

# بررسی جذب بخارات تولوئن از هوا توسط نانو گرافن و گرافن اکساید از طریق

## طراحی پایلوت شبیه ساز هوای اتمسفری

شهناز تیموری<sup>۱</sup>، حمید شیرخانلو<sup>۲\*</sup>، سید علیرضا میرزا حسینی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> دانشکده محیط زیست و انرژی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم تحقیقات، تهران، ایران

<sup>۲\*</sup> پژوهشگاه صنعت نفت، مرکز تحقیقات نانو تکنولوژی، تهران، ایران

<sup>۳</sup> دانشکده محیط زیست و انرژی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم تحقیقات، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۲/۰۵

تاریخ تصحیح: ۹۵/۱۱/۲۶

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۷/۰۹

### چکیده

جذب بخارات تولوئن از هوای اتمسفری از طریق جذب سطحی توسط جاذب ها و بر اساس استخراج فاز گازی<sup>۱</sup> می باشد. در مطالعه تجربی، با طراحی پایلوت شبیه ساز هوای اتمسفری، جذب بخارات تولوئن توسط جاذب های نانو گرافن و گرافن اکساید بررسی شده و کارایی جاذب ها در سیستم دینامیک و استاتیک مقایسه می گردد. همچنین تاثیر متغیرهای مختلف بر جذب تولوئن توسط نانو گرافن و گرافن اکساید نظیر، ظرفیت جذب، واجذب دمایی، زمان تماس، تکرارپذیری، مقدار جاذب و راندمان جذب بررسی گردیدند و بر اساس یافته های بدست آمده، ظرفیت و راندمان جذب توسط جاذب ها به نوع جاذب، جرم جاذب، غلظت تولوئن، دما، جریان هوا و زمان تماس وابسته است. برای تعیین غلظت تولوئن هوا از دستگاه کروماتوگرافی گازی با آشکار ساز یونیزاسیون به طریقه شعله استفاده شد. بر اساس نتایج بدست آمده، در شرایط بهینه میانگین ریکاوری جذب و ظرفیت جذب توسط نانو گرافن بیشتر از گرافن اکساید است. (راندمان جذب نانوگرافن ۹۷/۳٪ بیش از راندمان جذب گرافن اکساید ۲۳/۵٪ : ظرفیت جذب نانو گرافن ۲۸۵/۲ میلی گرم بر گرم بیش از ظرفیت جذب گرافن اکساید ۶۷/۳ میلی گرم بر گرم)

کلمات کلیدی: بخارات تولوئن، نانو گرافن و گرافن اکساید، جذب، پایلوت هوای اتمسفری

### ۱- مقدمه

ترکیبات آلی فرار از مهمترین آلاینده های شیمیایی هوای محیط هستند که به دلایل متعدد از جمله گستردگی در محیط کار و صنایع مختلف شیمیایی و با توجه اثرات زیان آور بهداشتی و زیست محیطی از اهمیت ویژه ای برخوردار هستند (۱).

\* نویسنده مسئول: استادیار پژوهشکده سلامت صنعت نفت ایران، مرکز تحقیقات سلامت کار و محیط صنعت نفت Hamidshirkhanloo@yahoo.ca

