

بررسی کارایی نانولوله کربن مغناطیسی شده در حذف آلاینده ۴و۲-دی نیتروفلنل از محلول آبی و تعیین میزان کاهش سمیت پساب

گلنار نوری سپهر^۱، مژگان امتیاز جو^{۱*}، محمد نوری سپهر^۲، عماد دهقانی فرد^۳

^۱گروه بیولوژی دریا، دانشکده علوم و فنون دریایی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران

^۲مرکز تحقیقات بهداشت، ایمنی و محیط، دانشگاه علوم پزشکی البرز، کرج، ایران

^۳گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی البرز، کرج، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۵/۲/۲۱ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۵/۲۷

چکیده

زمینه و هدف: در ایران با توجه به وجود و توسعه صنایع مختلف پتروشیمی و شیمیایی در کنار منابع آبی و آلودگی منابع آبی توسط مواد آلی سخت تجزیه پذیر، لزوم استفاده از یک روش مقرون به صرفه و موثر جهت حذف این آلاینده‌ها از آب آشامیدنی وجود دارد. هدف این مطالعه، بررسی کارایی نانولوله کربن مغناطیسی شده در حذف آلاینده ۴و۲-دی نیتروفلنل از محلول آبی و تعیین میزان کاهش سمیت پساب می‌باشد.

مواد و روش‌ها: آزمایشات جذب بصورت سیستم ناپیوسته صورت گرفت. سنتر جاذب نانولوله کربن فعال مغناطیسی شده به روش هم ترسیبی بود. متغیرهای زمان (۹۰-۱۲۰ دقیقه)، pH (۳-۱۱)، غلظت آلاینده (۱۰-۱۰۰ mg/L) و غلظت جاذب (۱-۲۰۵ g/L) در نظر گرفته شدند. جهت تعیین سمیت پساب خروجی از فرآیند جذب، از آزمون Bioassay توسط ارگانیسم دافنیامگنا استفاده شد و سمیت ۴۸ ساعته و ۹۶ ساعته آن مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج مطالعه نشان داد که در pH=۷، غلظت ۱۰ mg/L آلاینده و ۲۰۵ g/L جاذب، بیشترین راندمان حذف برابر ۹۷.۹۲٪ در زمان ۹۰ دقیقه بدست آمد. فرآیند جذب آلاینده از مدل فروندلیخ تبعیت نمود که بیانگر توزیع غیر یکنواخت و چند لایه ای جایگاه‌های فعال روی سطح جاذب و متعاقب آن جذب یون آلاینده در مکان‌های ناهمگن می‌باشد. نتایج مطالعه سمیت آلاینده قبل از فرآیند جذب بر روی ارگانیسم دافنیامگنا نشان داد که غلظت کشنده (LC50) ۴۸ و ۹۶ ساعته فاضلاب خام حاوی آلاینده به ترتیب در رقت برابر ۴۲ و ۳۸ درصد (۳.۸ و ۲.۴ mg/L) می‌باشد. **نتیجه گیری:** جاذب نانولوله کربن فعال مغناطیسی شده به دلیل راندمان بالای حذف آلاینده، قابلیت بازیابی و استفاده مجدد و فعالیت در pH خنثی، به عنوان گزینه مناسب حذف آلاینده ۴و۲-دی نیتروفلنل می‌باشد.

کلمات کلیدی: نانو لوله کربن مغناطیسی شده، ۴و۲-دی نیتروفلنل، کاهش سمیت، دافنیامگنا

* گروه بیولوژی دریا، دانشکده علوم و فنون دریایی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران
ایمیل: m_emptiazjoo@iau-tnb.ac.ir - شماره تماس: ۰۹۱۲۲۱۰۶۸۸۳

مقدمه

ترکیبات نیتروفل یکی از انواع مواد آلی پر مصرف در صنایع می باشد. این مواد به عنوان مداخله کننده در تولید مواد انفجاری، دارویی، آفت کشها، رنگ، محافظ چوب و مواد شیمیایی پاک کننده می باشد. مواد نیتروفل به دلیل سمیت و مقاومت به تجزیه میکروبی، به عنوان یکی از آلاینده های مهم محیط زیست در نظر گرفته شده اند. بنابراین، این ترکیبات به عنوان آلاینده های دارای تقدم در طبقه بندی سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا در نظر گرفته شده اند و استاندارد غلظت آنها در آبهای طبیعی باید کمتر از ۱۰ L/ng باشد.^{۱-۴}

دی نیتروفل (مخلوط تجاری ایزومر ۳و۲ و ۶و۲ و به طور عمده ایزومر ۲و۴) مهمترین ترکیب نیتروفل است که به طور وسیعی در صنایع شیمیایی به منظور تولید رنگهای نیتروز و مشتقات آن، اسید پیکریک، اسید پیکرامیک، دی آمینوفل دی هیدروکلراید، چسب مواد نگهدارنده چوب، پلاستی سائزرها، حلال ها، مواد قابل انفجار، آفت کشهایی نظیر پاراتیون، نیتروفل و تری اولیت استفاده می گردد. همچنین به عنوان بازدارنده پلیمریزاسیون در فرآیند تولید ترکیبات وینیل آروماتیک کاربرد دارد.^{۵-۶}

دی نیتروفل در فاضلاب صنایع شیمیایی و پتروشیمی و همچنین در مقادیر کمتر در فاضلابهای شهری و کشاورزی یافت می گردد. مهمترین منبع تولید کننده دی نیتروفل، صنایع تولید نیتروبنزن می باشد که ۲و۴-دی نیتروفل جزء اصلی فاضلاب معروف به آب قرمز بوده که از شستشوی کاستیک یا آمونیاکی صنایع پتروشیمی تولید کننده نیتروبنزن از بنزن ایجاد می گردد.^{۷-۹}

۲و۴-دی نیتروفل از مواد بسیار سمی بوده که تماس طولانی مدت با این ماده در انسان و حیوان از طریق استنشاق یا جذب پوستی با تاثیر بر مغز استخوان، سیستم اعصاب مرکزی و سیستم قلبی-عروقی باعث ایجاد کاتاراکت، تورم غدد لنفاوی، آگزما، از بین رفتن ناخن ها، افزایش نرخ

متابولیسم، افزایش دمای بدن، سردرد، تعریق شدید، تشنگی و خستگی می گردد. LC50 این آلاینده در زمان ۴ و ۲۴ ساعت برای دافنیا مگنا، به ترتیب برابر ۱/۴ و ۵/۴ میلی گرم در لیتر می باشد.^۲

