

بهینه سازی فرایند جذب فناترن بر روی نانوتیوب کربنی چنددیواره

رضوان عابدینلو^۱ - سید جمال‌الدین شاه ظاهری^{۲*} - روح‌الدین مرادی^۱ - راضیه دیوانی^۲ - کمال اعظم^۴

shahtaheri@tums.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۹۴/۵/۲۸

تاریخ دریافت: ۹۳/۷/۲۸

مکیده

مقدمه: هیدروکربن‌های چندحلقه‌ای آروماتیک (PAHs) متعلق به گروهی از آلاینده‌های آلی پایدار (POPs) هستند که در محیط زیست نتیجه‌ی احتراق ناقص مواد آلی، فوران آتش فشان‌ها و آتش سوزی جنگل‌ها و مزارع کشاورزی می‌باشند، اما عمده منبع تولید این آلودگی‌ها عامل انسانی است. این ترکیبات امروزه جزء نگرانی‌های اصلی در موضوع آلاینده‌ها بوده و می‌توانند به راحتی وارد سیستم‌های خشکی و آبی شوند. جذب مولکول‌های هیدروکربن‌های آروماتیک و پلی آروماتیک بر روی سطوح نانوتیوب‌های کربنی (CNTs) در طی سال‌های اخیر افزایش یافته است.

روش کار: در این مطالعه جذب فناترن (به عنوان نماینده‌ای از گروه هیدروکربن‌های چندحلقه‌ای آروماتیک) بر روی نانو تیوب کربنی چنددیواره در محیط آلی بررسی شد. تمام آزمایشات در محیط آزمایشگاه با دمای 24 ± 2 صورت گرفت. متغیرهای مختلف شامل نوع حلال، حجم حلال، pH محیط، زمان جذب و غلظت فناترن بهینه و بیشترین راندمان جذب تحت عوامل بهینه سازی شده به دست آمد. نمونه‌ها با دستگاه HPLC آنالیز شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که متانول با حجم ۱۰ میلی لیتر، با زمان جذب ۱/۵ ساعت و غلظت ۱/۳ ppm بیشترین راندمان جذب را دارد. pH محیط تاثیری در راندمان جذب نشان نداد.

نتیجه گیری: نانوتیوب‌های کربنی چنددیواره ظرفیت جذب بالایی برای جذب فناترن دارند. در محیط آلی میزان جذب فناترن بر روی جاذب نانویی کربنی از نوع چنددیواره بالاتر از ۹۰٪ و با توجه به ماده مصرفی در این مطالعه ۹۲٪ به دست آمد. تکرارپذیری روز به روز و در طول یک روز نتیجه فوق‌الذکر را تایید کردند.

کلمات کلیدی: جذب، فناترن، نانوتیوب‌های کربنی چنددیواره، HPLC

۱- کارشناس رشته مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

۲- استاد گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

۳- کارشناس آزمایشگاه بهداشت حرفه‌ای، گروه بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

۴- دانشیار گروه آمارو اپیدمیولوژی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

مقدمه

United states environment Environmental Protection Agency)، ۱۶ PAHs را به عنوان آلاینده براساس ساختار و ضروریات بهداشت محیط زیست و انسانی اولویت بندی کرده است. این ترکیبات معمولاً در ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خود به‌طور قابل ملاحظه‌ای تفاوت دارند (Kaushik *et al.*, 2006).

PAHs به‌طور عمده توسط کبد و کلیه برداشت، متابولیزه و در صفرا و ادرار ترشح می‌شوند (Doug- las *et al.*, 1971). تماس با این مواد در نمونه‌های حیوانی به عنوان عامل آسیب کبدی گزارش شده است. PAHs از طریق سیستم تنفسی، لوله گوارشی و پوست جذب می‌شوند. به علت فرآیند کند دگرگونی زیستی، این ترکیبات نمی‌توانند به راحتی توسط مواد بیولوژیکی از بین بروند (Nowack, *et al.*, 2007). بر اساس مطالعات انجام شده ترکیبات کربنی برای جذب PAHs و ترکیبات مشابه مورد استفاده قرار گرفته اند. در هر حال امروزه مواد کربنی در مقیاس نانو، ترکیبات قابل ملاحظه‌ای در ارزیابی هیدروکربن‌های چندحلقه‌ای آروماتیک تلقی می‌شوند. (Viñas *et al.*, 2005). جذب مولکول‌های هیدروکربن‌های آروماتیک و پلی آروماتیک بر روی سطوح نانوتیوب‌های کربنی (CNTs) Carbon nano tubes در طی سال‌های اخیر افزایش یافته است. فولرین، نانوتیوب‌های کربنی تک دیواره single wall Carbon nano tubes SWCNTs و نانوتیوب‌های کربنی چنددیواره MWCNTs Multi wall Carbon nano tubes از بین تمام نانوتیوب‌ها بیشتر از سایر مواد جلب توجه کرده‌اند. هنگامی که این ترکیبات کشف شدند، ویژگی‌های منحصر به فرد شیمیایی و فیزیکی آن‌ها منجر به کاربردهای وسیع این مواد در حوزه‌های مختلف

هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) متعلق به گروهی از آلاینده‌های آلی پایدار POPs (Persistent Organic Pollutants) هستند. این گروه از آلاینده‌های ارگانیک پایدار، در برابر تخریب مقاوم بوده و می‌توانند برای مدت طولانی در محیط باقی بمانند و منجر به اثرات زیست محیطی شوند (Wania *et al.*, 1996). هیدروکربن‌های چندحلقه‌ای آروماتیک (که به ویژگی‌های سمی، خاصیت سرطان زایی و موتاژنی شناخته شده‌اند) شامل دو یا چند حلقه آروماتیک به هم چسبیده از اتم‌های کربن و هیدروژن با ساختار بنزنی هستند. طیف گسترده‌ای از هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای در محیط زیست در نتیجه‌ی احتراق ناقص مواد آلی، فوران آتش فشان‌ها و آتش سوزی جنگل‌ها و مزارع کشاورزی به وجود می‌آیند (Beyea *et al.*, 2008)، اما عمده منبع تولید این آلودگی‌ها عامل انسانی است. بیشترین مقدار این ترکیبات از طریق فعالیت‌های انسانی، بویژه احتراق ناقص سوخت‌های فسیلی در اتومبیل‌ها، پالایشگاه‌ها، سایر فرآیندهای صنعتی (همانند تولید دوده صنعتی، تولید قیر و صنعت آسفالت)، گرمایش منازل، نیروگاه‌های برق، دود سیگار، سوزاندن زباله در هوای آزاد و زباله سوزها و سایر فعالیت‌ها به سیستم خشکی و آبی وارد می‌گردد (Viñas *et al.*, 2005). PAHs ترکیبات آب‌گریزی هستند و ماندگاری آن‌ها در محیط زیست عمدتاً به علت حلالیت کم‌شان در محیط می‌باشد (Cerniglia. 1992). PAHs یکی از نگرانی‌های اصلی در شبکه‌های آبی به علت اثرات نامطلوب در آب‌های زیر زمینی می‌باشد. (Ania *et al.*, 2007). آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا USEPA

نانوتیوب‌های کربنی چنددیواره از چندین لوله کربنی تک دیواره تشکیل شده اند و نواحی وسیع و ظرفیت بالای جذب را دارا می‌باشد که در درجه اول این خواص به طور چشمگیری به علت سطوح آب‌گریزی و ساختار منحصر به فرد حفره‌های داخلی تیوب می‌باشد. Cai و همکارانش نشان دادند که آرایش شش ضلعی اتم‌های کربن در ورقه‌های گرافیکی سطوح CNTs، تعامل بسیار زیادی با حلقه‌های دوبنزی دی اکسین دارند، بنابراین، به این نتیجه رسیدند که MWCNTs نیز توانایی جذب PAHs را که شامل دو یا تعداد بیشتری حلقه بنزی می‌باشند دارند (Kun Yang *et al.*, 2006).

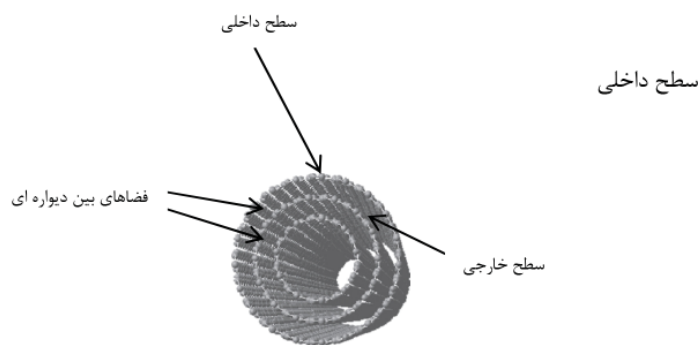
در مقاله حاضر، سعی شده است عوامل مؤثر بر روی بالاترین راندمان جذب فنانترن در جاذب نانوکربنی چنددیواره، هم‌چون نوع حلال، حجم حلال، زمان جذب، غلظت فنانترن و pH محیط، در یک محیط آلی مورد مطالعه قرار گیرد.

