



دانشگاه گوارش و منابع طبیعی گرگان

نشریه پژوهش‌های حفاظت آب و خاک
جلد بیست و ششم، شماره چهارم، ۱۳۹۸
۲۵۵-۲۶۷

<http://jwsc.gau.ac.ir>

DOI: 10.22069/jwsc.2019.16203.3150

کارایی نانوکیتوزان در حذف بنزن از محلول‌های آبی

رقیه مطلبی^۱، *حسن رضائی^۲، علی اکبر هدایتی^۳ و علی کردرستمی^۴

^۱ کارشناسی ارشد آلودگی‌های محیط زیست، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان،

^۲ استادیار گروه محیط زیست، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان،

^۳ دانشیار گروه شیلات، دانشکده شیلات و محیط زیست، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان،

^۴ کارشناسی ارشد بهداشت، ایمنی و محیط زیست، گروه شیمی، شرکت ملی پالایش و پخش فرآورده‌های نفتی ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۱/۰۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۲/۱۰

چکیده

سابقه و هدف: اهمیت آب به‌عنوان بستر حیات بر هیچ‌کس پوشیده نیست. تنگناهای ناشی از افزایش جمعیت و فشار بر منابع آب ضرورت حفاظت از این منابع را پیش آورده است. بنزن یک ترکیب آروماتیکی با فرمول C_6H_6 است. این ماده بسیار سمی و سرطان‌زا بوده و یکی از آلاینده‌های موجود در پساب‌های پالایشگاهی است. دفع نامناسب این گونه پساب‌ها و عدم کاهش آلاینده‌های موجود در آنها مشکلات محیط زیستی فراوانی را به وجود آورده است. بدین‌منظور، هدف از انجام این مطالعه سنتز یک نانوجاذب متخلخل با استفاده از کیتوزان به‌عنوان یک جاذب ارزان‌قیمت و سازگار با محیط‌زیست برای حذف بنزن از محلول‌های آبی و پاک‌سازی آب‌های آلوده است.

مواد و روش‌ها: برای ساخت نانو ذرات کیتوزان از پودر کیتوزان ساخت شرکت سیگما آلدریج و محلول استیک اسید ۱٪ استفاده شد. برای شناسایی ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و ساختاری نانوذرات کیتوزان، از دستگاه‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنج مادون‌قرمز (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. اثر پارامترهای مختلف pH، غلظت اولیه محلول بنزن، دوز جاذب و زمان تماس بررسی شد. مقادیر غلظت بنزن توسط دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis Array مدل Photonix Ar 2015 در طول موج ۲۵۴ نانومتر تعیین و با استفاده از نرم‌افزار Excel و SPSS آنالیز گردید.

یافته‌ها: با توجه به نتایج مقدار بهینه جذب بنزن در pH برابر ۴ به‌دست آمد. با افزایش یا کاهش pH محلول، کارایی حذف بنزن کاهش یافت. همچنین با افزایش زمان تماس از ۵ تا ۱۲۰ دقیقه، کارایی حذف بنزن از ۹۶/۸۵ به ۸۹/۲۸ درصد کاهش یافت. با افزایش غلظت اولیه بنزن، راندمان حذف دارای روند صعودی بوده و بیش‌ترین مقدار درصد حذف در غلظت ۷۰ میلی‌گرم بر لیتر برابر با ۷۸/۵۷ درصد به‌دست آمد. همچنین نتایج نشان داد با افزایش دوز جاذب راندمان حذف بنزن روند نزولی داشته و بیش‌ترین میزان درصد حذف در دوز جاذب ۰/۰۱ گرم برابر با ۸۲/۸۵ درصد به‌دست آمد. در شرایط بهینه بیش‌ترین میزان درصد حذف بنزن ۹۶/۸۵ درصد تعیین شد.

* مسئول مکاتبه: hassanrezaei@gau.ac.ir

نتیجه‌گیری: یافته‌های پژوهش نشان داد که جاذب نانوکیتوزان کارایی بالایی در جذب بنزن از محلول‌های آبی دارد. با توجه به این‌که نانوکیتوزان منشأ طبیعی دارد، می‌توان از آن به‌عنوان یک جاذب سازگار با محیط زیست و ارزان‌قیمت نسبت به سایر جاذب‌ها برای حذف ترکیبات آروماتیک از محلول‌های آبی استفاده کرد.

واژه‌های کلیدی: بنزن، جذب سطحی، نانوکیتوزان، هیدروکربن‌های آروماتیک

مقدمه

توسعه فعالیت‌های اکتشافی، استخراج و بهره‌برداری از منابع نفتی در کشورهای نفت‌خیز سبب بروز مشکلات محیط زیستی متعددی برای آن کشورها شده است. یکی از مهم‌ترین مشکلات، آلودگی منابع آب و افزایش مقدار هیدروکربن‌ها در آب است (۳). بسیاری از ترکیبات آلی که در صنایع نفت و پتروشیمی و صنایع پایین‌دستی آن‌ها به منابع محیط‌زیست وارد می‌شوند، مقاوم به تجزیه بیولوژیک بوده و دارای پتانسیل سمیت برای انسان می‌باشند. تصفیه این ترکیبات در فرایندهای تصفیه بیولوژیک معمولاً با مشکل مواجه است و اصطلاحاً به آن‌ها ترکیبات مقاوم به تجزیه می‌گویند (۴). نفت خام مخلوط پیچیده‌ای از هیدروکربن‌ها و ترکیبات وابسته است. این آلاینده‌ها می‌توانند از طریق جریان‌های سطحی و عمقی به آب‌های سطحی و زیرزمینی وارد شوند، وارد زنجیره غذایی گیاهان، حیوانات و انسان شده و موجودات زنده را مسموم کنند (۵). بنزن یکی از هیدروکربن‌های نفتی سمی و سرطان‌زا می‌باشد که به‌عنوان ماده فرعی در صنعت کک و زغال‌سنگ و همچنین از صنایع نفت به‌دست می‌آید. بنزن به مقدار خیلی زیاد به‌عنوان حلال در صنایع شیمیایی و همچنین ماده اولیه و یا ماده حد واسط در سنتز تعدادی از مواد شیمیایی (مانند استایرن، فنل، آنیلین) مصرف می‌شود. امروزه روش‌های گوناگونی مانند روش‌های فیزیکوشیمیایی شامل انعقاد، رسوب‌گذاری، فیلتراسیون، پرتودهی، جذب روی کربن فعال و