بر اساس فشار بخار و حلالیت در آب و به دلیل حضور به شکل یونی در اثر $pKa=4.09$ ، فراریت آن از آب و هوا قابل اغماض است. ثابت تخمینی سرعت واکنش دی نیتروفل با اکسیژن اتمی و رادیکالهای پراکسی (RO₂) به ترتیب ۴×۱۰^۳ و ۵×۱۰^۵ مولار بر ساعت می باشد که اگر غلظت اکسیژن اتمی و رادیکالهای پراکسی در آبهای اوتروفیک متداول به ترتیب معادل ۹-۱۰ و ۱۲-۱۰ مولار می باشد. این واکنش در تجزیه دی نیتروفل اهمیتی نخواهد داشت. مقادیر آزمایشگاهی ثابت سرعت واکنش دی نیتروفل با اکسیژن اتمی برابر ۵×۱۰^۵ Molar.s می باشد که با در نظر گرفتن متوسط غلظت اکسیژن اتمی در آبهای تازه اوتروفیک (۱۴-۱۰×۴ مولار) و ثابت سرعت تجربی واکنش در تجزیه دی نیتروفل اثر بسیار جزئی خواهد داشت (نیمه عمر حدود ۵۰۰ روز).^۲

با توجه به اثرات سمی و زیست محیطی شدید آلاینده ۲و۴-دی نیتروفل و لزوم حذف و یا کاهش غلظت آنها در پسابهای صنایع، روشهای مختلف تصفیه و حذف این آلاینده بررسی گردیده است. در حال حاضر روشهای مختلفی برای تصفیه فاضلاب حاوی ترکیبات حاوی نیتروفل به کار می رود که شامل جذب، اکسیداسیون شیمیایی، ترسیب، تغلیظ، تبخیر و سوزاندن می باشد.^{۱۰-۳۸، ۶، ۵}

فرآیند جذب، یکی از روشهای متداول جهت حذف آلاینده های آلی از محیطهای آبی بوده که از مزایای آن می توان به ارزان بودن فرآیند (نسبت به سایر فرآیندهای تصفیه ای)، سادگی بهره برداری، جذب سریع و کارایی بالا، ظرفیت بالای جذب، خاصیت انتخابی، قابلیت احیای جاذب، استفاده مجدد از آن و بازیافت آلاینده جذب شده باعث

مطلوب بودن این فرآیند برای حذف آلاینده های آلی گردیده است. جذب، یک فرآیند انتقال جرم بوده که یک ماده از فاز مایع به سطح یک جامد منتقل شده و از طریق نیروهای فیزیکی یا شیمیایی اتصال می یابد.

استفاده از نانوتیوب های کربنی به جهت خصوصیات منحصر به فردشان توجهات گسترده ای را در جهت حل مشکلات زیست محیطی به خود معطوف ساخته است. نانوتیوب های کربنی جاذب های نسبتاً جدیدی بوده و به جهت ویژگی های فیزیکی و شیمیایی فوق العاده نسبت به سایر مواد جاذب با پایه کربن کاربرد فراوانتری را در زمینه جذب سطحی دارا می باشند.^{۷،۸} دارا بودن برخی خصوصیات از جمله ساختارهای متخلخل و پوک، مساحت سطح ویژه بالا، چگالی اندک و امکان برقراری پیوندهای قوی میان مولکول های مواد آلاینده و گروه های عامل دار سطحی این نانوتیوب ها،^{۹-۱۱} این مواد را به عنوان جاذبی مناسب جهت حذف مواد آلاینده از جریان های گازی و پالایش آلودگی ها در مقادیر بالا از محلول های مائی مطرح می سازد.^{۱۰-۱۲}

با این حال به دلیل ابعاد بسیار ریز این جاذبها، امکان جداسازی پس از انجام فرآیند همواره با مشکل مواجه بوده و بنابراین روشهای مختلفی برای تثبیت و یا جداسازی از محلولهای آبی ارائه شده است.^{۱۰}

یکی از روشهای جداسازی مواد با ساختار بسیار ریز، مغناطیسی کردن ماده با ذرات مغناطیسی (به طور معمول اکسید آهن) می باشد که پس از انجام فرآیند جذب آلاینده، جاذب از طریق ایجاد یک میدان مغناطیسی از محلول جدا گردیده و احیا می شود. هدف نهایی این مطالعه، بررسی کارایی نانولوله کربن مغناطیسی شده در حذف آلاینده ۴و۲-دی نیتروفلنل از محلول آبی می باشد.

مواد و روش ها

این تحقیق یک نوع مطالعه بنیادی - کاربردی می باشد که بصورت سیستم ناپیوسته و در آزمایشگاه شیمی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی البرز انجام گرفته است. نانولوله کربن از پژوهشگاه صنعت نفت تهران خریداری شد.

ستیز جاذب نانولوله کربن فعال مغناطیسی شده به روش هم نرسیبی بود. در مرحله اول، نانولوله های کربنی با اسید نیتریک غلیظ خالص سازی شده، سپس نانولوله های کربنی خالص شده توسط فرآیند فراصوت (در فرکانس مشخص ۱۲۰ kHz) در مخلوطی از اسید سولفوریک و اسید نیتریک قرار داده می شوند. پس از آن، جاذب آماده شده در محلول مخلوط حاوی کلرید آهن (II,III) قرار داده شده و دما تا حد مشخصی بالا رفته، سپس ۱۰ میلی لیتر آمونیاک اضافه شده و به واکنش اجازه داده شده تا به مدت ۲-۳ ساعت ادامه داشته باشد. نانولوله های کربنی مغناطیسی شده توسط میدان مغناطیسی بوجود آمده (۱/۴ تسلا) جداسازی شده و خشک می گردد.^{۱۱و۱۲}

پس از طی زمانهای تماس مشخص، مقدار نمونه برداشت شده و جاذب موجود توسط میدان مغناطیسی جدا گردید. برای اطمینان از جداسازی تمامی مقدار جاذب موجود در نمونه، از فیلترهای ۰.۲ میکرون تفلونی استفاده شد. برای تعیین غلظت آلاینده ۴و۲-دی نیتروفلنل در نمونه های اولیه و نهایی، از روش رنگ سنجی توسط دستگاه اسپکتروفتومتر و طول موج ۲۶۰ nm استفاده شد.^{۱۳و۱۲}

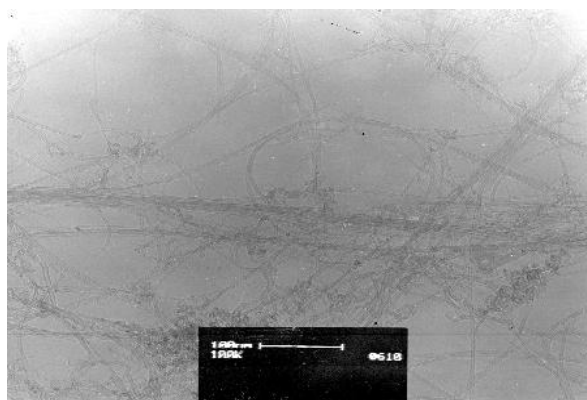
جهت تعیین سمیت پساب خروجی از فرآیند جذب، از آزمون Bioassay توسط ارگانیزم دافنیامگنا استفاده گردید. پس از تعیین شرایط بهینه حذف آلاینده ۴و۲-دی نیتروفلنل از محیط آبی در فاز ناپیوسته، پساب حاصله جهت تعیین سمیت مورد استفاده قرار گرفت. تعداد مشخصی از نوزاد دافنیامگنا که دارای یک سن مشخص بوده برای اینکار انتخاب شده و پس از وارد نمودن آنها به داخل نمونه تصفیه شده، تعداد دافنیای زنده و مرده شمارش گردیده و سمیت ۴۸ ساعته و

۹۶ ساعته آن مورد بررسی قرار گرفت.^{۱۳و۱۴} از آزمون Probit جهت آنالیز سمیت اولیه نمونه و پساب خروجی استفاده گردید.

