58(11):1535-545. doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.11.080
- [4] Jafari A, Abasabad RP, Salehzadeh A. Endocrine disrupting contaminants in water resources and sewage in Hamadan city of Iran. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*. 2009; 6(2):89-96.
- [5] Bolong N, Ismail A, Salim M, Rana D, Matsuura T, Tabe-Mohammadi A. Negatively charged polyethersulfone hollow fiber nanofiltration membrane for the removal of bisphenol A from wastewater. *Separation and Purification Technology*. 2010; 73(2):92-9. doi: 10.1016/j.seppur.2010.01.001
- [6] Deborde M, Rabouan S, Mazellier P, Duguet JP, Legube B. Oxidation of bisphenol A by ozone in aqueous solution. *Water Research*. 2008; 42(16):4299-308. doi: 10.1016/j.watres.2008.07.015
- [7] Staples CA, Dome PB, Klecka GM, Oblock ST, Harris LR. A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. *Chemosphere*. 1998; 36(10):2149-73. doi: 10.1016/s0045-6535(97)10133-3
- [8] Huang Y, Wong C, Zheng J, Bouwman H, Barra R, Wahlström B, et al. Bisphenol A (BPA) in China: a review of sources, environmental levels, and potential human health impacts. *Environment International*. 2012; 42:91-99. doi: 10.1016/j.envint.2011.04.010
- [9] Kang JH, Kondo F, Katayama Y. Human exposure to bisphenol A. *Toxicology*. 2006; 226(2):79-89. doi: 10.1016/j.tox.2006.06.009
- [10] Mohapatra D, Brar S, Tyagi R, Surampalli R. Physico-chemical pre-treatment and biotransformation of wastewater and wastewater Sludge-Fate of bisphenol A. *Chemosphere*. 2010; 78(8):923-41. doi: 10.1016/j.chemosphere.2009.12.053
- [11] Liu G, Ma J, Li X, Qin Q. Adsorption of bisphenol A from aqueous solution onto activated carbons with different modification treatments. *Journal of Hazardous Materials*. 2009; 164(2):1275-280. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.09.038
- [12] Brugnera MF, Rajeshwar K, Cardoso JC, Zanoni MVB. Bisphenol A removal from wastewater using self-organized TiO₂ nanotubular array electrodes. *Chemosphere*. 2010; 78(5):569-75. doi: 10.1016/j.chemosphere.2009.10.058
- [13] Shokouhi R, Ebrahimzadeh L, Rahmani AR, Ebrahimi S, Samarghandi MR. [Comparison of the advanced oxidation processes in phenol degradation in laboratory scale (Persian)]. *Water and Wastewater*. 2010; 20(4):30-35.
- [14] Achak M, Hafidi A, Ouazzani N, Sayadi S, Mandi L. Low cost biosorbent "banana peel" for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater: kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*. 2009; 166(1):117-25. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.11.036
- [15] Stafiej A, Pyrzynska K. Solid phase extraction of metal ions using carbon nanotubes. *Microchemical Journal*. 2008; 89(1):29-33. doi: 10.1016/j.microc.2007.11.001
- [16] Kandah MI, Meunier JL. Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*. 2007; 146(1):283-88. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.12.019
- [17] Li Y, Zhao Y, Hu W, Ahmad I, Zhu Y, Peng X, et al. Carbon nanotubes-the promising adsorbent in wastewater treatment. *Journal of Physics*. 2007; 61(1):698-704.
- [18] Barati Rashvanloo R, Rezaee A, Hosseini H, Tashy'ee HR. [The possibility of ammonium nitrogen removal from wastewater through the process of modified integrated fixed film activated sludge (IFAS) with multiwall carbon nanotubes (Persian)]. *Journal of Sabzevar University of Medical Sciences*. 2014; 21(4):693-701.
- [19] Irvani E, Dehghani MH, Mahvi AH, Rastkari N. Removal of Bisphenol A from Aqueous solutions using Single walled carbon nanotubes: Investigation of adsorption isotherms. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*. 2013; 6(2):257-64.
- [20] Samadi MT, Kashitarash Esfahani Z, Ahangari F, Ahmadi SH, Jafari J. [Nickel Removal from Aqueous Environments Using Carbon Nanotubes (Persian)]. *Water and Wastewater*. 2013; 86(2):38-42.
- [21] Sui Q, Huang J, Liu Y, Chang X, Ji G, Deng S, et al. Rapid removal of bisphenol A on highly ordered mesoporous carbon. *Journal of Environmental Sciences*. 2011; 23(2):177-82. doi: 10.1016/s1001-0742(10)60391-9
- [22] Zhou Y, Lu P, Lu J. Application of natural biosorbent and modified peat for bisphenol a removal from aqueous solutions. *Carbohydrate Polymers*. 2012; 88(2):502-08. doi: 10.1016/j.carbpol.2011.12.034
- [23] Weber WJ. *Physicochemical processes for water quality control*. New York: Wiley Interscience; 1972.
- [24] Volesky B. Biosorption process simulation tools. *Hydrometallurgy*. 2003; 71(1):179-90. doi: 10.1016/s0304-386x(03)00155-5
- [25] Nandi B, Goswami A, Purkait M. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. *Journal of Hazardous Materials*. 2009; 161(1):387-95. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.03.110
- [26] Behnamfard A, Salarirad MM. Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*. 2009; 170(1):127-33. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.04.124
- [27] Stafiej A, Pyrzynska K. Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes. *Separation and Purification Technology*. 2007; 58(1):49-52. doi: 10.1016/j.seppur.2007.07.008
- [28] Zazouli MA, Veisi F. [Modeling bisphenol A removal from aqueous solution by activated Carbon and Eggshell (Persian)]. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 2013; 23(2):129-38.
- [29] Joseph L, Heo J, Park YG, Flora JR, Yoon Y. Adsorption of bisphenol A and 17 α -ethinyl estradiol on single walled carbon nanotubes from seawater and brackish water. *Desalination*. 2011; 281:68-74. doi: 10.1016/j.desal.2011.07.044
- [30] Shahryari Z, Goharrizi AS, Azadi M. Experimental study of methylene blue adsorption from aqueous solutions onto carbon

- nano tubes. *International Journal of Water Resources and Environmental Engineering*. 2010; 2:16-28.
- [31] Shokohi R, Jafari S, Siboni M, Gamar N, Saidi S. [Removal of acid blue 113 (AB113) dye from aqueous solution by adsorption onto activated red mud: a kinetic and equilibrium study (Persian)]. *Scientific Journal of Kurdistan University of Medical Sciences*. 2011; 16(2):55-65.
- [32] Maleki A, Mahvi H. Application of agricultural waste products for removal of phenol in aqueous systems. *Hormozgan Medical Journal*. 2007; 10(4):193-99.
- [33] Kuo CY. Comparison with as-grown and microwave modified carbon nanotubes to removal aqueous bisphenol A. *Desalination*. 2009; 249(3):976-82. doi: 10.1016/j.desal.2009.06.058
- [34] Kashitarash Z, Samadi MT, Alavi M, Manuchehrpoor N, Bakhani M. [Efficiency of Carbon nanotubes in municipal solid waste landfill (Persian)]. *Water and Wastewater*. 2012; 2(82):66-71.
- [35] Dehghani MH, Alimohammadi M, Mahvi AH, Rastkari N, Mostofi M, Gholami M. [Performance of multiwall carbon nanotubes for removal of phenol (Persian)]. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2014; 6(4):491-502.