استفاده از جاذب‌های دیگر برای حذف ترکیبات نفتی و آروماتیک مطرح شده است (۶). در سال‌های گذشته تلاش‌های گسترده‌ای برای حذف این ترکیبات صورت گرفته است. با توجه به توسعه روش‌های پیشنهادی فرایند جذب سطحی به‌طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد (۲۱). جذب سطحی یک فرایند جداسازی است که در آن برخی از اجزاء فاز سیال به سطح یک جاذب سطحی جامد منتقل می‌شوند. معمولاً ذرات ریز جاذب در بستر ثابتی نگه داشته می‌شوند و سیال به‌صورت پیوسته از میان بستر عبور داده می‌شود تا جامد تقریباً اشباع شود و دیگر نتوان به جداسازی موردنظر دست یافت (۱۷). امروزه به‌منظور رفع مشکلات مربوط به منعقدکننده‌های شیمیایی، پژوهش‌های زیادی در خصوص منعقدکننده‌های طبیعی انجام شده است که در این رابطه از کاربرد کیتوزان می‌توان نام برد (۹). روگرت (۱۸۵۹) کیتوزان را از فرایند استیل‌زدایی بازی کیتین در حضور هیدروکسید پتاسیم به‌دست آورد و در نهایت در سال ۱۹۵۰ ساختار آن به‌طور کامل کشف شد (۱۷).

کیتین و کیتوزان به‌عنوان یک آمینو پلی‌ساکارید طبیعی که دارای ساختمان بی‌نظیر و خصوصیات چندمنظوره هستند به‌طور وسیعی در صنعت و پزشکی مورد استفاده قرار می‌گیرند. از جمله خصوصیات بارز آن‌ها می‌توان به سازگاری زیستی بالا، زیست‌تخریب‌پذیری قابل‌قبول در کنار سمیت پایین، خواص آنتی‌باکتریال و ضدحساسیت آن‌ها اشاره کرد (۱۴). از جمله نیازها و مشکلات صنایع، مجتمع‌های پتروشیمی و شرکت‌های

مواد و روش‌ها

مواد: اسیدکلریدریک (HCl)، سدیم هیدروکسید (NaOH) و بنزن (C₆H₆) از شرکت مرک آلمان^۱ خریداری شدند. همچنین کیتوزان مورد استفاده در این پژوهش با کد شناسایی ۱۰۴۵۶۴ از شرکت سیگما آلدریج آمریکا^۲ تهیه شد و سپس با روش مکانیکی تبدیل به نانو ذرات کیتوزان شد.

تولید نانوذرات کیتوزان: برای تهیه نانوذرات کیتوزان مقدار ۵۰۰ میلی‌گرم از کیتوزان در ۵۰ میلی‌لیتر محلول استیک اسید ۱٪ حل شد و به مدت ۲۵ دقیقه روی همزن مغناطیسی با دور ۱۰۰۰rpm در دمای محیط هم زده شد تا محلول کاملاً شفاف شود. سپس محلول به مدت ۲۴ ساعت در التراسونیک قرار گرفت و پس از آن pH محلول با استفاده از محلول‌های رقیق NaOH و HCl روی عدد ۵ تنظیم شد و سپس از فیلتر ۰/۲ میکرون عبور داده شد. برای جداسازی نانوکیتوزان از سانتریفیوژ مدل (Z300 HERMLE) با دور ۴۰۰۰rpm و برای خشک کردن آن از فریز درایر مدل (Alpha 1-2 LdPluse, Germany) در دمای ۵۰- درجه سانتی‌گراد استفاده شد. نمونه‌های تهیه شده تا زمان استفاده در فریزر ۸۰- درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند.

تهیه محلول‌های بنزن: برای تهیه محلول مادری بنزن به حجم ۱۰۰۰ میلی‌لیتر، مقدار ۱/۱۴ میلی‌لیتر از بنزن را در بالن ژوژه ۱۰۰۰ میلی‌لیتر ریخته و با آب مقطر دیونیزه به حجم رسانده شد. به‌منظور حل کردن کامل بنزن در آب، محلول مادری به مدت ۶۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. سایر محلول‌های موردنظر با غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۷۰ میلی‌گرم بر لیتر از رقیق‌سازی محلول مادری تهیه شد. برای تنظیم pH از محلول‌های NaOH و HCl با

پخش فرآورده‌های نفتی پاک‌سازی آب‌هایی است که در اثر فرآیندهای مختلف دچار آلودگی شده‌اند. بینا و همکاران (۲۰۱۴) به بررسی کارایی نانولوله‌های تک دیواره، چند دیواره و هیبرید کربنی در حذف بنزن و تولوئن از محلول‌های آبی پرداختند. غلظت بنزن و تولوئن ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، غلظت نانولوله‌های کربنی ۱ گرم در لیتر و زمان تماس ۱۰ دقیقه در pH خنثی در نظر گرفته شد. نتایج نشان داد که ظرفیت جذب بنزن و تولوئن توسط نانولوله‌های کربنی تک دیواره (برای بنزن ۹۸/۹ میلی‌گرم بر گرم و برای تولوئن ۹۶/۹ میلی‌گرم بر گرم) بیش‌تر از نانولوله‌های کربنی چند دیواره و نانولوله‌های کربنی هیبرید است. راندمان حذف بنزن و تولوئن توسط نانولوله‌های کربنی تک دیواره به ۹۹/۸ درصد رسید (۲). ویبو و همکاران (۲۰۰۷) با استفاده از کربن فعال به جذب سطحی بنزن و تولوئن از محلول‌های آبی پرداختند. تأثیر pH محلول روی جذب بنزن و تولوئن با استفاده از کربن فعال و فرم اسیدی و حرارتی آن مورد مطالعه قرار گرفت. نمونه کربن فعال مورد استفاده به روش شیمیایی با استفاده از اسید نیتریک و روش حرارتی زیر جریان گاز نیتروژن اصلاح شد. اصلاح کربن فعال با نیتریک اسید سبب اسیدی شدن آن و حرارت‌دهی سبب افزایش خاصیت قلیایی کربن فعال شد. نتایج نشان داد کربن فعال در حالت اسیدی بیش‌ترین ظرفیت جذب را برای بنزن و تولوئن دارد (۲۱). هدف از این پژوهش تعیین مکانیسم حذف آلاینده توسط نانوکیتوزان به‌عنوان یک جاذب طبیعی، سازگار با محیط‌زیست و ارزان‌قیمت نسبت به سایر جاذب‌ها است. نتایج این پژوهش می‌تواند در راستای تعیین غلظت آلاینده‌های موجود در آب و پاک‌سازی آن‌ها مؤثر واقع گردد.