روش کار

مواد

نانوتیوب کربنی چنددیواره از پژوهش‌گاه صنعت نفت ایران خریداری گردید. تمامی حلال‌های مورد استفاده (شامل اتانول، متانول، آب HPLC

هم‌چون تبدیل انرژی، داروسازی، اپتیک و حسگرها شد. به علت سطوح آب‌گریز بودن PAHs، واکنش‌های قوی بین نانوتیوب‌های کربنی و موادشیمیایی آلی انتظار می‌رود (Mauter *et al.*, 2008; Liu *et al.*, 2004). مطالعات متعدد نشان می‌دهد که CNTs جاذب‌های مؤثری برای مواد شیمیایی آلی در استخراج فاز جامد و آب در مقایسه با کربن فعال هستند (Pyrzynska *et al.*, 2007; Yang *et al.*, 2007). واکنش‌های قوی به شدت خطرات زیست محیطی مواد آلی را تغییر می‌دهد. به علاوه به علت ساختار مناسب تعریف شده و سطوح یکنواخت این مواد در مقایسه با کربن فعال، به نظر می‌رسد CNTs انتخاب خوبی جهت مطالعه جذب و واجذب مواد آلی باشند (Ferguson *et al.*, 2008; Borm *et al.*, 2002). به منظور کاربردهای محیطی، مطالعات زیادی بر روی CNTs جهت حذف آلاینده‌های آلی، فلزات، فلوراید و رادیونوکلوئید صورت گرفته است. بیشتر این مطالعات بر جذب بخارات آلی و فلزات تمرکز کرده اند و مطالعات کمی جهت واکنش‌های بین آلاینده‌های آلی و کربن نانوتیوب در فاز آبی صورت گرفته است. مطالعه جذب ساختارهای مختلف نانومواد و ویژگی‌های جذب هنوز کافی نیست (Peng *et al.*, 2003; K Yang *et al.*, 2006).



شکل ۱. نانوتیوب‌های کربنی چنددیواره (K. Yang, B. Xing / Environmental Pollution 145 (2007) 529e537)

از جاذب نانوکربنی چنددیواره با استفاده از ترازو وزن شده و به محلول‌ها اضافه شده و بعد از ۲۰ دقیقه قرارگرفتن در شیکر به مدت ۲ ساعت در دمای ± 2 درجه آزمایشگاه نگهداری شدند. سپس پس از فیلتراسیون ساده، مایع شفاف بالای ظرف برداشته شده و به دستگاه تزریق شده و میزان جذب قرائت می‌شد. درصد راندمان جذب هر سطح از متغیرها نیز با فرمول ذیل محاسبه گردید. با در نظر گرفتن حد وسط هریک از متغیرها در هر بخش، یک متغیر بهینه شده و بعد از بهینه شدن آن، با ثابت در نظر گرفتن آن متغیر و ورود به مراحل بعدی، پارامترهای دیگر بهینه گردیدند. روش مورد استفاده در این کار روش One Variable at a Time بوده که یکی از روش‌های معتبر شناخته شده در بهینه سازی است. با ثابت در نظر گرفتن تمام متغیرهای هر سطح تنها یک عامل در هر مرحله سنجیده می‌شود. در نتیجه اثر متقابل متغیرها کنترل می‌گردد. جهت اعتبارسنجی از روش تکرارپذیری روز به روز (Day to day reproducibility) و تکرارپذیری در طول روز (Withing-day reproducibility) استفاده شد. بدین صورت که راندمان جذب سه غلظت مشخص ۲، ۱/۵، ۱ با حفظ شرایط بهینه به مدت شش روز برای تکرارپذیری روز به روز و نیز شش بار در یک روز برای هر سه غلظت به منظور تکرارپذیری روز به روز انجام شد.

میزان جذب در هر آزمایش با استفاده از فرمول زیر محاسبه شد.

$$AE(\%) = CA - CB / CA \times 100$$

که در این جا:

AE% = درصد راندمان جذب

CA = قبل از افزودن جاذب غلظت اولیه

CB = غلظت ثانویه بعد از افزودن جاذب

Grade، استونیتریل، کلریک اسید (HCL)، سدیم هیدروکسید (NaOH) و فنانترون (با وزن مولکولی ۱۷۸ g/mol و خلوص بالاتر از ۹۸% و فرمول شیمیایی C14H10 با ساختار سه حلقه بنزنی) از شرکت مرک آلمان تهیه شد.

دستگاه‌ها

دستگاه HPLC ساخت شرکت Knauer آلمان جهت آنالیز، pH متر مدل Sartorius Basic Me- ter PB-11 ساخت کشور آلمان برای تنظیم pH محلول‌ها، همزن مغناطیسی برای ساخت محلول همگن و ترازوی دیجیتالی مدل SARTORIUS-2024 ساخت آلمان جهت توزین مواد استفاده شد.