<sup>1</sup> Gas phase extraction

ترکیبات آلی فرار<sup>۲</sup> (VOCs) بدلیل فشار بخار بالایی که دارند به سهولت تبخیر شده و وارد اتمسفر می‌شوند و قادرند در یک محدوده بزرگ منتشر و موجب آلودگی آب، خاک و هوا گردند. وجود این آلاینده‌ها در جو زمین باعث مشکلاتی از جمله رقیق شدن لایه ازن، اثر گلخانه‌ای و اثرات زیان‌بار بهداشتی می‌شود (۲). این ترکیبات یکی از گروه‌های اصلی آلاینده‌های هوا هستند که سبب صدمه به سلامت انسان‌ها، موجودات زنده و محیط زیست می‌شوند و همچنین در واکنش‌های فتوشیمیایی مشارکت می‌کنند (۳). طبق بررسی‌های انجام شده وسایل نقلیه موتوری و فرایندهای صنعتی از جمله صنایع نفت و پتروشیمی، منابع اصلی تولید و انتشار ترکیبات آلی فرار در هوا می‌باشند (۴). ترکیبات بنزن، اتیل بنزن، تولوئن و گزین<sup>۳</sup> (BTEX) دسته‌ای از ترکیبات آلی فرارهای آروماتیک تک حلقه‌ای سمی هستند که انتشار آنها در هوا می‌تواند تاثیر قابل توجهی روی سلامت و رفاه انسان‌ها و کیفیت هوا بگذارد. بررسی مواجهه با این ترکیبات موضوعی مهم در پژوهش‌های زیست محیطی است (۵). ترکیبات آلی فرار از چند طریق بر اتمسفر تاثیر می‌گذارند. ترکیبات آلی فرار توسط رادیکال‌های هیدروکسیل، ازن، رادیکال‌های نیتراته و هالوژنه (VOC-Cl, VOC-Br, VOC-I) در جو اکسید می‌شوند. در حضور اکسیدهای نیتروژن در تروپوسفر پایین ازن تشکیل می‌شود. بعضی از ترکیبات آلی فرار جاذب قوی اشعه مادون قرمز بوده و بدین طریق در مشکل گرم شدن جهانی سهیم هستند. تولوئن از گروه ترکیبات آروماتیک است و به عنوان یک ماده اولیه و همچنین حلال شیمیایی کاربرد دارد. تولوئن (متیل بنزن یا فنیل متان)، مایعی صاف و نامحلول در آب با بویی شبیه بوی تینرهای رنگ معمولی است. تولوئن مقدار زیادی در قطران زغال سنگ یافت می‌شود. مایعی بی‌رنگ و آتش‌گیری است و به عنوان حلال در صنایع مختلفی چون رنگ و رزین کاربرد دارد. تولوئن با وجود فراریت کمتر نسبت به بنزن، در دمای معمولی به اندازه کافی فشار بخار دارد که از طریق تنفس وارد بدن می‌گردد (۲۵ °C، فشار بخار تولوئن ۹ - ۷ m mHg). بیشترین مصرف تولوئن در ایران در صنایع رنگسازی و تولید چسب است. تولوئن بر سیستم عصبی بدن انسان اثر می‌گذارد و غلظت‌های بالای حد مجاز توآوئن می‌تواند سبب خواب آلودگی، پریشانی، ضعف، کاهش حافظه، تهوع، بی‌اشتهایی، کاهش شنوایی و کور رنگی شود. تولوئن در صنعت و پزشکی به طور گسترده به عنوان حلال مورد استفاده قرار می‌گیرد. بر اساس حدود مجاز (TLV) استاندارد سازمان سلامت شغلی و محیط زیست جهانی (ACGIH)، حد مجاز تولوئن در محیط‌های کاری ۰/۲ میلی گرم بر لیتر هوا (ppm) و در هوای تنفسی ۰/۱ میلی گرم بر لیتر هوا می‌باشد. حد مجاز مواجهه شغلی با تولوئن توسط استاندارد‌های سازمان‌های ایمنی و سلامت امریکا (NIOSH, OSHA) معادل ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر هوا (ppm) و حد مواجهه کوتاه مدت تولوئن معادل ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر هوا (ppm) تعیین شده است. همچنین سازمان سلامت شغلی و محیط زیست جهانی تولوئن را از لحاظ سرطانزائی در گروه خطرناک (A<sub>4</sub>) قرار

<sup>2</sup> Volatile organic compounds (VOCs)

<sup>3</sup> benzene, toluene, ethyl benzene and xylene (BTEX)