1- Merk Germany

2- Sigma Aldrich

$$\text{درصد حذف} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

که در آن، C_0 و C_e به ترتیب، غلظت اولیه و غلظت تعادلی بنزن بر حسب میلی‌گرم بر لیتر است (۱۰). مقادیر R در فرمول درصد حذف از نرم‌افزار اکسل (۲۰۰۷) محاسبه شد. هم‌چنین تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SPSS ورژن ۲۰ و آنالیز Own-Way ANOVA و آزمون دانکن بررسی شد.

نتایج و بحث

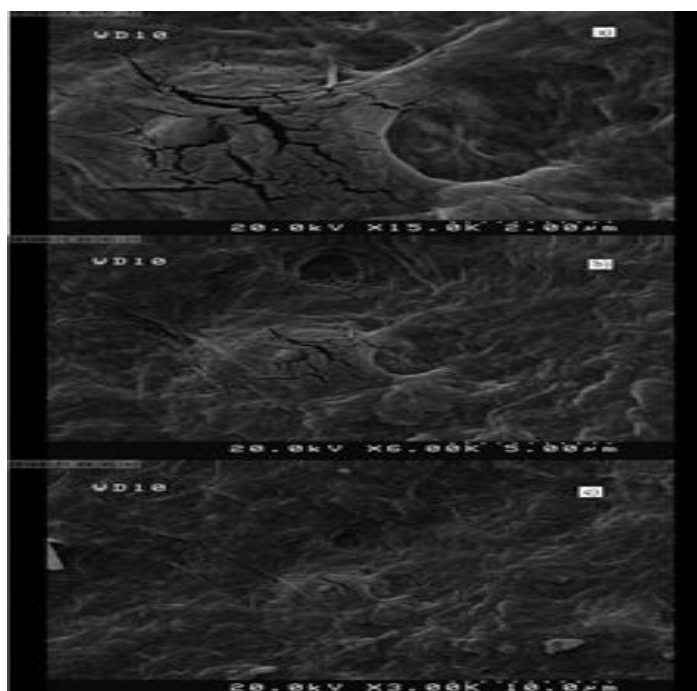
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM):

در این پژوهش برای بررسی ریخت‌شناسی، شکل ظاهری، تعیین شکل ذره، تخلخل و توزیع اندازه ذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. تصاویر (a، b و c) در شکل ۱ نشان می‌دهد که نانوکیتوزان دارای ساختار نسبتاً خلل و فرج‌داری است.

استفاده از دستگاه pH متر مدل AZ86P3 ساخت کشور تایوان استفاده گردید.

روش اندازه‌گیری بنزن: برای اندازه‌گیری غلظت بنزن ابتدا نمونه‌ها با غلظت موردنظر از محلول مادری تهیه و به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر رسانده شد. pH نمونه‌ها بین ۳ تا ۸ تنظیم و مقدار مشخصی از جاذب با مقادیر مختلف (۰/۰۱، ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴ گرم) به آن‌ها اضافه گردید. سپس به مدت ۶۰ دقیقه درون شیکر با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه و پس از آن به مدت ۱۰ دقیقه در سانتریفیوژ با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه قرار داده شد. غلظت بنزن با دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis Array مدل Photonix Ar 2015 در طول‌موج ۲۵۴ نانومتر قرائت گردید (۲۰). از آب مقطر دیونیزه به‌عنوان شاهد استفاده شد.

آنالیز داده‌های جذب بنزن در سیستم ناپیوسته: درصد حذف بنزن در هر آزمایش با استفاده از رابطه ۱ به دست می‌آید.

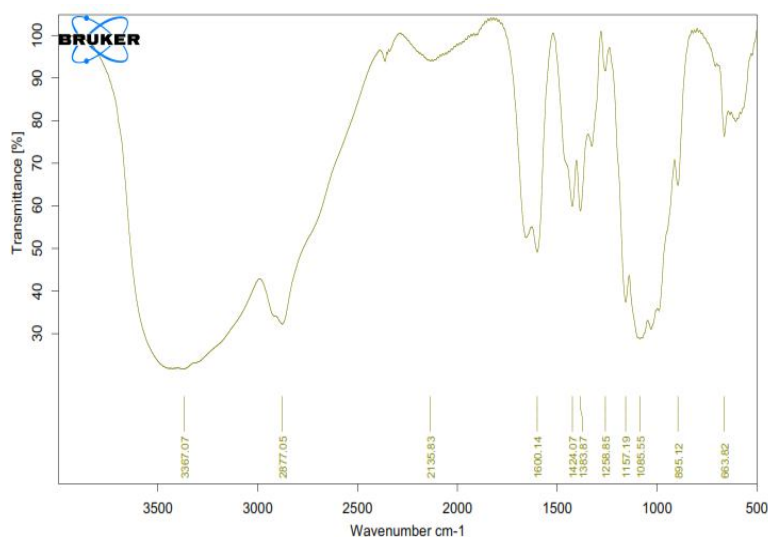


شکل ۱- تصاویر FE-SEM نانوکیتوزان.

Figure 1. FE-SEM images of nano chitosan.

ارتعاشات کششی باند دوگانه (C=N) باشد. نوار جذبی در ناحیه $1383/87^{-1}$ cm و $1424/07^{-1}$ cm مربوط به تغییر شکل متقارن CH_2 و CH_3 در گروه آمید است. نوار جذبی در ناحیه $1085/55^{-1}$ cm را می‌توان به کشش نامتقارن C-O-C مربوط دانست. مطالعات FTIR نشان می‌دهد که سطح جاذب دارای گروه‌های عاملی متفاوت مانند آمین و هیدروکسیل است که تحت تأثیر pH محلول قرار می‌گیرند (شکل ۲).

طیف‌سنجی مادون‌قرمز با تبدیل فوریه (FTIR): برای بررسی ساختار شیمیایی و گروه‌های سطحی نانوکیتوزان از طیف FTIR استفاده شد (۲). طیف نانوکیتوزان یک نوار جذبی پهن در ناحیه $3367/07^{-1}$ cm به جهت ارتعاشات کششی گروه‌های هیدروکسیل (OH) و NH دارد. نوار جذبی در ناحیه $2877/05^{-1}$ cm به کشش متقارن CH در پلیمر اختصاص دارد همچنین نوار جذبی در ناحیه $1600/14^{-1}$ cm مربوط به گروه کربونیل (C=O) و یا ممکن است مربوط به