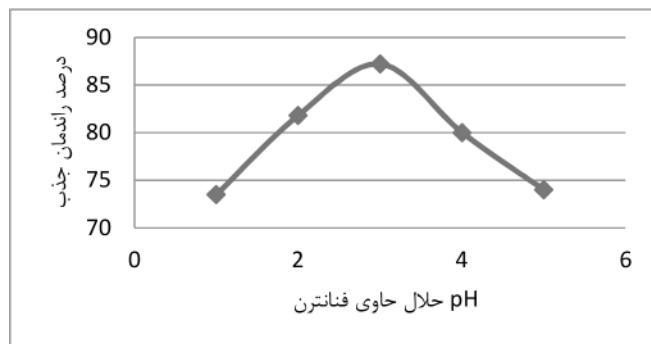
روش کار

آزمایش با در نظر گرفتن شرایطی جهت بهینه سازی به ترتیب برای متغیرهای نوع حلال، حجم حلال، pH، زمان جذب و غلظت فنانترون انجام شد. ماده محلول فنانترون با غلظت ۱۰۰ ppm با حل کردن ۰/۰۱ گرم ماده جامد فنانترون در ۱۰۰ میلی لیتر حلال به عنوان محلول مادر تهیه شده و با استفاده از دستگاه همزن مغناطیسی به صورت همگن درآمد. جهت دستیابی به کروماتوگرام مناسب از دستگاه، از روش شویش گرایانت فاز متحرک استونیتریل و آب -HPLC grade و متانول طبق پیشنهاد استاندارد NIOSH (STANDARD METHOD 5506) به صورت ۷۰% به ۳۰% (استونیتریل/آب) استفاده گردید. حد تشخیص کمی به صورت تجربی و منحنی استاندارد نیز با غلظت‌های مشخص رسم شد. در شروع، غلظت مشخص ۱ ppm به عنوان غلظت ثابت برای انجام آزمایشات انتخاب گردید. در هر مرحله مقدار مشخص

جدول ۱. نتایج بهینه سازی مربوط به متغیرهای نوع حلال جذب و وزن جاذب

وزن جاذب (گرم)					نوع حلال جذب		پارامتر
۰/۵	۰/۴	۰/۳	۰/۱	۰/۰۵	متانول	اتانول	
۸۷	۸۸	۸۷	۸۵	۸۳	۸۶	۸۴	درصد راندمان جذب
±۰/۴۳	±۰/۷۳	±۰/۵۲	±۰/۱۲	±۰/۰۷	±۰/۶۱	±۰/۱۵	SD

Sd=standard deviation



شکل ۲. اثر pH حلال حاوی نمونه بر روی راندمان جذب فنانترون بر روی جاذب (تحت شرایط: حلال متانول - میزان گرم جاذب ۰/۳ g)

این که میزان راندمان در وزن های ۰/۳ و ۰/۴ قابل ملاحظه نیست عدد ۰/۳ انتخاب شد) نتایج حاصل از این بخش در جدول ۱ نشان داده شده است.

بهینه سازی pH حلال حاوی نمونه

اثر pH با مقادیر ۲، ۴، ۸، ۱۰ و ۱۲ مورد بررسی قرار گرفت. مقادیر pH با استفاده از محلول های بافر تنظیم گردیدند. نهایتاً $pH = 8 \pm 0.4$ بدون تغییر در pH بیشترین راندمان جذب را نشان داد. نتایج در نمودار شماره ۲ نشان داده شده است.

بهینه سازی حجم حلال جذب

حجم حلال جذب، عامل مؤثر دیگری در میزان جذب است. تعداد سطوح آزمایش برای این بخش، سه سطح با حجم های ۱۰، ۲۵، ۵۰ میلی لیتر در نظر گرفته شد و باز هم با ثابت در نظر گرفتن سایر متغیرها و با سه بار تکرار آزمایش میزان

یافته ها

بهینه سازی نوع حلال جذب

حلال های مختلف قدرت حلالیت متفاوتی برای مواد مختلف دارند. بهینه سازی در این بخش با دو حلال متانول و اتانول انجام شد. هنگام آزمایش سایر عوامل ثابت و در حد وسط گستره مورد نظر تعیین شده از قبل حفظ شدند. با حفظ شرایط، میزان جذب توسط دستگاه HPLC تعیین گردید و آزمایش برای سه بار تکرار شد. با توجه به نتایج، حلال متانول کارایی بیشتری نسبت به اتانول نشان داد. نتایج حاصل در جدول شماره ۱ درج شده است.