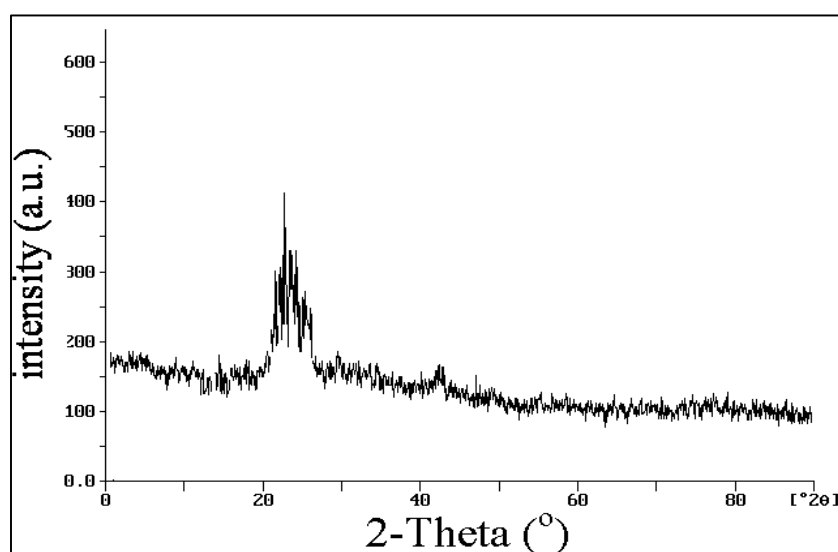
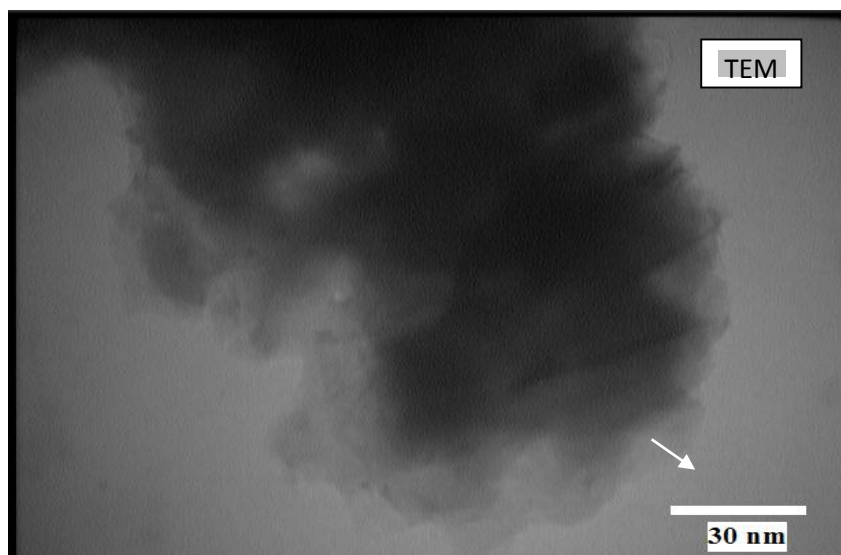
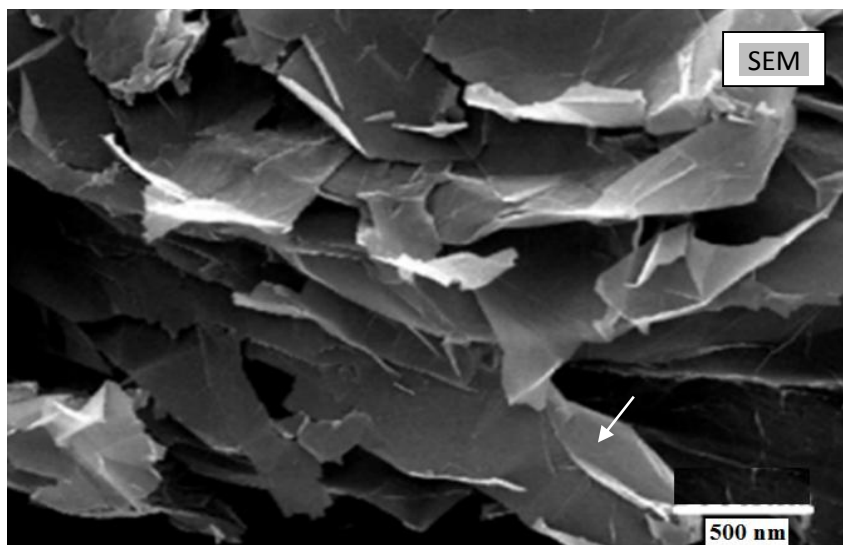
داده است (۶). به منظور نمونه برداری و آنالیز تولوئن در هوا از روش های استاندارد مشخص سازمان های ایمنی و سلامت امریکا (NIOSH Method 1501) استفاده شد. از جمله دغدغه های اصلی متخصصان محیط زیست در صنایع، نحوه کنترل ترکیبات آلی فرار نظیر تولوئن در صنایع و فرایندهای آلاینده پس از جمع آوری آن در مراحل مختلف تولید است. راهکارهای کنترلی گازها و بخارات آلاینده ها به ویژه ترکیبات آلی فرار بر سه جنبه بازیافت، تغلیظ و تجزیه آنها متمرکز می باشد که با توجه به شرایط آلاینده و سیال حاوی آلاینده، امکانات موجود و بازده کنترل مورد نیاز می توان از آنها استفاده نمود. هریک از روش های کنترل آلاینده ها با توجه به دبی هوای حامل آلاینده و تراکم آلاینده ها برای یک دامنه مشخص بیشترین کارایی و کاربرد را دارا هستند که باید در مرحله انتخاب روش کنترلی به آنها توجه شود (۷). در بین روش های کنترلی، روش های متراکم سازی، اکسیداسیون حرارتی اکسیداسیون کاتالیستی، جذب سطحی، جذب عمقی و اخیراً روش های زیستی مرسوم تر می باشند (۱۰-۸). در فرایند جذب سطحی آلاینده های گازی هوا مانند مواد آلی، روی سطح بستری از ماده متخلخل (جاذب سطحی) که گاز در آن جریان می یابد گرفتار می شوند. یکی از اکتشافات بزرگ مربوط به نانو تکنولوژی استفاده از جاذب های کربنی مانند نانوگرافن (NG) و گرافن اکساید (GO) است. گرافن اکساید یکی از مهم ترین مشتقات گرافن، دارای مساحت سطحی بالا، هدایت بسیار عالی و مقاومت مکانیکی قوی می باشد. حلقه های اکسید شده ورقه های عامل دار شامل گروه زیادی از اپوکسی (C-O) و گروه های هیدروکسیل می باشد، در حالیکه ورقه ها به گروه های OH- و COOH- ختم می شوند. ناتمام بودن یا باز بودن حلقه های انتهایی در گرافن اکساید می تواند خواص الکترونیکی و شیمیایی آن را تغییر دهد. ورقه های گرافن اکساید آب دوست تر هستند و می توانند به راحتی در حلال با ثبات بالایی پراکنده شوند. علاوه بر این، آنها می توانند به راحتی در مقادیر انبوه در مقایسه با نانو لوله های کربنی تولید شوند. به عنوان یک ماده کربنی به تازگی توسعه یافته، گرافن اکساید دارای بیشتر مزایای استفاده از نانو لوله ها کربنی می باشد. گرافن اکساید یک ورقه تک لایه تولید شده از لایه برداری شیمیایی گرافیت می باشد. گرافن اکساید بدلیل داشتن اپوکسی، هیدروکسی و گروه های کربوکسیل به شدت آب دوست و قابل حل در آب می باشد. مساحت سطحی فوق العاده بالا ( $2620 \text{ m}^2/\text{g}$ ) و سیستم الکترون پای گرافن اکساید ( $\pi$ -electron) امکان باند شدن آنالیت را فراهم می کند. علاوه بر این، فرایند ساخت گرافن اکساید و گرافن راحت تر از نانو لوله کربنی می باشد. در صورت قابلیت استفاده مجدد نانوگرافن و گرافن اکساید نیز می توان به لحاظ اقتصادی صرفه جویی نمود (۱۱). تهیه گرافن با خلوص بالا بستگی به مواد اولیه آن دارد. همچنین تاکنون از جاذب های مختلف مانند نانو لوله های کربنی و دیگر ترکیبات نانو در حذف ترکیبات فرار مانند بنزن و تولوئن استفاده شده است (۲۰-۱۲). هدف از این مطالعه، بررسی جذب بخارات تولوئن توسط نانوگرافن و گرافن اکساید و مقایسه میزان جذب بخارات تولوئن در هوای اتمسفری توسط این دو جاذب می باشد.