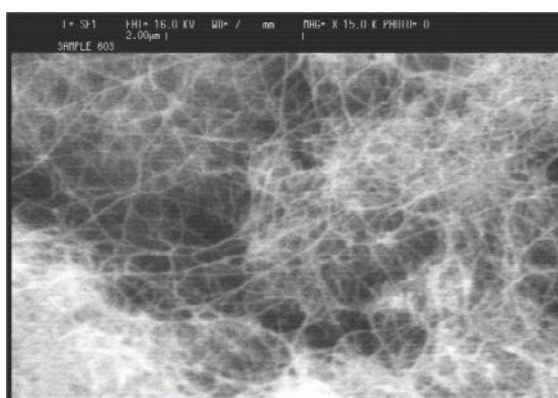
با توجه به تصاویر TEM, SEM تهیه شده از پژوهشکده نفت، مشاهده می‌شود که نانو لوله‌های کربنی تقریباً به صورت یکنواخت بوده و دارای قطر متوسط ۵ نانومتر و طول متوسط ۱۰۰ نانومتر هستند.

یافته‌ها

ویژگی‌های جاذب



ب



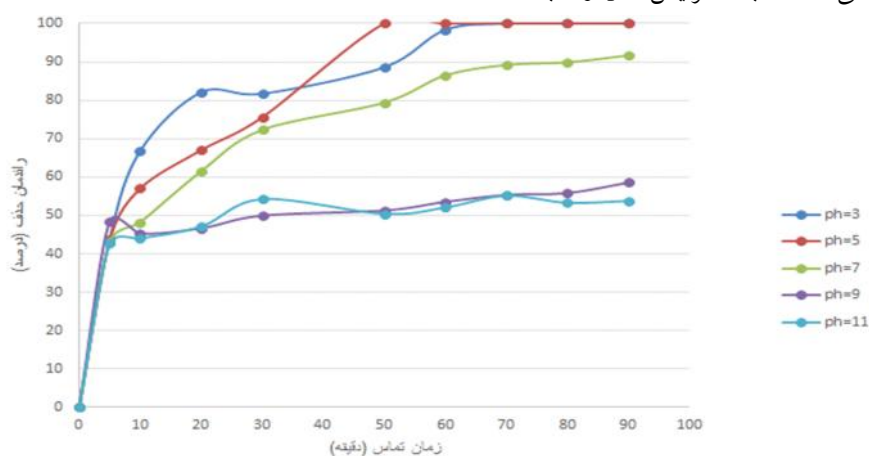
الف

شکل ۱: (الف) تصویر SEM، (ب) تصویر TEM مربوط به MWCNT مغناطیسی شده

کارایی جاذب کاهش می‌یابد. حداکثر بازدهی جاذب ۲ و ۴-دی نیتروفلنل (در زمان تعادل ۶۰ دقیقه) معادل ۹۸/۳۶٪ در pH=۳ بوده است و کمترین مقدار جاذب برابر با ۵۲/۰۸٪ در pH=۴ به دست آمد. باتوجه به نتایج، pH=۵ به عنوان pH بهینه کارایی و pH=۷ به عنوان pH بهینه بهره برداری انتخاب گردید.

تاثیر متغیر pH

تاثیر pHهای مختلف (۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱) بر کارایی جاذب ۲ و ۴-دی نیتروفلنل روی MWCNTs مغناطیسی شده در زمان‌های مختلف (۹۰-۰ دقیقه) در شکل ۲ نشان داده شده است. این شکل نشان می‌دهد که با افزایش pH از ۳ به ۱۱،

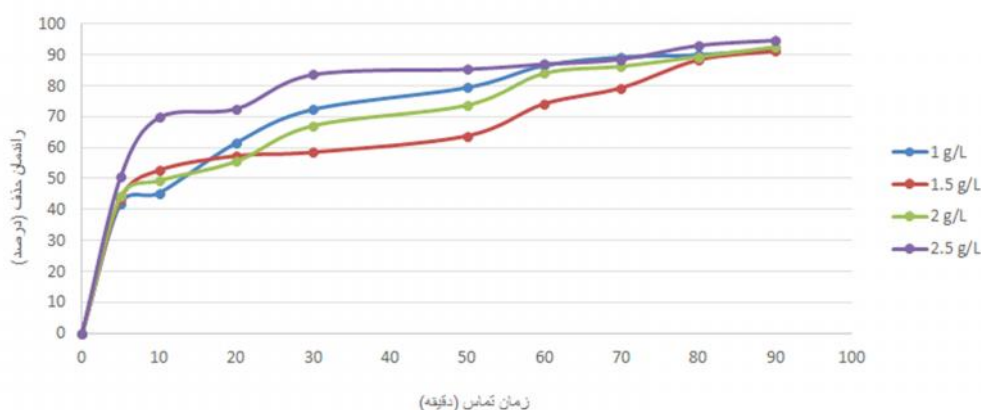


شکل ۲: راندمان حذف آلاینده ۲،۴ دی نیتروفلنل توسط نانو لوله کربن مغناطیسی شده از محلول آبی با تاثیر pH