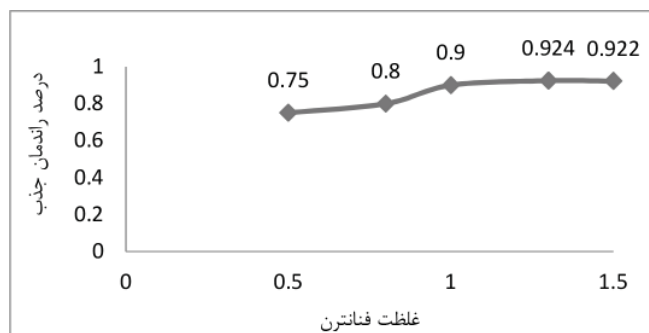
بهینه سازی وزن جاذب (MWCNTs)

وزن جاذب از اصلی ترین عوامل بهینه سازی در مطالعه است. بدین منظور از جاذب نانوکربنی چنددیواره در ۵ سطح با وزن ۰/۰۵ و ۰/۱ و ۰/۳ و ۰/۴ و ۰/۵ گرم استفاده شد. نهایتاً میزان ۰/۳ گرم به عنوان وزن قابل قبول انتخاب گردید. (به علت

جدول ۲. راندمان جذب مربوط به بهینه سازی حجم حلال جذب و زمان جذب

زمان جذب (ساعت)		حجم حلال جذب (میلی لیتر)				پارامتر
۲	۱/۵	۱	۵۰	۲۵	۱۰	
۹۱	۸۸	۸۵	۷۹	۸۷	۹۱	درصد راندمان جذب
±۰/۰۹۶	±۱	±۰/۳	±۰/۵	±۰/۹	±۰/۰۸	SD

Sd=standard deviation



شکل ۳. بهینه سازی غلظت فنانترن. تعیین تاثیر غلظت در راندمان جذب (تحت شرایط: حلال متانول با حجم ۱۰ میلی لیتر، pH=۸ زمان جذب ۱/۵ ساعت)

جدول ۳. نتایج تکرارپذیری روز به روز (Day to day reproducibility) و در طول یک روز (Withing-day reproducibility)

(Withing -day)				(day -to day)			
ppm۲	ppm۱/۵	ppm۱		ppm۲	ppm۱/۵	ppm۱	غلظت
۹۲/۴۰	۹۲/۱۹	۹۲/۳۵	میانگین	۹۲/۴۲	۹۲/۵۱	۹۱/۴۱	میانگین (ad%)
۰/۰۶۸	۰/۰۷۳	۰/۰۸۳	SD	۰/۰۶۲	۰/۰۳۶	۰/۰۶۸	SD
۰/۰۷۴	۰/۰۸۰	۰/۰۹۰	CV	۰/۰۶۷	۰/۰۳۸۹	۰/۰۷۴	CV

بهینه سازی غلظت

آخرین عامل بهینه شده، عامل غلظت فنانترن بوده است. بدین منظور غلظت‌های ppm ۰/۵، ۰/۸، ۱، ۱/۳ و ۱/۵ از محلول مادر ساخته شد. با در نظر گرفتن عوامل بهینه شده در مراحل قبل غلظت بهینه و گستره غلظت تعیین شد. نتایج در شکل ۳ نشان داده شده است.

اعتبارسنجی

به منظور اعتبارسنجی از دوروش تکرارپذیری روز به روز (Day to day reproducibility) و تکرارپذیری

جذب تعیین گردید. حجم بهینه شده ی نمونه ۱۰ میلی لیتر برای مراحل بعد انتخاب و حجم‌هایی با راندمان کمتر، از مطالعه خارج گردیدند. نتایج در جدول شماره ۲ گزارش شده است.

زمان جذب

جهت بررسی زمان مناسب جذب فنانترن بر روی جاذب سه زمان ۱، ۱/۵ و ۲ ساعت در نظر گرفته شد. با لحاظ کردن عوامل بهینه شده قبلی زمان ۱/۵ ساعت به عنوان زمان بهینه مد نظر قرار گرفت. نتایج حاصل در جدول شماره ۲ بیان شده است.

به اتانول نشان می‌دهند (Bo Pan *et al.*, 2008). در مطالعه حاضر از بین دو ماده اتانول و متانول که در اکثر مطالعات استفاده شده اند، حلال متانول راندمان جذب بیشتری را نشان داد، هر چند تفاوت چندانی بین کارایی آن‌ها ملاحظه نشد. در بیشتر مطالعات نیز متانول به عنوان بستر آلی مطالعه انتخاب شده است (Kun Yang *et al.*, 2006). اسیدیته محلول آبی یک پارامتر مهم در تعیین میزان جذب کاتیون‌ها و آنیون‌ها است (Pérez-Gregorio *et al.*, 2010). برای تأثیر pH محیط از بافرهای استاندارد برای تنظیم pH با درجات ۱۲، ۱۰، ۸، ۴، ۲ استفاده شد. بیشترین راندمان در محیطی با اسیدیته ۸ یعنی pH طبیعی خود متانول به دست آمد. این نتیجه با نتایج مطالعه تأثیر pH در جذب فنانترون بر روی کربن فعال مطابقت دارد. مقدار یون هیدروژن بر روی کربن فعال سبب کاهش فضای آزاد جاذب می‌گردد (Pérez-Gregorio *et al.*, 2010). افزایش pH موجب افزایش در یونیزه شدن، آب دوستی و حلالیت شده و بنابراین جذب مواد آلی طبیعی در CNTs کاهش خواهد یافت. وقتی گروه‌های کربوکسیلیک CNTs در pH بالا یونیزه می‌شوند، تشکیل H-bond کاهش می‌یابد. از طرفی جذب بالا هنگام افزایش pH نیز گزارش شده و این افزایش جذب به افزایش تعامل EDA (یعنی وجود نیروهای فعال) نسبت داده شده است. به هر حال در مطالعات، تأثیر pH را به نوع بستر نسبت می‌دهند. (Bo Pan *et al.*, 2008) حجم حلال جذب عامل دیگری در مطالعه هدف اصلی پژوهش بود. سه حجم ۵۰، ۲۵، ۱۰ میلی لیتر از حلال متانول با غلظت‌های یکسان از فنانترون انتخاب و با ثابت بودن سایر متغیرها، حجم ۱۰ میلی لیتر بیشترین راندمان جذب را