## ۲- روش کار

مطالعه حاضر از نوع پژوهش تجربی می باشد که در آزمایشگاه پژوهشکده سلامت صنعت نفت تهران و طی مراحل شامل ایجاد تراکم های مختلف از بخارات تولوئن، نمونه برداری و تعیین میزان جذب مقادیر جرمی بخارات تولوئن در تراکم های مختلف توسط جاذب های نانوگرافن و گرافن اکساید، تعیین اثر عوامل موثر بر جذب، تعیین زمان تماس و دمای بهینه واجذب، بررسی صحت واجذب و تکرارپذیری جاذب های نانوگرافن و گرافن اکساید انجام شده است. در این مطالعه از دستگاه گاز کروماتوگرافی ورین ( Varian 3800 ) با آشکار ساز شعله (FID) ساخت کشور آلمان برای تعیین مقدار غلظت اولیه و نهایی تولوئن و از دستگاه میکروسکوپ الکترونی مدل Zeiss برای استخراج تصاویر میکروسکوپی جاذب ها و از ایمپینجر برای تنظیم دبی هوای عبوری از روی جاذب ها استفاده شده است. با توجه به بررسی متغیرهای نوع جاذب (نانوگرافن و گرافن اکساید)، تراکم تولوئن (۱۰ سطح : ۰/۵ میکرولیتر تا ۲۰ میکرولیتر) و نیز حدود مجاز استاندارد زیست محیطی، مقدار جاذب نانوگرافن و گرافن اکساید به مقدار ۵ میلی گرم در نظر گرفته شده است.