تأثیر زمان تماس

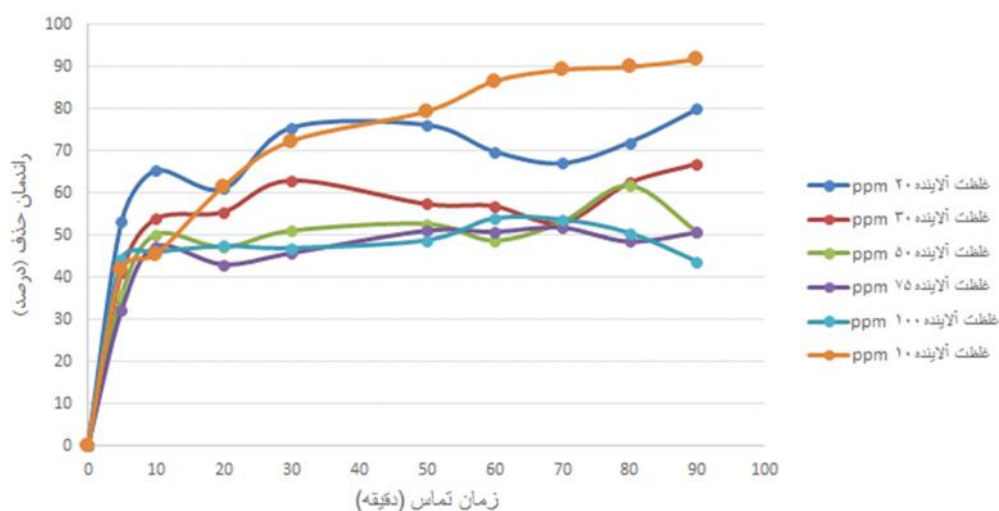
شکل ۳، تأثیر زمان تماس را بر جذب ۲ و ۴-دی نیتروفل بر روی نانو لوله‌های کربنی مغناطیسی شده در غلظت‌های مختلف مس (۱۰-۱۰۰ میلی گرم در لیتر) و pH ۷، طی زمان تعادل ۶۰ دقیقه نشان می‌دهد. همان طوری که مشاهده می‌شود، با افزایش زمان از لحظه شروع تا دقیقه ۵، میزان ۲ و ۴-دی نیتروفل جذب شده نیز افزایش می‌یابد و به حداکثر مقدار خود می‌رسد. اما با افزایش زمان تماس از دقیقه ۵ تا ۶۰، راندمان حذف با شیب ملایمتری افزایش یافته و تقریباً به حالت تعادل می‌رسد. بنابراین زمان ۶۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه برای ادامه آزمایشات جذب انتخاب گردید.

تأثیر غلظت‌های مختلف جاذب و آلاینده



شکل ۳: راندمان حذف آلاینده ۲، ۴-دی نیتروفل توسط نانو لوله کربن مغناطیسی شده از محلول با تأثیر غلظت‌های مختلف جاذب

تأثیر غلظت‌های مختلف جاذب و ماده جذب شونده در pH و زمان تماس بهینه بر روی بازدهی جذب در شکل ۳ و ۴ نشان داده شده است. شکل مذکور نشان می‌دهد که بازدهی جذب با افزایش مقدار جاذب و غلظت اولیه آلاینده به ترتیب افزایش و کاهش می‌یابد. به طوری که با افزایش مقدار جاذب از ۱ به ۵ گرم در لیتر، برای غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم در لیتر آلاینده، بازدهی جذب از ۸۶/۵٪ به ۹۲/۹۷٪ افزایش می‌یابد. همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت اولیه آلاینده از ۱۰ به ۱۰۰ میلی گرم در لیتر در مقدار جاذب ۲/۵ گرم در لیتر، بازدهی از ۹۲/۹۷ به ۵۶/۰۴٪ کاهش می‌یابد. در مطالعه حاضر مقدار ۲/۵ گرم در لیتر به عنوان مقدار بهینه جاذب انتخاب و از آن برای تعیین پارامترهای ایزوترم‌های جذب استفاده شد.

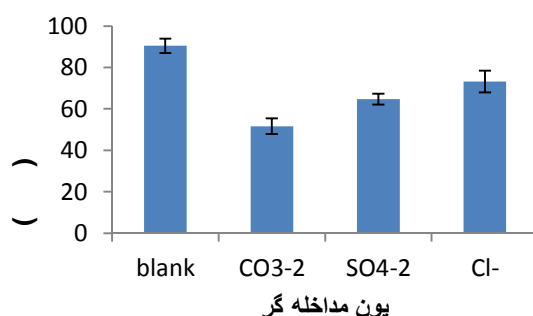


شکل ۴: راندمان حذف آلاینده ۲،۴ دی نیترو فنول توسط نانو لوله کربن مغناطیسی شده از محلول با تاثیر غلظت‌های مختلف آلاینده آبی با تاثیر pH

زمان تماس بهینه بر روی بازدهی جذب آلاینده ۲ و ۴-دی نیترو فنل نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌گردد، راندمان حذف آلاینده از حدود ۹۰/۴۴٪ برای نمونه شاهد، به ۵۱/۶٪ برای کربنات، ۶۴/۷٪ برای سولفات و ۷۳/۲٪ برای کلرور کاهش یافت.

تأثیر یون‌های مداخله‌گر

شکل ۵ تاثیر غلظت‌های مختلف یونهای مداخله‌گر کربنات، سولفات و کلرور (غلظت ۱/۵ mM) را در pH و



شکل ۵: راندمان حذف آلاینده ۲،۴ دی نیترو فنول توسط نانو لوله کربن مغناطیسی شده از محلول آبی با تاثیر یون‌های مختلف مداخله‌گر

شمارش شده و ثبت گردیده و داده‌ها توسط روش آماری رگرسیون پروبیت آنالیز گردید. نتایج شمارش دافنیاهای مرده در ادامه ارائه شده است.

بررسی میزان کاهش سمیت

پس از آنکه ارگانیس‌های دافنیا از محیط کشت اولیه وارد ظروف نهایی آزمایش شدند (به تعداد ۱۰ عدد در هر ظرف)، رقت‌های مختلف از محلول ۱۰۰mL اولیه وارد آنها شده و با گذشت زمان و در ساعات مختلف، تعداد دافنیاهای مرده

جدول ۱: نتایج حاصل از شمارش دافنیاهای مرده با گذشت زمان برای رفتهای مختلف جذب آلاینده ۴و۲-دی نیتروفلنل*

زمان (ساعت) رقت نمونه	۱۲	۲۴	۳۶	۴۸	۶۰	۷۲	۸۴	۹۶
۰/۱	۰	۰	۰	۱	۱	۱	۲	۲
۰/۲	۰	۰	۱	۲	۲	۲	۳	۳
۰/۳	۰	۰	۱	۲	۲	۲	۳	۳
۰/۴	۰	۱	۱	۲	۳	۳	۳	۴
۰/۵	۱	۱	۲	۳	۳	۳	۳	۴
۰/۶	۱	۲	۲	۳	۳	۳	۴	۵
۰/۷	۱	۲	۳	۴	۴	۴	۵	۵
۰/۸	۲	۳	۴	۴	۵	۵	۶	۷
۰/۹	۳	۴	۵	۶	۶	۷	۸	۹
۱	۴	۵	۶	۷	۸	۸	۱۰	۱۰
شاهد (آب رقیقسازی)	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۱	۱

* تعداد دافنیاهای زنده وارد شده به هر ظرف ۱۰ عدد بوده است

بحث

نتایج مطالعه نشان داد که جاذب MWCNT مغناطیسی، قادر به حذف موثر آلاینده ۴و۲-دی نیتروفلنل از محیطهای آبی میباشد. آنالیزهای آماری نشان داد که پارامترهای pH، غلظت جاذب، غلظت آلاینده، دما و زمان تماس بر روی راندمان حذف آلاینده موثر هستند.