در طول یک روز (Withing-day reproducibility) برای سه غلظت ۱ ppm، ۱/۵ و ۲ استفاده شد. نتایج حاصل در جدول ۳ نشان داده شده است. همبستگی تکرارپذیری $R=99.5\%$ به دست آمد.

بحث

در این مطالعه جذب فنانترون بر روی جاذب کربنی نانویی چنددیواره و عوامل تاثیرگذار بر روی این فرآیندها بررسی شد. در این تحقیق نانوتیوب کربنی چنددیواره عمدتاً به علت ظرفیت بالای جذب و PAHs نیز به علت نگرانی‌های قابل توجه آن‌ها در محیط زیست، پایداری و خاصیت آب‌گریزی و سمیت بالا انتخاب گردید (Yang *et al.*, 2006). نانوتیوب‌های کربنی (CNTs) مواد کربنی جدیدی هستند که کاربردهای وسیعی در زمینه‌هایی هم‌چون هدایت دارو، وسایل اپتیکی مباحث کوانتوم و تبدیل انرژی پیدا کرده اند. مطالعه جذب مولکول‌های هیدروکربن‌های آروماتیک و پلی آروماتیک بر روی سطوح نانوتیوب‌های کربنی (CNTs) در طی سال‌های اخیر افزایش یافته است (Mauter *et al.*, 2008; Liu *et al.*, 2004)، اما شرایط محیطی و بسیاری عوامل دیگر در ارتباط با واکنش‌های بین مواد شیمیایی و CNTs به طور وسیع مطالعه نشده است و تنها مطالعات معدودی به تأثیر pH، سورفاکتان‌ها و نیز اثر گروه‌های عاملی بر این واکنش‌ها در این زمینه پرداخته‌اند (Bo Pan *et al.*, 2008). لذا این پژوهش به تأثیر عوامل مؤثر مذکور در بخش‌های قبلی و بهینه سازی این موارد پرداخته است. نوع محیط مطالعه احتمالاً در جذب مواد تأثیرگذار خواهد بود. Li و همکارانش در مطالعات خود مشاهده کردند رنگ‌های آلی در CNTs جذب بیشتری را در محیط آب نسبت

(۲) جذب در منافذ. مطالعه Bo Pan نیز اذعان دارد نه تنها قطر، بلکه سطح خارجی و منافذ CNTsها توضیح قانع کننده‌ای برای ویژگی‌های جذب این مواد باشد (Bo Pan *et al.*, 2008). در مطالعه آقای Yang در خصوص فرآیند جذب PAHs بر روی نانوتیوب کربنی چنددیواره بیان می‌شود که قابلیت جذب بالا در نانوتیوب‌های کربنی چنددیواره به توانایی جذب سطوح خارجی استوانه‌ای شکل MWCNTs و داخلی ترین حفره‌ی این جاذب (شکل ۱) بستگی دارد و عدم رسیدن به راندمان بالاتر را به ناخالصی‌های احتمالی موجود در جاذب و نیز به علت محدودیت فضاهای بین دیواره‌ای در برابر عبور ذرات نسبت می‌دهد و نیز تنها دو جایگاه از سه جایگاه اصلی ساختار نانوتیوب‌های کربنی چنددیواره را محل جذب بیان می‌کند (Yang *et al.*, 2007).