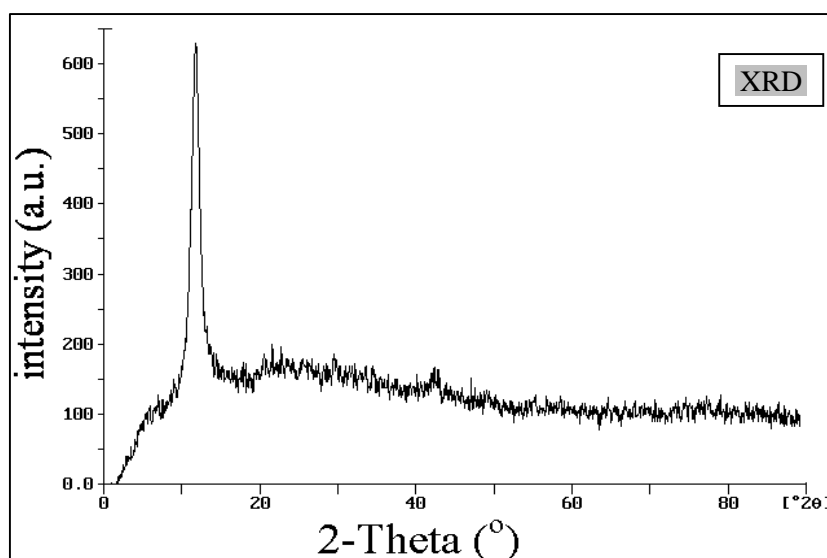
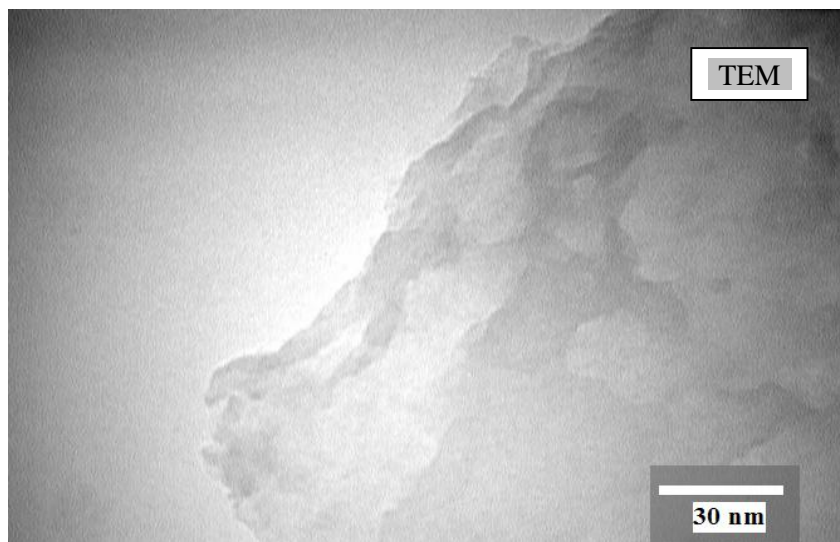
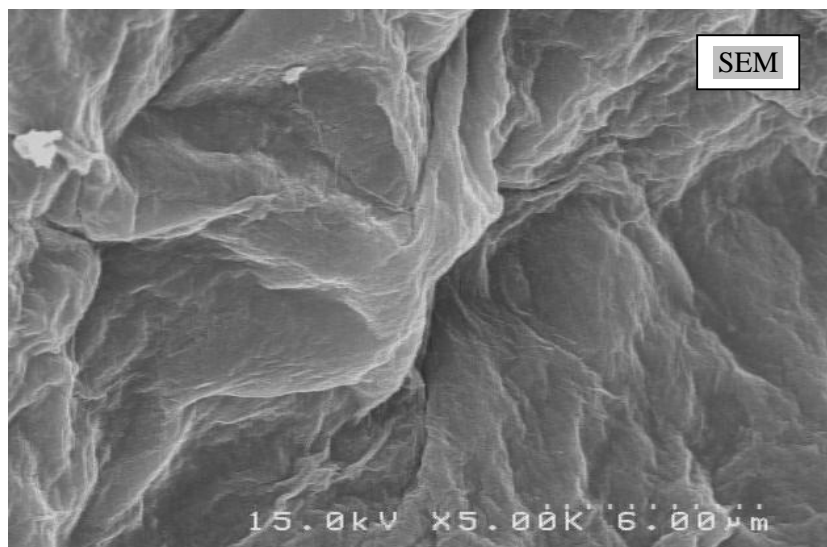
## ۲-۱- سنتز و آماده سازی جاذب های نانو گرافن و گرافن اکساید