تاثیر pH

pH محلول بر روی بار سطحی نانو ذرات تاثیر می گذارد. توزیع گروههای عامل اصلی مانند کربوکسیل و هیدروکسیل به عنوان عامل pH از طریق تیتراسیون اسید-بازی قابل محاسبه است. سنجش pH_{pzc} با توجه به منابع انجام شد و در حدود ۵ بدست آمد.^{۱۴} در $pH_{pzc} < pH$ ۴و۲-دی نیتروفلنل با بار منفی می تواند بر روی CNTs با بار مثبت جذب شوند. بنابراین جذب آلاینده همراه با افزایش pH کاهش می یابد.^{۱۵} pH نقطه صفر بار (pH ایزوالکتریک) نقش مهمی را در فرایند جذب ایفا می کند. از آنجایی که این pH برای CNTs، حدود ۵ بود لذا در مقادیر pH پایین تر از آن سطح CNTs

دارای بار مثبت شده و بنابراین متعاقب آن یک نیروی جاذبه قوی بین گروههای سطحی و آلاینده به وجود می آید، که نتیجه آن افزایش میزان جذب است.^{۱۶} اما در pHهای بالاتر از نقطه ایزوالکتریک CNTs، سطح جاذب دارای بار منفی شده و با آلاینده، ایجاد دافعه الکترواستاتیکی می کند و در نهایت منجر به کاهش میزان جذب می شود.^{۱۷و۱۸} در محیط قلیایی، به دلیل وجود یون OH^- ، فعالیت عاملهای کربونیل، کربوکسیل و هیدروکسیل که عامل جذب آلاینده در سطح جاذب می باشند افزایش یافته و در نتیجه میزان جذب، به دلیل عدم جذب سطحی مناسب، کاهش می یابد.^{۱۴}

جذب کمتر در محلول قلیایی به علت رقابت بین یون هیدروکسیل و آلاینده، در جذب بر روی سایت های جذب یکسان CNTs می باشد.^{۱۶} از آنجایی که در pH اسیدی راندمان حذف بیشتر بود، از این رو دامنه pH مورد آزمایش در محدوده ۵-۷ انتخاب گردید که البته $pH = 5$ به عنوان بهینه جذب و $pH = 7$ به عنوان بهینه بهره برداری بود. تفاوت در درصد حذف بیانگر نقش اساسی pH در میزان حذف می باشد. در حالیکه درصد جذب آلاینده در pHهای مختلف متفاوت می باشد، جذب با افزایش pH محلول از ۳ تا ۱۱

کاهش می‌یابد. از آنجایی که سایت‌های بازی پتانسیل زتای مثبت می‌دهد، بنابراین در pHهای کمتر، مقدار عمده ای از گروه‌های بازی که قادر به ایجاد بار سطحی منفی هستند، بر روی سطح حضور دارند. Lu و همکاران در سال ۲۰۱۳ در حذف ۲ و ۴-دی نیتروفل با نانو لوله‌های کربنی بیشترین میزان حذف را در $pH = 5.5$ بدست آوردند.^{۱۹} Krystyna Pyrzynska و همکاران در سال ۲۰۱۵ حذف چندین فلز سنگین با نانو ذرات کربنی را بررسی نمودند و بیشترین میزان حذف برای یونهای فلزی را در $pH = 6$ بدست آوردند.^{۲۰}

تأثیر زمان تماس

تأثیر تغییرات زمان تماس بر میزان جذب تا ۹۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد که با افزایش زمان تماس تا ۵ دقیقه اول، میزان جذب به سرعت افزایش یافته و از دقیقه ۵ تا ۶۰ در حدود جذب با شیب ملایمتری مشاهده شد. و در زمان حدود ۶۰ دقیقه به تعادل رسید. این امر به علت سطح موثر بالای نانو لوله‌های کربنی بوده که باعث انتشار یونهای آلاینده از محلول به سایت‌های فعال موجود در سطح جامد نانو لوله‌های کربنی اتفاق می‌افتد.^{۲۱} افزایش سریع ظرفیت جذب در مراحل ابتدایی فرایند ممکن است به دلیل بالا بودن امکان دسترسی یونهای فلزی مس و روی به جایگاه‌های اشباع نشده سطح کربن نانو تیوپ باشد. سپس با ادامه فرایند میزان دسترسی یون‌ها به این جایگاه‌ها کمتر شده و نهایتاً جذب در زمان خاصی به تعادل خواهد رسید. در زمان‌های پس از این تعادل ممکن است تغییرات میزان جذب خیلی کم و یا حتی ممکن است در برخی موارد عمل واجذب از سطح جاذب اتفاق افتد.

با توجه به نتایج به دست آمده معلوم گردید که فرایند جذب آلاینده توسط نانو لوله‌های کربنی مغناطیسی در زمان ۶۰ دقیقه به نقطه تعادل رسیده است و بعد از آن تغییرات قابل ملاحظه ای مشاهده نشده است. این امر می‌تواند به دلیل پر

شدن مکان‌های فعال روی سطح جاذب و یا کامل شدن ظرفیت جاذب باشد. مشابه این یافته‌ها در مطالعه سایر محققین پیرامون جذب آلاینده‌های فنله روی جاذب‌های مختلف گزارش شده است.^{۲۲-۲۴} با افزایش غلظت اولیه ماده جذب شونده، راندمان حذف کاهش و زمان رسیدن به تعادل نیز کوتاه تر می‌گردد و بر عکس با کاهش غلظت اولیه، شانس برخورد مولکول‌های ماده جذب شونده با سطح جاذب کم شده و نهایتاً رسیدن به زمان تعادل نیازمند افزایش تماس است.^{۲۵}

تأثیر مقدار جاذب

بررسی تغییرات غلظت نانو لوله‌های کربنی نشان داد که با افزایش غلظت نانو لوله ها، میزان جذب آلاینده ۲ و ۴-دی نیتروفل نیز افزایش می‌یابد که این به دلیل افزایش سایت‌های جذب آزاد روی سطح یا به عبارتی سطح ویژه نانو لوله‌ها می‌باشد.^{۲۶} میزان جذب آلاینده با افزایش دز جاذب افزایش یافته و حداکثر جذب در ۲/۵ گرم در لیتر جاذب به دست آمد. مشابه این حالت برای تأثیر غلظت جاذب در سایر مقالات گزارش شده است.^{۲۶، ۱۹}