نتیجه‌گیری

تأثیر متغیرهای مختلف روی جذب فنانترون بر روی نانوتیوب‌های کربنی چنددیواره بررسی شد و متانول به عنوان حلال جذب با حجم ۱۰ میلی لیتر، با pH معمول خود متانول (pH=8)، زمان ۱/۵ ساعت و غلظت ۱/۳ ppm به عنوان پارامترهای بهینه به دست آمدند. در شرایط مذکور بالاترین ظرفیت جذب ۹۲٪ برای نانوتیوب‌های کربنی چنددیواره ساخت داخل به عنوان راندمان قابل قبول به دست آمد که این قابلیت به علت ساختار و ظرفیت بالای جذب این ترکیبات بوده است. درصد کمتر از ۱۰۰ احتمالاً به علت ناخالصی‌های موجود در نانوتیوب‌های کربنی چنددیواره و محدودیت فضاهای بین دیواره‌ای MWCNTs می‌باشد.

نشان داد که این امر به احتمال زیاد به علت تماس بیشتر مولکول‌های فنانترون با جاذب بوده است. در مطالعات زیادی زمان جذب فنانترون بر روی جاذب‌های کربنی معمولاً چند ساعت گزارش شده است، این زمان‌ها عموماً به ۹، ۱۱ و حتی ۱۷ ساعت هم رسیده است (Valderrama *et al.*, 2007; Pérez-Gregorio *et al.*, 2010; Yang *et al.*, 2008). زمان جذب در این مطالعه به مقدار قابل توجهی کاهش یافته و از بین سه زمان انتخاب شده‌ی ۱، ۱/۵ و ۲ ساعت، (یکی از اهداف مطالعات بهینه‌سازی، کاهش حتی‌الامکان زمان‌های جذب می‌باشد. ۰/۵ ساعت اختلاف، زمان زیادی در چنین مطالعاتی است. با توجه به این که اختلاف راندمان جذب‌ها چندان بالا نیست. در سایر مطالعات نیز زمان‌های طولانی جذب‌های بیشتری را ارایه داده، اما عامل کمترین زمان جذب با راندمان قابل قبول جز اهداف بوده است) با انتخاب زمان ۱/۵ ساعت میزان جذب بالای ۹۰٪ به دست آمد. در انتهای بخش جذب نیز عامل غلظت برای پنج غلظت (۲ غلظت بالاتر و دو غلظت پایین تر از ۱ ppm) انتخاب و همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، غلظت ۱/۳ بیشترین راندمان جذب را نشان داد. نتایج بیان کرد که در محیط آلی میزان جذب فنانترون بر روی جاذب نانوکربنی از نوع چنددیواره بالاتر از ۹۰٪ و با توجه به نانوتیوب چنددیواره مصرفی در این مطالعه ۹۲٪ به دست آمد. تئوری‌های مطرح شده برای مکانیسم جذب در مطالعات مختلف تا حد زیادی مشابهت دارند. Kun Yang در مطالعه مشابه خود با عنوان مطالعه جذب نفتان و فنانترون بر روی MWCNTs دو جایگاه احتمالی جذب برای فرآیند جذب را در جاذب‌های کربنی پیشنهاد نموده است: (۱) جذب در سطوح خارجی

- ofintestinal absorption of benzo (a) pyrene. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes*. 1971;225(1):96-107.
- Ferguson, P. L. ; Chandler, G. T. ; Templeton, R. C. ; Demarco, A. ; Scrivens, W. A. ; Englehart, B. A. Influence of sediment amendment with single-walled carbon nanotubes and diesel soot on bioaccumulation of hydrophobic organic contaminants by benthic invertebrates. *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42, 3879–3885.
- Haritash A, Kaushik C. Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): a review. *Journal of hazardous materials*. 2009;169(1):1-15
- K Yang, L Zhu, B Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Carbon Nanomaterials. *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 1855-1861.
- Kaushik C, Haritash A. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and environmental health. *Our Earth*. 2006;3(3):1-7.
- Kun Yang, Xilong Wang, Lizhong Zhu and Bao Shanxing. Competitive sorption of pyrene, phenanthrene, and naphthalene on multiwalled carbon nanotubes.
- Liu, G. H. ; Wang, J. L. ; Zhu, Y. F. ; Zhang, X. R. Application of multiwalled carbon nanotubes as a solid-phase extraction sorbent for chlorobenzenes. *Anal. Lett.* 2004, 37, 3085–3104.
- Mauter, M. S. ; Elimelech, M. Environmental applications of carbon-based nanomaterials. *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42, 5843–5859.
- Nowack, B. ; Bucheli, T. D. Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment.
- تشکر و قدردانی**
- این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی به شماره ثبت ۲۰۱۴۹۰ دانشگاه علوم پزشکی تهران می باشد. نویسندگان مراتب قدرانی خود را از حمایت های مالی دانشگاه اعلام می دارند.
- منابع**
- Ania C, Cabal B, Pevida C, Arenillas A, Parra J, Rubiera F, et al. Effects of activated carbon properties on the adsorption of naphthalene from aqueous solutions. *Applied surface science*. 2007; 253(13): 5741-6.
- Beyea J, Stellman SD, Hatch M, Gammon MD (2008). Airborne emissions from 1961 to 2004 of benzo(a)pyrene from U. S. vehicles per km of travel based on tunnel studies. *Environ Sci Technol*, 47:7315-7320.
- Bo Pan And Baoshan Xing. Adsorption Mechanisms of Organic Chemicals on Carbon Nanotubes. *Environmental Science & Technology* / Vol. 42, No. 24, 2008
- Borm, P. J. A. Particle toxicology: From coal mining to nanotechnology. *Inhalation Toxicol.* 2002, 14(3), 311-324.
- Cerniglia, C. E. , 1992. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Biodegradation* 3, 351±368.
- Competitive Sorption of Pyrene, Phenanthrene, and Naphthalene on Multiwalled Carbon Nanotubes. kunyang, xilongwang, lizhongzhu, and baoshanxing. *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 5804-5810.
- Douglas Rees E, Mandelstam P, Lowry JQ, Lipscomb H. A study of the mechanism