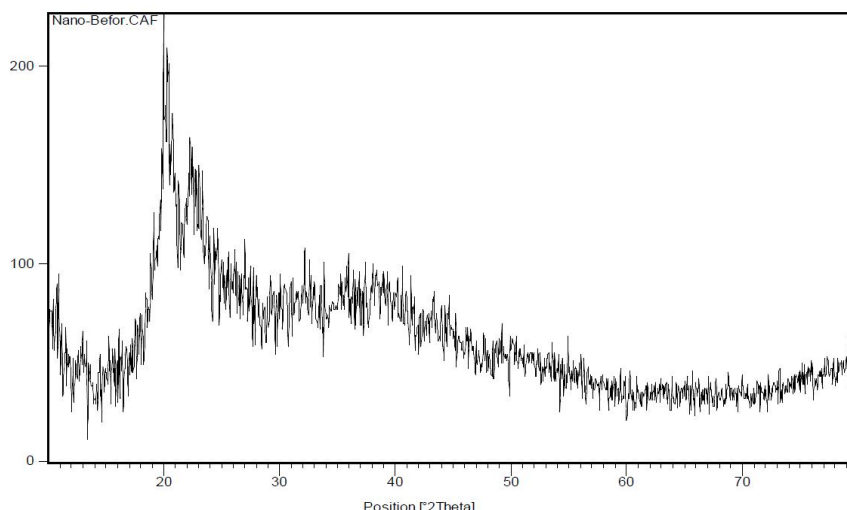


شکل ۲- طیف‌سنجی FTIR از نانوکیتوزان.

Figure 2. FTIR spectroscopy of nano chitosan.

نشان‌دهنده نامنظم بودن پلیمر کیتوزان است و بیان می‌کند مواد حاصل تنها مربوط به کیتوزان بوده و هیچ‌گونه ناخالصی دیگری مشاهده نشده است. علاوه بر این پیک در $20/1954^{\circ}$ مربوط به ساختار بلوری کیتوزان بوده که نشانه درجه بلورینگی زیاد نانوکیتوزان به‌علت پیوندهای هیدروژنی درونی و بین‌مولکولی است. (شکل ۳).

آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD): در این تکنیک که بر اساس روش تفرق پراش اشعه X کار می‌کند، اطلاعاتی را در مورد تعیین فازها و ساختار مواد کریستالی می‌دهد. با استفاده از دستگاه پراش اشعه X از نمونه‌ای که انتظار می‌رفت کیتوزان باشد طیف XRD گرفته شد و پیک‌هایی در محدوده 2θ برابر $20/1954^{\circ}$ ، $22/3803^{\circ}$ نشان داد. این پیک‌ها

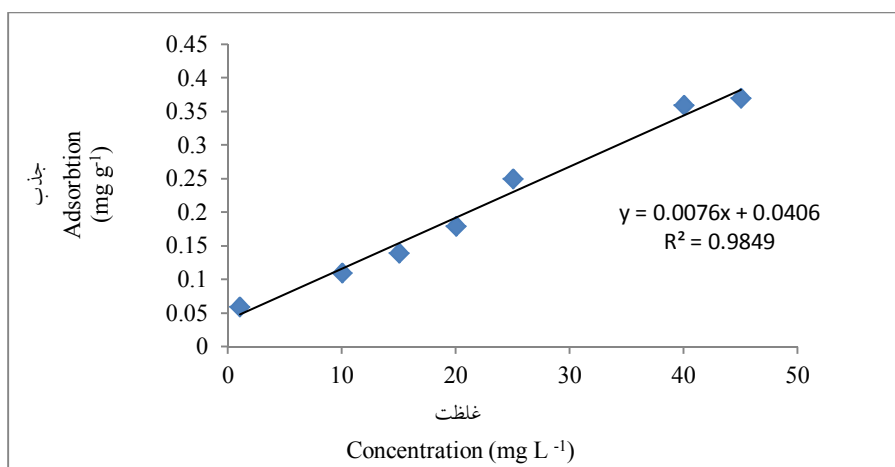


شکل ۳- آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) نانوکیتوزان.

Figure 3. X-ray diffraction analysis (XRD) of nano-chitosan.

تعیین غلظت بنزن در اسپکتروفتومتری منحنی کالیبراسیون در غلظت‌های ۱، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۴۰ و ۴۵ میلی‌گرم بر لیتر در شکل ۴ رسم گردید.

بهینه‌سازی عوامل مؤثر بر جذب بنزن: در آزمایش‌های ناپیوسته تأثیر پارامترهای مختلفی از جمله pH، غلظت اولیه، دوز جاذب و زمان تماس روی کارایی حذف بنزن توسط نانوکیتوزان بررسی شد. به‌منظور



شکل ۴- منحنی کالیبراسیون بنزن. میزان جذب بنزن در غلظت‌های ۱، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۴۰ و ۴۵ میلی‌گرم بر لیتر.

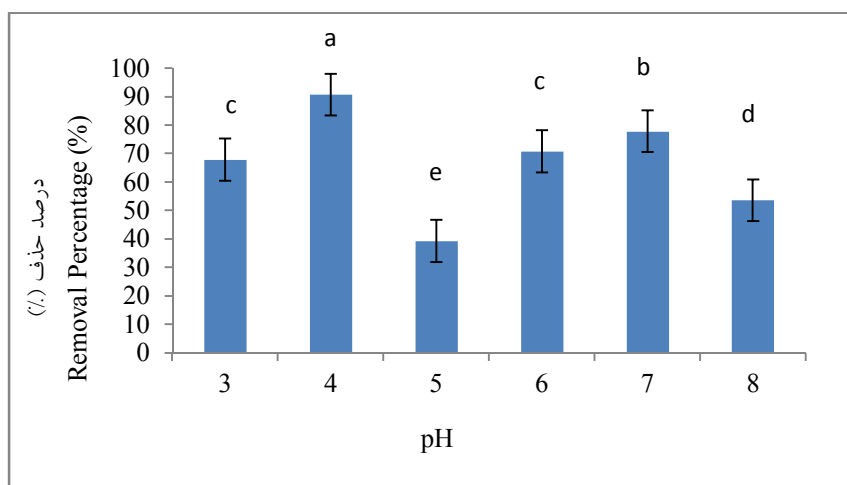
Figure 4. Benzene calibration curve. Benzene adsorption at concentrations of 1, 10, 15, 20, 25, 40 and 45 (mg L⁻¹).