تأثیر غلظت اولیه آلاینده

نانو لوله‌های کربنی از توانایی مناسبی برای حذف آلاینده ۲ و ۴-دی نیتروفل برخوردار است. عمده فرآیند حذف آلاینده در لحظه‌های اولیه و در زمان ۵ دقیقه ابتدایی شروع واکنش رخ داده است که این پدیده نشان دهنده سرعت سریع فرآیند جذب توسط نانو لوله‌های کربنی می‌باشد. با افزایش میزان غلظت آلاینده، از طرفی میزان جذب به ازای واحد جرم ماده جاذب افزایش و از طرف دیگر درصد حذف کاهش می‌یابد. در حقیقت با داشتن غلظت اولیه بیشتر، یک نیروی محرکه برای غلبه بر همه موانع انتقال جرم از آلاینده، بین محلول و فاز جامد پدید می‌آید. بنابراین افزایش میزان جذب به ازای

واحد جرم ماده جاذب دیده شد. از طرف دیگر، به دلیل افزایش غلظت آلاینده در محلول و رسیدن به حالت اشباع در حالت تعادل، درصد حذف کاهش یافته است. در ادامه جهت بررسی سایر متغیرها، غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم در لیتر به عنوان غلظت اولیه بهینه انتخاب شد. نتایج نشان داد که به ترتیب برای غلظتهای اولیه ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، در ۵ دقیقه اول فرآیند جذب، راندمان حذف به ترتیب به مقادیر ۴۱/۸۵، ۵۳/۲۵، ۴۱/۱۹، ۳۵/۹، ۳۲/۲۲ و ۲۴/۲۹ میلی گرم بر لیتر کاهش یافته است. با توجه به ثابت بودن میزان دز جاذب و محدود بودن تعداد سایت های جذب موجود، کاهش درصد حذف آلاینده متناظر با افزایش غلظت آلاینده ورودی منطقی خواهد بود.^{۱۹، ۲۴، ۲۶}

ایزوترم جذب آلاینده

ایزوترم های جذب به منظور تعریف جرم جذب شده از ماده جذب شونده به ازای واحد جرم ماده جاذب استفاده می شوند. در بین مدل های ایزوترمی، ایزوترم های فروندلیچ (Freundlich) و لانگمویر (Langmuir) به طور گسترده تری مورد استفاده قرار می گیرند. در این مطالعه از مدل های ایزوترمی فروندلیچ و لانگمویر برای رسم داده های جذب استفاده گردید (۲۷، ۲۸). منحنی های ایزوترم جذب لانگمویر و فروندلیچ در شکل ۵-۱ و ۵-۲ نشان داده شده است. بر

اساس معادله لانگمویر

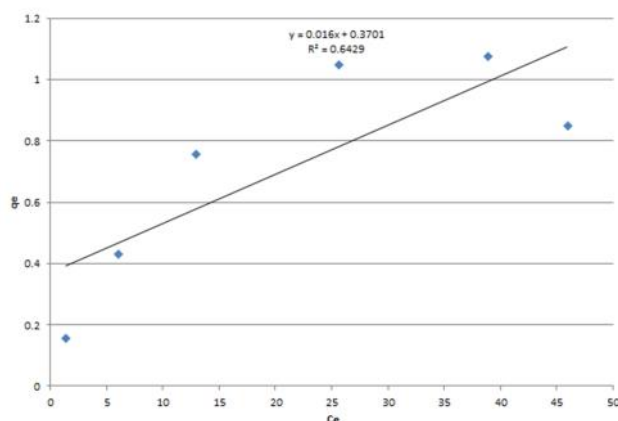
$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

مقادیر q_{\max} و R^2

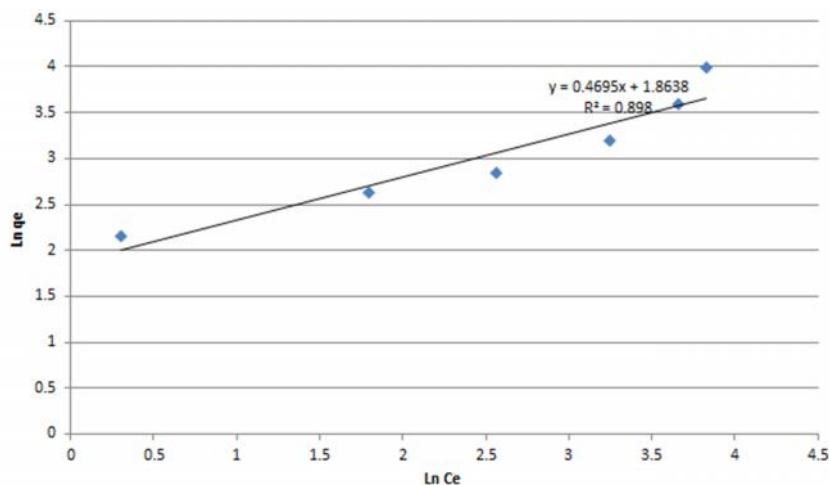
برای مس به ترتیب ۸/۶۵ mg/g و ۰/۶۴ محاسبه شد. در این رابطه C_e غلظت تعادلی آلاینده (mg/L)، K_L معرف قدرت جذب ($dm^3 \cdot mol^{-1}$) و q_{\max} معرف حداکثر میزان جذب سطحی ($mol \cdot m^{-2}$) می باشد. براساس معادله فروندلیچ

$$\log(q_{eq}) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log(C_{eq})$$

مقادیر K_f ، R^2 به ترتیب ۰/۵۲ و ۱/۵۷۷ و ۰/۸۹ محاسبه شد که C_e غلظت تعادلی آلاینده (mg/L) و K_f معرف ظرفیت جاذب ($dm^3 \cdot mol^{-1}$) و n معرف شدت جذب می باشد. پارامترهای ایزوترم های لانگمویر و فروندلیچ در جدول ۱ و ۲ گزارش شده است. با توجه به نتایج ایزوترم های جذب رسم شده، مشخص شد که معادله ایزوترم جذب فروندلیچ دارای ضریب همبستگی بالاتر و مناسبتری نسبت به ایزوترم لانگمویر بوده و در نتیجه جذب از مدل فروندلیچ به خوبی تبعیت می کند. از آنجایی که ایزوترم های فروندلیچ و لانگمویر نشان دهنده جذب تک لایه در مقابل جذب دو لایه ایزوترم بت می باشند، می توان نتیجه گرفت جذب یونهای آلاینده توسط نانو لوله های کربنی مغناطیسی به صورت دو لایه ای انجام شده است. مدل فروندلیچ بیان می کند که توزیع جایگاه های فعال روی سطح جاذب غیر یکنواخت و در چند لایه بوده و متعاقب آن جذب یون آلاینده در مکان های ناهمگن رخ داده است.^{۱۸}



شکل ۶: مدل ایزوترم لانگمویر جذب آلاینده ۲و۴-دی نیتروفلن توسط نانولوله کربن مغناطیسی در شرایط بهینه