ابتدا مواد اولیه گرافیت برای سنتز جاذب ها از نمایندگی شرکت مرک در ایران فراهم گردید و سپس سنتز جاذب های نانو گرافن و گرافن اکساید در پژوهشگاه صنعت نفت تهران انجام شد. تصاویر میکروسکوپی الکترونی ریشی جاذب ها ( SEM تا ۵۰۰ نانومتر)، تصاویر میکروسکوپی الکترونی انتقالی جاذب ها (TEM تا ۳۰ نانومتر) و طیف شکست اشعه ایکس جاذب ها (XRD) از جاذب های نانو گرافن و گرافن اکساید تهیه گردید. گرافن یک لایه اتمی منفرد از اتمهای کربن می باشد که در یک شبکه لانه زنبوری دو بعدی بطور محکم قرار گرفته است. این مواد نوین بطور اتمی نازک، از نظر شیمیایی خنثی، شامل اتمهای سبک و دارای ساختار بسیار منظم می باشد. گرافن رسانای الکتریکی و حرارتی بوده و قوی ترین مواد اندازه گیری شده تاکنون می باشد. روش بدون بستر در فاز گازی اولین و تنها فرآیندی است که می تواند گرافن با کیفیت فوق العاده بالا را در یک مرحله بدون استفاده از بستر یا گرافیت سنتز کند. ورقه های گرافن از طریق دادن قطرات الکل مایع به طور مستقیم به مایکروویو تولید کننده پلازما در فشار اتمسفری ایجاد شده است (شکل ۱).



شکل ۱- تصاویر الکترونی روبشی، انتقالی و اشعه ایکس نانو گرافن قبل از جذب بخارات تولوئن

گرافن اکساید از طریق لایه برداری اکسید گرافیت سنتز شده است. اکسید گرافیت با استفاده از روش هومرز (Hummers) اصلاح شده از طریق اکسیداسیون پودر گرافیت طبیعی آماده می شود. ۵ گرم پودر گرافیت و ۲/۵ گرم نیترات سدیم با ۱۲۰ میلی لیتر اسید سولفوریک غلیظ شده ترکیب شده و به مدت ۳۰ دقیقه در حمام یخ (۰ الی ۵- درجه سانتیگراد) تکان داده می شود. ۱۵ گرم پرمنگنات پتاسیم به تدریج به سوسپانسیون که به شدت تکان داده می شود اضافه شده و درجه حرارت مخلوط زیر ۱۵ درجه سانتیگراد نگه داشته می شود. سپس حمام یخ برداشته شده و مخلوط در ۳۵ درجه سانتیگراد هم زده شد تا به تدریج قهوه ای گل مانند شود و سپس به آرامی با ۲۵۰ میلی لیتر آب رقیق شد. دمای واکنش به سرعت تا ۹۸ درجه سانتیگراد با جوشیدن افزایش یافته و رنگ آن به رنگ قهوه ای تغییر کرد. پس از آن، محلول پراکسید اکسیژن (۳۰٪) برای جلوگیری از فرآیند اکسیداسیون اضافه شد و رنگ مخلوط به رنگ زرد روشن تغییر کرد که نشان می دهد گرافیت به طور کامل اکسید شده است. اکسید گرافیت تشکیل شده بوسیله شستشو و سانتریفوژ با محلول هیدروکلراید رقیق شسته شد و سپس چندین بار با آب مقطر یونیزه شد تا محلول فیلتر شده خنثی شود. ورقه های اکسید گرافن توسط سانتریفوژ اولترا فراصوت سوسپانسیون اکسید گرافیت فیلتر شده به مدت ۱۵ دقیقه در ۳۰۰۰ دور در دقیقه ایجاد شد تا هرگونه اکسید گرافیت پوسته پوسته شده را حذف کند. در نهایت، در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت توسط هوا خشک شد (شکل ۲). تصاویر حاکی از آن است که نانو گرافن از نظر مورفولوژی دارای سطوح مفیدتری برای جذب بخارات تولوئن می باشد.