روی مکان‌های فعال سطح جاذب تأثیر دارد (۱۱). کیتوزان پلیمری است که در یک محیط اسیدی بهترین عملکرد را از خود نشان می‌دهد (۷). اثر pH مختلف (۳، ۴، ۵، ۶، ۷ و ۸) روی میزان جذب بنزن تحت تأثیر

اثر pH محلول: میزان pH محیط جذب یکی از عوامل کلیدی و تأثیرگذار در راندمان جذب سطحی آلاینده‌ها توسط جاذب‌ها می‌باشد و بر بار سطحی جاذب، یونیزاسیون مواد و تفکیک گروه‌های عاملی بر

(۲۰۱۵) از طریق اکسیداسیون شیمیایی با استفاده از نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده به بررسی حذف بنزن از آب‌های زیرزمینی پرداختند. نتایج آن‌ها نشان داد بازدهی عملیات حذف در pH اسیدی بیش‌تر است، به طوری‌که در شرایط $pH=3/2$ ۹۶ درصد حذف برای بنزن رخ داده است. نتایج این آزمایش نشان داد شرایط قلیایی محیط سبب کاهش شدید بازدهی می‌شود (۱۴). نتایج مطالعه حاضر نشان داد اثر pH مختلف بر جذب بنزن دارای تفاوت معنی‌دار بوده است. همچنین نتایج نشان داد در شرایط اسیدی میزان جذب بنزن بیش‌تر بوده است به طوری‌که بیش‌ترین درصد حذف بنزن در $pH=4$ برابر با ۹۰/۷۱ درصد مشاهده شد.

غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، میزان ۰/۱ گرم نانوکیتوزان، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و زمان تماس ۶۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج تأثیر pH مختلف بر روی جذب بنزن نشان داد بیش‌ترین درصد جذب در این مرحله در $pH=4$ برابر با ۹۰/۷۱٪ به دست آمد. با توجه به شکل ۵ نتایج آزمون آماری دانکن نیز نشان داد بین pH ۳ و ۶ تفاوت معنی‌داری وجود ندارد. در نهایت بر اساس نتایج به دست آمده $pH=4$ به عنوان pH مناسب برای مراحل بعدی در نظر گرفته شد. در pH پایین بار جاذب مثبت بوده و یک تبادل الکترون در بین جاذب و حلقه آروماتیکی بنزن رخ می‌دهد و سبب افزایش نیروی جذب بین جاذب و جذب‌شونده می‌گردد (۹). بریانی و همکاران



شکل ۵- اثر pH بر درصد حذف بنزن. غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، ۰/۱ گرم نانوکیتوزان، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و زمان تماس ۶۰ دقیقه.

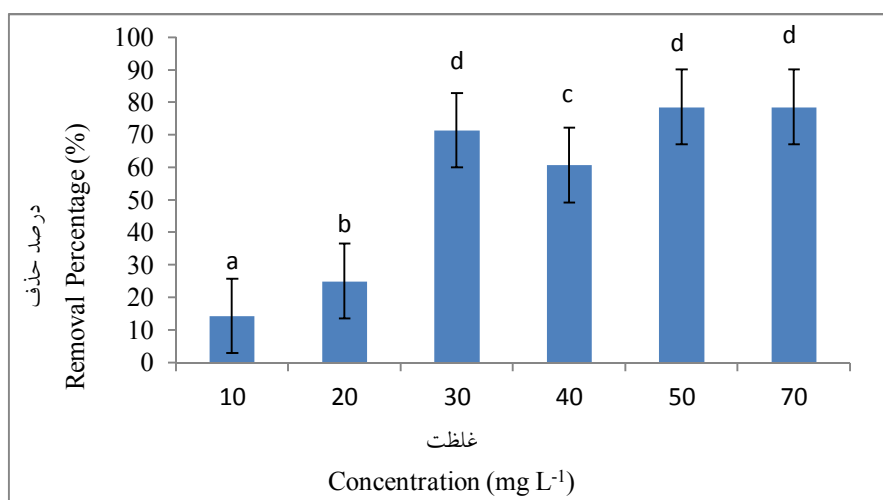
Figure 5. Effect of pH on the percentage of benzene removal. Initial concentration of 10 (mg L^{-1}) 0.1 g nano chitosan, temperature 25 °C and contact time 60 minutes.

توسط جاذب افزایش می‌یابد و روند صعودی دارد. با توجه به شکل ۶ تجزیه و تحلیل آزمون واریانس یک‌طرفه نشان داد تأثیر غلظت بر میزان جذب معنی‌دار است ($P < 0/05$). نتایج آزمون دانکن نیز نشان داد بین غلظت‌های ۳۰، ۵۰ و ۷۰ میلی‌گرم

اثر غلظت اولیه بنزن: تأثیر غلظت اولیه بنزن در محدوده ۱۰ تا ۷۰ میلی‌گرم بر لیتر، در $pH=4$ ، میزان جاذب ۰/۱ گرم، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و زمان ۶۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بیانگر آن است که با افزایش غلظت بنزن میزان درصد جذب

افزایش غلظت اولیه آلاینده می‌تواند راندمان حذف و ظرفیت جذب را افزایش دهد. برای مثال با غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر (زمان تماس ۸۰ دقیقه) راندمان حذف به بیش از ۸۷/۴ درصد رسید. در حالی‌که در غلظت اولیه ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر راندمان حذف برابر با ۹۴/۸۷ درصد بوده است. آن‌ها بیان داشتند افزایش غلظت آلاینده باعث افزایش نیروی محرکه بین آن‌ها و در نتیجه افزایش جذب بر سطح جاذب می‌شود (۱۱).

بر لیتر تفاوت معنی‌دار وجود ندارد ($P > 0.05$)؛ اما بیش‌ترین درصد حذف در غلظت ۵۰ و ۷۰ میلی‌گرم بر لیتر برابر با ۷۸/۵۷ درصد است. غلظت اولیه ماده آلاینده پارامتر مهمی برای غلبه بر نیروی بازدارنده انتقال جرم ماده بین فاز جامد و مایع است (۱۸). افزایش درصد حذف با افزایش غلظت آلاینده می‌تواند به دلیل افزایش احتمال برخورد و تماس بین بنزن با جاذب نانوکیتوزان باشد. محمدی و همکاران (۲۰۱۷) به بررسی حذف بنزن از محلول‌های آبی پرداختند. نتایج مربوط به اثر غلظت اولیه نشان داد،



شکل ۶- تأثیر غلظت‌های اولیه بنزن بر درصد حذف آن. pH=۴، میزان جاذب ۰/۱ گرم، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و زمان ۶۰ دقیقه.