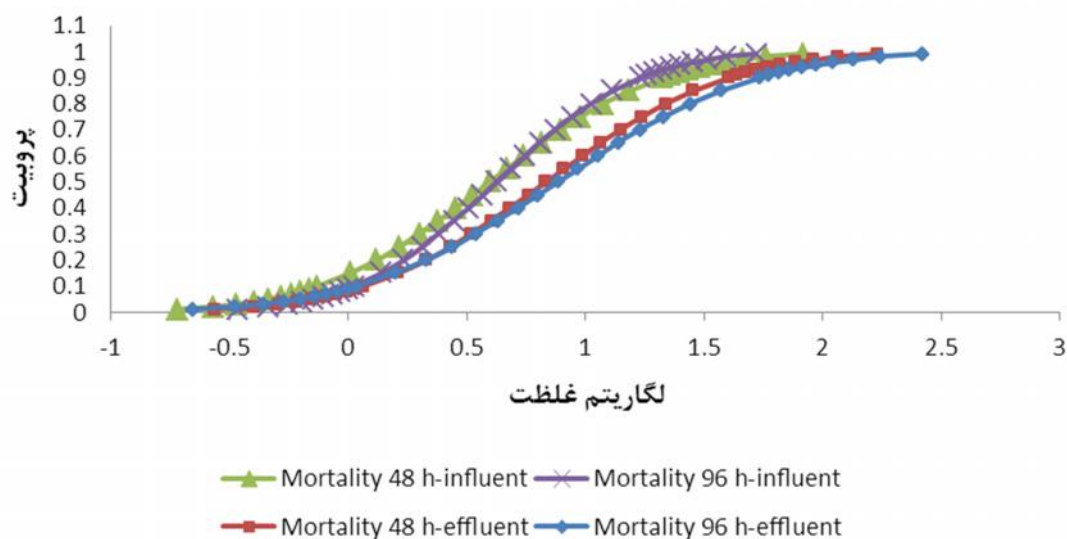
شکل ۷: مدل ایزوترم فروندلیچ جذب آلاینده ۲و۴-دی نیتروفلن توسط نانولوله کربن مغناطیسی در شرایط بهینه

(LC50) ۴۸ و ۹۶ ساعته برای پساب تصفیه شده آلاینده ۲و۴-دی نیتروفلن حدود ۸۰٪ کاهش یافته است که نشان می‌دهد که جاذب نانولوله کربن مغناطیسی قادر به کاهش معنادار میزان سمیت حاد و مزمن پساب خروجی شده است. لازم به ذکر است که اگرچه راندمان حذف آلاینده ۲و۴-دی نیتروفلن در شرایط بهینه، حدود ۹۰٪ بوده و در نتیجه میزان سمیت نیز باید بسیار بیشتر کاهش می‌یافت، اما احتمالاً به دلیل ورود و باقی ماندن آلاینده و مقداری از جاذب در محلول، سمیت پساب همچنان وجود دارد.

بررسی سمیت پساب تصفیه شده با استفاده از ارگانسیم دافنیا مگنا

مطالعه سمیت پسابهای تصفیه شده حاوی آلاینده‌های خطرناک، یکی از روشهای مناسب جهت بررسی پتانسیل دفع پساب تصفیه شده به محیط می‌باشد.

با توجه به شکل ۸، نتایج مطالعه سمیت آلاینده ۲و۴-دی نیتروفلن قبل از فرآیند جذب بر روی ارگانسیم دافنیا مگنا نشان داد که غلظت کشنده (LC50) ۴۸ و ۹۶ ساعته فاضلاب خام حاوی آلاینده ۲و۴-دی نیتروفلن به ترتیب در رقت برابر ۴۲ و ۳۸ درصد ($4/2$ و $3/8$ mg/L) می‌باشد. غلظت کشنده



شکل ۸: مقایسه سمیت حاد و مزمن (۴۸ ساعته و ۹۶ ساعته) آلاینده ۲و۴-دی نیتروفل موجود در محلول اولیه و پساب تصفیه شده توسط فرآیند جذب توسط نانولوله کربن مغناطیسی شده در شرایط بهینه

۲۰ mg/L) دسته بندی سمیت مواد برای مایعات و برای ورود از طریق گوارش سازمان بهداشت جهانی میباشد که با انجام فرآیند تصفیه، کاهش حدود ۸۰٪ سمیت پساب و انتقال عدد سمیت به دسته Ib (بسیار خطرناک-سمیت بین ۲۰۰ mg/L-۲۰) حاصل گردید.^{۲۹}

در مطالعه‌ای که توسط سازمان ATSDR (۱۹۹۵) انجام شد، میزان سمیت حاد و مزمن (LC50 ۴۸ و ۹۶ ساعته) ترکیب ۲و۴-دی نیتروفل به ترتیب برابر ۴/۵ و ۴/۱ mg/L گزارش شد که تقریباً با نتایج مطالعه حاضر برابری می‌کند.^{۳۰}

لازم به ذکر است که عدد سمیت به‌دست آمده مربوط به فاضلاب اولیه در Ia (فوق العاده خطرناک-سمیت کمتر از

منابع

- Ahmadimoghaddam M, Mesdaghinia AR, Naddafi K, Nasser S. Degradation of 2,4-Dinitrophenol by Photo Fenton Process. Asian J Chem 2010;22(2):1009-16.
- ATSDR. Toxicological Profile for Dinitrophenols. Atlanta: Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 1995.
- Chaaara D, Pavlovic I, Bruna F, Ulibarri M, Draoui K, Barriga C. Removal of nitrophenol pesticides from aqueous solutions by layered double hydroxides and their calcined products. Applied Clay Science. 2010;50(3):292-8.
- Kulkarni P. Nitrophenol removal by Simultaneous Nitrification Denitrification (SND) using *T. pantotropha* in Sequencing Batch Reactors (SBR). Bioresource technology. 2012.
- Ghosh A, Khurana M, Chauhan A, Takeo M, Chakraborti AK, Jain RK. Degradation of 4-Nitrophenol, 2-Chloro-4-nitrophenol, and 2,4-Dinitrophenol by *Rhodococcus imtechensis* Strain RKJ300. Results Environmental Science & Technology 2010;44(3):1069-77.
- Wang H, Wang H-L, Jiang W-F, Li Z-Q. Photocatalytic degradation of 2,4-dinitrophenol (DNP) by multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)/TiO₂ composite in aqueous solution under solar irradiation. Water Research. 2009;43(1):204-10.
- Zhao S, Ma H, Wang M, Cao C, Yao S. Study on the Role of Hydroperoxyl Radical in Degradation of p-Nitrophenol Attacked by Hydroxyl Radical Using Photolytical Technique. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2013;259:17-24.
- Ghaemi N, Madaeni SS, Alizadeh A, Daraei P, Zinatizadeh AA, Rahimpour F. Separation of nitrophenols using cellulose acetate nanofiltration membrane: Influence of surfactant additives. Separation and Purification Technology. 2012;85:147-56.
- Guo Z, Feng R, Li J, Zheng Z, Zheng Y. Degradation of