- science. 2007;310(1):35-46.
- Viñas M, Sabaté J, Espuny MJ, Solanas AM. Bacterial community dynamics and polycyclic aromatic hydrocarbon degradation during bioremediation of heavily creosote-contaminated soil. *Applied and Environmental Microbiology*. 2005;71(11):7008-18.
- Wania F. Mackay D. Tracking the distribution of persistent organic pollutants. *Environm. Sci. Technol.* 30, 390,1996.
- Yang Y, Hofmann T, Pies C, Grathwohl P. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to carbonaceous materials in a river floodplain soil. *Environmental pollution*. 2008;156(3):1357-63.
- Yang, K. ; Xing, B. S. Desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from carbon nanomaterials in water. *Environ. Pollut.* 2007, 145, 529–537.
- Environ. Pollut.* 2007, 150,5–22.
- Peng, X. ; Li, Y. ; Luan, Z. ; Di, Z. ; Wang, H. ; Tian, B. ; Jia, Z. Adsorption of 1,2-dichlorobenzene from water to carbonnanotubes. *Chem. PHys. Lett.* 2003, 376, 154-158.
- Pérez-Gregorio M, García-Falcón M, Martínez-Carballo E, Simal-Gándara J. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from organic solvents by ashes wastes. *Journal of hazardous materials*. 2010;178(1):273-81.
- Pyrzynska, K. ; Stafiej, A. ; Biesaga, M. Sorption behavior of acidicherbicides on carbon nanotubes. *Microchim. Acta* 2007, 159,293–298.
- Valderrama C, Cortina J, Farran A, Gamisans X, Lao C. Kinetics of sorption of polyaromatic hydrocarbons onto granular activated carbon and Macronet hyper-cross-linked polymers (MN200). *Journal of colloid and interface*

Optimization of adsorption phenanthrene on the multi-walled carbon nanotubes

R. Abedinloo¹; S. J. Shahtaheri^{2*}; R. Moradi¹; R. Divani¹; K. Azam³

¹ BSc of Occupational Health, Department of Occupational health, Tehran University of Medical sciences, Tehran

² Professor of Occupational Health, Department of Occupational health, Tehran University of medical sciences, Tehran.

³ Department of Biostatistics, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran.

Abstract

Introduction: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) belong to one of the groups of persistent organic pollutants (POPs) which are the result of incomplete combustion of organic materials, volcanic eruptions and forest and agricultural fields' fires in the environment. However, human factors are main source of these pollutions. Nowadays, these compounds are among the main concerns related to the pollutants which, can easily enter into the land and water systems. Absorption of aromatic hydrocarbons and poly-aromatic molecules on the surfaces of carbon nano-tubes (CNTs) have increased in recent years. In this study, absorption of phenanthrene (as a representative of aromatic hydrocarbons groups) on multi-walled carbon nano-tubes was investigated in organic environment.

Material and Method: All experiments were performed in a laboratory environment with a temperature of 24±2. Different variables including the type of solvent, solvent volume, pH of the environment, the absorption time of optimal phenanthrene concentration, and the highest removal efficiency under optimized parameters were obtained. Samples were analyzed using HPLC.

Result: Findings showed that methanol with the volume of 10 ml, and the absorption time of 1.5 hours and 1.3 ppm concentration had the maximum absorption efficiency. Environmental pH had no effect on the absorption efficiency.

Conclusion: Multi-walled carbon nano-tubes have high absorption capacity for the absorption of phenanthrene. Moreover, in an organic environment, the level of phenanthrene absorption on multi-walled carbon nano-adsorbent was more than 90% and according to the material used was 92%. Day-to-day and within-day reproducibility confirmed the mentioned results.

Key words: Absorption, Phenanthrene, Multi-walled carbon nano-tubes, HPLC

* Corresponding Author Email: shahtaheri@tums.ac.ir