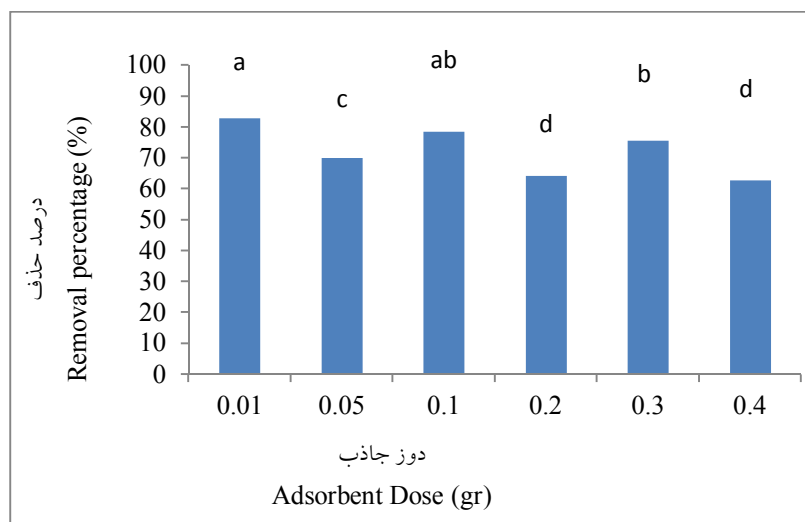
Figure 6. Effect of benzene initial concentrations on its removal percentage. pH=4, absorbent value of 0.1 g, temperature 25 °C and time of 60 minutes.

در دوز ۰/۰۱ گرم بوده است. با توجه به شکل ۷ تجزیه و تحلیل‌های آماری آزمون واریانس یک‌طرفه نشان داد که مقادیر مختلف نانوکیتوزان اثر معنی‌داری بر درصد حذف بنزن دارند ($P < 0.05$) که بیانگر تفاوت معنی‌داری در انتخاب بالاترین کارایی مقدار جاذب است. بیش‌ترین درصد حذف بنزن در دوز ۰/۰۱ گرم جاذب برابر با ۸۲/۸۵ درصد و کم‌ترین درصد حذف در دوز ۰/۴ گرم جاذب برابر با ۶۲/۸۵ درصد بوده است. همچنین آزمون آماری دانکن نشان

اثر دوز جاذب: جهت بررسی اثر مقادیر مختلف جاذب روی میزان جذب بنزن، با در نظر گرفتن کم‌ترین مقدار جاذب که می‌تواند بیش‌ترین میزان جذب را داشته باشد، محدوده مقدار نانوکیتوزان از ۰/۰۵ تا ۰/۴ گرم در غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر بنزن، pH=۴، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و زمان ۶۰ دقیقه در نظر گرفته شد. نتایج نشان داد با افزایش دوز جاذب با رسوب کردن نانوکیتوزان میزان جذب بنزن کاهش می‌یابد و بیش‌ترین میزان درصد حذف بنزن

بیان داشتند با افزایش مقدار جاذب شمار مکان‌های جذب در دسترس افزایش می‌یابد که منجر به افزایش مقدار فلز جذب شده می‌شود. کاهش میزان جذب با افزایش مقدار جاذب عمدتاً به دلیل اشباع نشدن مکان‌های جذب در طی فرایند جذب و تجمع ذرات در مقادیر بالای جاذب است که منجر به کاهش مساحت سطح جاذب می‌شود (۷). سیواکامی و همکاران (۲۰۱۳)، با استفاده از جاذب کیتوزان به تصفیه فاضلاب پرداختند. آن‌ها نیز اثر دوز جاذب را بر میزان حذف فلزات سنگین از فاضلاب بررسی کردند. نتایج نشان داد با افزایش دوز جاذب میزان ظرفیت جذب کاهش یافت. آن‌ها نیز دلیل کاهش ظرفیت جذب را استفاده کم‌تر از حد ظرفیت جاذب در دوزهای بالاتر نسبت به میزان ثابت یون‌های آلاینده دانستند (۱۸). نتایج این پژوهش با نتایج حاصل از مطالعه حاضر مطابقت داشت.

داد بین مقادیر ۰/۲ و ۰/۴ گرم تفاوت معنی‌دار وجود ندارد. چن و همکاران (۲۰۱۶)، بیان کردند علت عدم افزایش میزان جذب در برابر افزایش دوز جاذب به این دلیل است که در غلظت‌های بالاتر جاذب، رقابت بین یون‌های آلاینده جهت دستیابی به نقاط فعال سطحی افزایش می‌یابد. از طرفی، دوزهای بالاتر جاذب در واحد حجم آب منجر به همپوشانی سطح جاذب و تجمع آن‌ها شده که برآیند آن‌ها کاهش سطح کل در دسترس و کاهش میزان جذب آلاینده است (۳). اخلاصی و همکاران (۲۰۱۴)، به منظور تعیین دوز مؤثر جاذب آزمایش‌های بررسی اثر مقدار جاذب بر فرایند جذب یون‌های فلزی توسط نانو ذرات کیتوزان را انجام دادند. محدوده مقدار جاذب در مقادیر مختلف ۱، ۲/۵، ۵، ۷/۵ گرم در لیتر در نظر گرفته شد. نتایج نشان داد با افزایش مقدار جاذب از ۱ تا ۷/۵ گرم در لیتر، راندمان جذب کاهش یافته است. آن‌ها



شکل ۷- اثر دوز جاذب بر درصد حذف بنزن. غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر بنزن، pH=۴، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و زمان ۶۰ دقیقه.

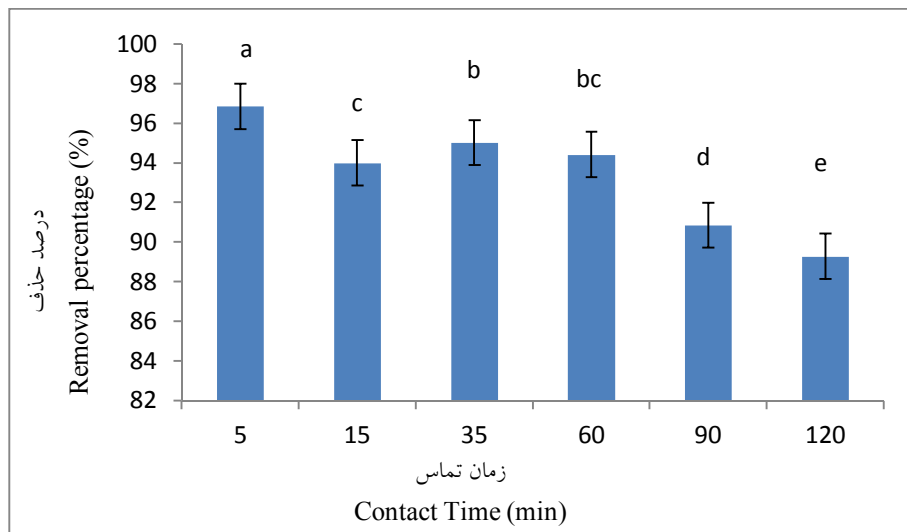
Figure 7. Effect of adsorbent dose on the percentage of benzene removal. Initial concentration of 50 (mg L⁻¹) benzene, pH = 4, temperature 25 °C and time of 60 minutes.