- 2,4-dinitrophenol by combining sonolysis and different additives. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;158(1):164-9.
10. Pradhan AA, Gogate PR. Removal of 2,4-dinitrophenol using hydrodynamic cavitation and Fenton chemistry at pilot scale operation. *Chemical Engineering Journal*. 2010;156(1):77-82.
11. Nethaji S, Sivasamy A, Mandal A. Preparation and characterization of corn cob activated carbon coated with nano-sized magnetite particles for the removal of Cr (VI). *Bioresource technology*. 2013;134:94-100.
12. Yao X, Wu H, Wang J, Qu S, Chen G. Carbon nanotube/poly (methyl methacrylate)(CNT/PMMA) composite electrode fabricated by in situ polymerization for microchip capillary electrophoresis. *Chemistry-a European Journal*. 2007;13(3):846-53.
13. Sponza DT, Kuscü ÖS. Relationships between acute toxicities of para nitrophenol (p-NP) and nitrobenzene (NB) to *Daphnia magna* and *Photobacterium phosphoreum*: Physicochemical properties and metabolites under anaerobic/aerobic sequential. *Journal of hazardous materials*. 2011;185(2):1187-97.
14. Mobasherpour I, Salahi E, Ebrahimi M. Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu (II) from aqueous solutions onto multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Saudi Chemical Society*. 2014;18(6):792-801.
15. Pyrzynska K. Carbon nanostructures for separation, preconcentration and speciation of metal ions. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2010;29(7):718-27.
16. Tofighy MA, Mohammadi T. Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;185(1):140-7.
17. Kabbashi NA, Atieh MA, Al-Mamun A, Mirghami ME, Alam M, Yahya N. Kinetic adsorption of application of carbon nanotubes for Pb (II) removal from aqueous solution. *Journal of Environmental Sciences*. 2009;21(4):539-44.
18. Kosa SA, Al-Zhrani G, Salam MA. Removal of heavy metals from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes modified with 8-hydroxyquinoline. *Chemical Engineering Journal*. 2012;181:159-68.
19. Lü X, Wu Z, Shen J, Feng J, Wang Y, Song Y. Electrochemical Behavior of 2, 4-Dinitrophenol at Multi-Walled Carbon Nanotube-Modified Glassy Carbon Electrode and Its Application. *Int J Electrochem Sci*. 2013;8:2229-37.
20. Pyrzynska K. Application of Solid Sorbents for Enrichment and Separation of Platinum Metal Ions. *Platinum Metals in the Environment*: Springer; 2015. p. 67-78.
21. Liu X, Wang M, Zhang S, Pan B. Application potential of carbon nanotubes in water treatment: a review. *Journal of Environmental Sciences*. 2013;25(7):1263-80.
22. Asmaly HA, Abussaud B, Saleh TA, Gupta VK, Atieh MA. Ferric oxide nanoparticles decorated carbon nanotubes and carbon nanofibers: From synthesis to enhanced removal of phenol. *Journal of Saudi Chemical Society*. 2015.
23. Asmaly HA, Saleh TA, Laoui T, Gupta VK, Atieh MA. Enhanced adsorption of phenols from liquids by aluminum oxide/carbon nanotubes: Comprehensive study from synthesis to surface properties. *Journal of Molecular Liquids*. 2015;206:176-82.
24. Tóth A, Töröcsik A, Tombácz E, László K. Competitive adsorption of phenol and 3-chlorophenol on purified MWCNTs. *Journal of colloid and interface science*. 2012;387(1):244-9.
25. Li M, Hsieh T-C, Doong R-A, Huang C. Tuning the adsorption capability of multi-walled carbon nanotubes to polar and non-polar organic compounds by surface oxidation. *Separation and Purification Technology*. 2013;117:98-103.
26. Lazo-Cannata JC, Nieto-Márquez A, Jacoby A, Paredes-Doig AL, Romero A, Sun-Kou MR, et al. Adsorption of phenol and nitrophenols by carbon nanospheres: Effect of pH and ionic strength. *Separation and purification Technology*. 2011;80(2):217-24.
27. Freundlich H. Over the adsorption in solution. *J Phys Chem*. 1906;57(385):e470.
28. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*. 1918;40(9):1361-403.
29. Van den Berg M, Birnbaum LS, Denison M, De Vito M, Farland W, Feeley M, et al. The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicological sciences*. 2006;93(2):223-41.
30. Health UDo, Services H. PHS, ATSDR Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). Atlanta, GA. 1995.

Performance Evaluation of Magnetic-Multiwalled Carbon Nanotube in Removal of 2,4-DNP from Aqueous Solutions and Determining Toxicity Reduction

Golnar Nourisepehr¹, Mozghan Emtiazjoo*¹, Mohammad Nourisepehr^{2,3}, Emad Dehghanifard^{2,3}

1. Department of Marine Biology, School of Marine Science and Technology,
Islamic Azad University, North Tehran Branch, Tehran, Iran

2. Research Center for Health, Safety and Environment, Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran

3. Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health,
Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran

*E-mail: m_emtiazjoo@iau-tnb.ac.ir

Received: 10 May 2016 ; Accepted: 17 Aug 2016

ABSTRACT

Background and Objective: In Iran, due to vast development of different chemical and petrochemical industries and water resource pollution to refractory organic matters, using a cost-effective method for the removal of those pollutant from drinking water. The aim of this study was to evaluate the performance of magnetic-multiwalled carbon nanotube for the removal of 2,4-dinitrophenol from aqueous solutions and determining toxicity reduction of the effluent.

Methods: Adsorption experiments were conducted in a batch system. Magnetic-multiwalled carbon nanotubes were synthesized by co-precipitation method. Variables of contact time (0-90 min), pH (3, 5, 7, 9, 11), pollutant concentration (10-100 mg/L) and adsorbent concentration (1-2.5 g/L) were considered. For the determination of toxicity reduction of the effluent, the Bioassay tests were applied by using *Daphnia magna* which toxicity of 48h and 96 h were obtained.

Results: Results were showed that the maximum removal of 92.97% in the contact time of 90 min were obtained in pH=7, pollutant concentration of 10 mg/L and adsorption concentration of 2.5 g/L. The adsorption process was in accordance with Freundlich isotherm which showed non-uniform and multi-layered adsorption on the surface of the adsorbent and heterogeneous adsorption. The results of the toxicity of 2,4-DNP, before the adsorption process, on the *Daphnia magna* organism showed that the lethal concentration (LC50) 48h and 96 h of the raw wastewater was 42 and 38 percent (4.2 and 3.8 mg/L), respectively.

Conclusions: The magnetic-multiwalled carbon nanotube adsorbent could be a proper choice for removal of 2,4-DNP, due to high removal efficiency, recyclability, reusability and activity in neutral pH.

Keywords: Magnetic-Multiwalled Carbon Nanotube; 2,4-DNP; Toxicity Reduction, *Daphnia Magna*