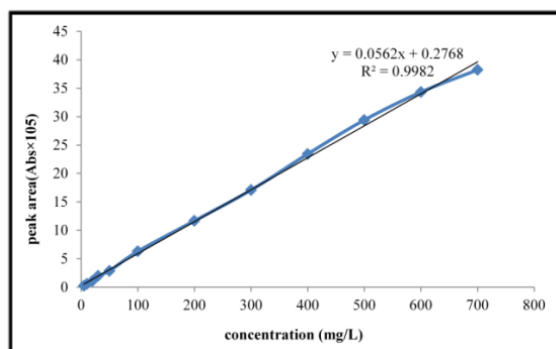
شکل ۲- تصاویر الکترونی روبشی، انتقالی و اشعه ایکس گرافن اکساید قبل از جذب بخارات تولوئن

## ۲-۲- تهیه تراکم استاندارد تولوئن و منحنی کالیبراسیون

برای تولید مقادیر جرمی مختلف تولوئن، غلظت‌هایی از محلول آبی استاندارد تولوئن تهیه گردید. با توجه به حجم کیسه هوای ۵ لیتری و با استفاده از معادله ۱ مقدار مشخصی از غلظت‌های تولوئن با سرنگ مایع (بر حسب میکرولیتر) به کیسه هوا تزریق شد. پس از مدت زمان کوتاهی در دمای ۶۰-۷۰ درجه سانتی گراد تولوئن بخار شده و به عنوان منبع توازن گازی در بررسی‌های دینامیکی و استاتیکی استفاده شد. برای تعیین میزان واقعی غلظت در کیسه هوا، ۴۰۰ میکرو لیتر هوای داخل کیسه توسط سرنگ GC به دستگاه کروماتوگرافی گازی تزریق گردید. شکل ۳ منحنی کالیبراسیون تولوئن را در غلظت‌های مختلف  $\Delta\text{ppm}$  تا ۷۰۰ ppm با معادله خط کالیبراسیون  $(y=0/0562x+0/2768)$  نشان می‌دهد. برای محاسبه حجم تولوئن تزریقی از معادله ۱ استفاده شد

$$v_{\text{toluen}} = \frac{v_{\text{bag}} \times c_{\text{toluen}} \times mw_{\text{toluen}}}{24450 \times \rho_{\text{toluen}}}$$

معادله ۱- حجم تولوئن تزریقی به دستگاه

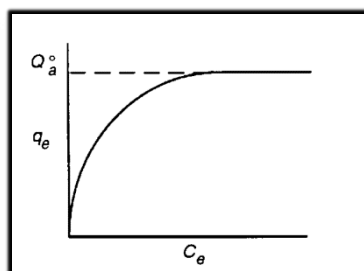


شکل ۳- نمودار منحنی کالیبراسیون تولوئن

## ۲-۳- طراحی پایلوت و روش کار

در این تحقیق برای انجام آزمایش ابتدا باید سیستم مورد نظر را ایجاد کرد. در این مطالعه دو نوع سیستم استاتیک و دینامیک وجود دارد. ظرفیت جذب و راندمان جذب جاذب‌ها برای تولوئن و ایزوترم لانگموئر مورد بررسی قرار گرفت. مدل ایزوترم جذب لانگموئر مربوط به جذب تک لایه‌ای است و انرژی یکسان جذب در سطح از مفروضات معادله آن است. الگوی مدل ایزوترم

لانگموئر در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۴- نمودار ایزوترم جذب لانگموئر