و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت. بررسی آماری نتایج زمان‌های مختلف بر درصد جذب نشان داد که زمان‌های مختلف اثر معنی‌داری بر بازده

اثر زمان تماس: اثر زمان تماس بر روی درصد حذف بنزن در محدوده ۵ تا ۱۲۰ دقیقه در pH=۴، غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، میزان نانوکیتوزان ۰/۱ گرم

جذب تا حدی کاهش می‌یابد. علت این امر می‌تواند جدا شدن مقداری از بنزن طی مرحله واجذب از جاذب و کاهش جایگاه‌های فعال در دسترس باشد (۱۹). محمد و همکاران (۲۰۱۵)، اثر مدت زمان تماس را بر روی جذب بنزن توسط کربن فعال بررسی کردند. در این مطالعه مدت‌زمان فرایند جذب ماده جاذب و محلول ماده جذب‌شونده برای رسیدن به تعادل ۳۰۰ دقیقه به طول انجامید. آن‌ها بیان داشتند افزایش سریع درصد حذف بنزن در آغاز فرایند به دلیل بالا بودن مکان‌های قابل جذب در دسترس در سطح جاذب است (۱۲). نتایج مطالعه حاضر نشان داد زمان رسیدن به حالت تعادل در فرایند حذف توسط نانوکیتوزان بسیار کم‌تر بوده و سیستم در زمان ۳۵ دقیقه به حالت تعادل رسیده است.

جذب بنزن دارند ($P < 0.05$). با توجه به شکل ۸ بیش‌ترین درصد حذف بنزن در ۵ دقیقه اول صورت گرفته است (۹۶/۸۵ درصد)؛ بنابراین در لحظات ابتدایی فرایند جذب با سرعت بیش‌تری صورت می‌گیرد. بر اساس شکل زیر با گذشت زمان درصد حذف در زمان ۳۵-۶۰ دقیقه به حالت تعادل رسیده است. مشاهده می‌شود پس از زمان ۶۰ دقیقه درصد حذف روند نزولی داشته و کم‌ترین مقدار آن در زمان ۱۲۰ دقیقه برابر با ۸۹/۲۸ درصد است. سرعت جذب بالا در مراحل اولیه جذب می‌تواند به دلیل نیروی محرکه بالا و انتقال سریع مولکول‌های بنزن و سطح جاذب باشد. همچنین در زمان شروع جذب مکان‌های فعال جذب بر روی سطح جاذب اشغال نشده و در دسترس هستند (۱۲). پس از زمان ۶۰ دقیقه میزان



شکل ۸- اثر زمان تماس بر درصد حذف بنزن. $pH=4$ ، غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، میزان نانوکیتوزان ۰/۱ گرم و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد مورد.

Figure 8. The effect of contact time on benzene removal percentage. $pH=4$, initial concentration of $50 \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$, nano-chitosan content of 0.1 g and temperature of $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

نفتی از محلول‌های آبی به‌کار گرفته شده‌اند، که در این میان روش جذب سطحی به دلیل کارایی بالای آن مورد توجه قرار گرفته است. در این مطالعه کاربرد نانوکیتوزان برای حذف بنزن از محلول‌های آبی در

نتیجه‌گیری کلی

امروزه آلودگی‌های نفتی یکی از عوامل عمده و شایع آلودگی‌های محیط زیستی به‌شمار می‌روند. تاکنون روش‌های متعددی به‌منظور حذف آلاینده‌های

محیطزیست روش مناسبی برای حذف بنزن از محلول‌های آبی است.

سپاسگزاری

این مقاله حاصل از پایان‌نامه تحت عنوان حذف فنل، بنزن و تولوئن از محلول‌های آبی آلوده به ترکیبات نفتی با استفاده از نانوکیتوزان مصوب دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان است و با حمایت شرکت ملی پالایش و پخش فرآورده‌های نفتی ایران به اجرا درآمده است.

سیستم ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفته است. این ترکیب از نوع مونو آروماتیک بوده و جزء اصلی ترکیبات نفتی به‌شمار می‌رود. پارامترهای pH، غلظت اولیه، مقدار جاذب و زمان تماس در سیستم ناپیوسته بر فرایند جذب تأثیر دارند. نتایج نشان داد که در pH برابر ۴ بیش‌ترین درصد حذف بنزن اتفاق افتاد. همچنین میزان بهینه جاذب، غلظت اولیه و زمان تماس به ترتیب ۰/۰۱ گرم بر لیتر، ۷۰ میلی‌گرم بر لیتر و ۵ دقیقه تعیین شد. بررسی کلی نتایج نشان داد که استفاده از نانوکیتوزان به دلیل ظرفیت جذب بالا و همچنین به دلیل خصوصیات همچون سازگاری با

منابع

1. Beryani, A., Pardakhti, A., Ardestani, M., and Amini, S. 2015. Investigation of removal at the site of MTBE and benzene from groundwater of southern Tehran in the pilot scale using chemical oxidation using a zero-stabilized zero iron nanoparticle. *J. Ecol.* 40: 2. 261-275. (In Persian)
2. Bina, B., Amin, M.M., Rashidi, A.M., and Pourzamani, H. 2014. Evaluation of the efficiency of single-wall, multi-wall and carbon fiber nanotubes in removal of benzene and toluene from aqueous solutions. *Water magazine.* 24: 3. 12-21. (In Persian)
3. Chen, L., Si, Y., Zhu, H., Jiang, T., and Guo, Z. 2016. A study on the fabrication of porous PVDF membranes by in-situ elimination and their applications in separating oil/water mixtures and nano-emulsions. *J. Membrane Sci.* 520. 760-768.
4. Corami, A., Mignardi, S., and Ferrini, V. 2008. Cadmium removal from single-and multi-metal (Cd+ Pb+ Zn+ Cu) solutions by sorption on hydroxyapatite. *J. Coll. Interface Sci.* 317: 2. 402-408.
5. Crisafully, R., Milhome, M.A.L., Cavalcante, R.M., Silveira, E.R., De Keukeleire, D., and Nascimento, R.F. 2008. Removal of some polycyclic aromatic hydrocarbons from petrochemical wastewater using low-cost adsorbents of natural origin. *Bioresource technology.* 99: 10. 4515-4519.
6. Cuypers, C., Pancras, T., Grotenhuis, T., and Rulkens, W. 2002. The estimation of PAH bioavailability in contaminated sediments using hydroxypropyl- β -cyclodextrin and Triton X-100 extraction techniques. *Chemosphere.* 46: 8. 1235-1245.
7. Ekhlesi, L., Younesi, H.A., Mehraban, Z., and Bahramifar, N. 2014. Synthesis of chitosan nanoparticles and its application in adsorption of lead metal ions from aqueous solutions. *Two Monthly Scientific and Research Water and Wastewater.* 24: 1. 10-18. (In Persian)
8. Folkard, G., and Sutherland, J.P. 2001. The use of Moringaoleifera seed as a natural coagulant for water and wastewater treatment. In *Proceedings of Simposio Internacional Sobre Tecnologias Deapolo a Gestao De Recursos Hidricos.*
9. Ghafourian, H., and Asadi Mozdi, A. 2011. Determination of quality and quantity of industrial waste effluent from paper production and application of GA-88 nano-adsorbent for removal of phenol. *3: 29-39.* (In Persian)
10. Jabbar, Z., Angham, A., and Sami, G.H.F. 2014. Removal of azo dye from aqueous solutions using chitosan. *Oriental J. Chem.* 30: 2. 571-575.
11. Mohammed, J., Nasri, N.S., Zaini, M.A.A., Hamza, U.D., and Ani, F.N. 2015. Adsorption of benzene and

- toluene onto KOH activated coconut shell based carbon treated with NH₃. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 102: 245-255.
12. Mohammadi, L., Bazrafshan, E., Noroozifar, M., Ansari-Moghaddam, A., Barahuie, F., and Balarak, D. 2017. Adsorptive Removal of Benzene and Toluene from Aqueous Environments by Cupric Oxide Nanoparticles: Kinetics and Isotherm Studies. *J. Chem.* Article ID 2069519, 10p.
 13. Mourya, V.K., and Inamdar, N.N. 2008. Chitosan-modifications and applications: opportunities galore. *Reactive and Functional polymers*. 68: 6. 1013-1051.
 14. Rababah, A., and Matsuzawa, S. 2002. Treatment system for solid matrix contaminated with fluoranthene. II-Recirculating photodegradation technique. *Chemosphere*. 46: 1. 49-57.
 15. Rezaei, H. 2016. Biosorption of chromium by using *Spirulina* sp. *Arab. J. Chem.* 9: 6. 846-853.
 16. Salame, I.I., and Bandosz, T.J. 2001. Surface chemistry of activated carbons: combining the results of temperature-programmed desorption, Boehm, and potentiometric titrations. *J. Coll. Interface Sci.* 240: 1. 252-258.
 17. Shahidi, F., Arachchi, J.K.V., and Jeon, Y.J. 1999. Food applications of chitin and chitosans. *Trends in food science & technology*. 10: 2. 37-51.
 18. Sivakami, M.S., Gomathi, T., Venkatesan, J., Jeong, H.S., Kim, S.K., and Sudha, P.N. 2013. Preparation and characterization of nano chitosan for treatment wastewaters. *Inter. J. Biol. Macromol.* 57: 204-212.
 19. Soni, U., Bajpai, J., Singh, S.K., and Bajpai, A.K. 2017. Evaluation of chitosan-carbon based biocomposite for efficient removal of phenols from aqueous solutions. *J. Water Proc. Engin.* 16: 56-63.
 20. Taffarel, S.R., and Rubio, J. 2010. Adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate from aqueous solution using a modified natural zeolite with CTAB. *Minerals Engineering*. 23: 10. 771-779.
 21. Wibowo, N., Setyadhi, L., Wibowo, D., Setiawan, J., and Ismadji, S. 2007. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: influence of surface chemistry on adsorption. *J. Hazard. Mater.* 146: 1. 237-242.



Efficiency of nanochitosan in removal of benzene from aqueous solutions

R. Motallebi¹, *H. Rezaei², A.A. Hedayati³ and A. Kord Rostami⁴

¹M.Sc. of Environmental Pollution, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources,

²Assistant Prof., Dept. of Environmental Science, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, ³Associate Prof., Dept. of Fisheries, Faculty of Fisheries and Environmental, Gorgan

University of Agricultural Sciences and Natural Resources, ⁴Masters in Health, Safety and Environment, Dept. of Chemistry, National Iranian Oil Production and Distribution Company of Iran

Received: 01.21.2019; Accepted: 04.30.2019

Abstract

Background and Objectives: The importance of water as a living environment is not covered by anyone. The bottlenecks caused by population growth and pressure on water resources have made it imperative to conserve these resources. Benzene is an aromatic compound with the formula C₆H₆. This substance is highly toxic and carcinogenic and is one of the pollutants in the refinery wastewater. The inadequate disposal of such wastewater and no reduction of its pollutants have created many environmental problems. For this purpose, the purpose of this study was to synthesize a porous nano-adsorbent agent using chitosan as an inexpensive and environmentally friendly adsorbent for removing benzene from aqueous solutions and purifying contaminated waters.

Materials and Methods: Chitosan nanoparticles were made from chitosan powder made by Sigma Aldrich and 1% acetic acid solution. To characterize the physical, chemical and structural properties of chitosan nanoparticles, X-ray diffraction (XRD), infrared spectrometer (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM), the effect of different pH parameters, initial concentration of benzene solution, adsorbent dose and time Contact checked. The concentration of benzene is determined by the UV-Vis Array spectrophotometer apparatus of Photonix Ar 2015 at 254 nm and analyzed using Excel and SPSS software.

Results: According to the results, the optimum amount of benzene adsorption was obtained at pH 4. By increasing or decreasing the pH of the solution, the efficiency of benzene removal decreased. Also, with increasing contact time from 5 to 120 minutes, the efficiency of benzene removal decreased from 96.86 to 89.28%. By increasing the initial concentration of benzene, the removal efficiency had an upward trend and the highest removal percentage was obtained at a concentration of 70 mg/l, equal to 78.57%. Also, the results showed that by increasing the adsorbent dose, the removal efficiency of benzene decreased and the highest percentage of removal in the adsorbent dose was 0.01 g, 82.85%. In optimal conditions, the highest percentage of benzene removal was determined to be 85.66%.

Conclusion: The results of this study showed that nanochitosan adsorbent has a high efficiency in adsorption of benzene from aqueous solutions. Since nanochitosan is of natural origin, it can be used as an environmentally friendly and inexpensive adsorbent to remove aromatic compounds from aqueous solutions.

Keywords: Adsorption, Aromatic hydrocarbons, Benzene, Nano chitosan

* Corresponding Author; Email: hassanrezaei@gau.ac.ir

Arch