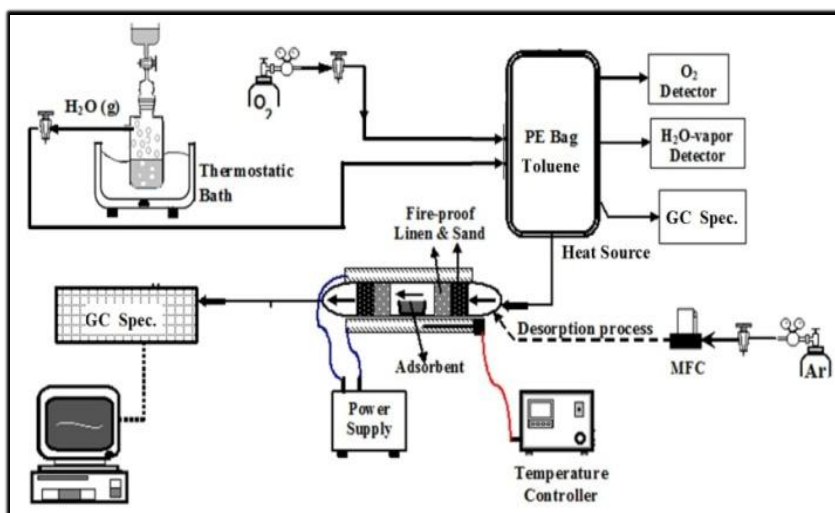
در سیستم استاتیک، اجزای سیستم شامل ویال‌های شیشه‌ای مجهز به درپوش PTFE با حجم ۱۰ میلی‌لیتر، شیکر و سرنگ تزریق مایع و گاز می‌باشد که در این قسمت مقدار مشخصی از جاذب را داخل ویال ریخته و درب ویال را بسته، با سرنگ مایع مقدار مشخصی از تولوئن را داخل ویال نموده و در شیکر قرار می‌دهند. بعد از مدت زمان مشخص با سرنگ گاز هوا از ویال کشیده شده و به دستگاه GC تزریق می‌شود. برای اندازه‌گیری ظرفیت جذب جاذب در سیستم‌های استاتیک از جاذبهای مورد نظر به میزان مناسب در یک فضای بسته در ظروف پلی اتیلن یا بگها در زمانهای مختلف، دماهای مختلف و وزنهای مختلف جاذب استفاده گردید و پارامترهای آن بهینه گردید. برای این منظور میزان  $1000 \text{ ppm}$  تولوئن در یک لیتر هوا حاوی آرگون و اکسیژن و بخار آب مناسب با شرایط واقعی طراحی گردید. لازم به ذکر است در ظرف مخصوص مقدار مشخصی از جاذب قبلا در این کیسه هوا قرار داده شد. با توجه به امکان نمونه برداری هوا از طریق سرنگهای کروماتوگرافی (هامیلتون) یک سی سی از هوای بگ برای نمونه برداری استفاده گردید. نتایج حاصل از محاسبه ظرفیت جذب جاذبها بر اثر متغیرها بررسی شده است. ظرفیت جذب جاذب ها از معادله ۲ دست آمد.

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)}{m} \quad \text{معادله ۲- معادله محاسبه ظرفیت جذب جاذب}$$

در این معادله  $q_e$ : ظرفیت جذب بر حسب  $\text{mg/g}$ ،  $C_0$ : غلظت اولیه تولوئن بر حسب  $\text{mg/L}$ ،  $C_e$ : غلظت نهایی تولوئن بر حسب  $\text{mg/L}$ ،  $V$ : حجم ویال بر حسب  $L$ ،  $m$ : جرم جاذب بر حسب  $\text{mg}$  می باشد.

در سیستم پایلوت دینامیک، از یک بخار آب ساز توسط حمام ترمو استاتیک استفاده شده است. اکسیژن توسط کپسول پیور (خالص) اکسیژن تهیه شده است. میزان بخار آب و اکسیژن مورد نظر توسط رگلاتور (پیچ تنظیم) تنظیم شده و میزان مشخصی از اکسیژن و بخار هوا را به داخل بگ (کیسه هوا) هدایت می نماید. با استفاده از شناساگرهای گاز اکسیژن و بخار آب در هر لحظه میزان اکسیژن و بخار آب در بگ مشخص می باشد. لذا به اندازه ای بخار آب و اکسیژن وارد کیسه هوا می شود که دتکتورهای بخار آب و اکسیژن حدود غلظتهای موجود در هوا را نشان دهد. از طرف دیگر مایع تولوئن از طریق ایمپینجر وارد کیسه هوا می شود و بخارات آن در معرض بخار آب و اکسیژن فضای بگ را اشغال می نماید. بدیهی است میزان غلظت تولوئن در کیسه هوا بستگی به میزان حجمی تولوئن بکار رفته دارد (شکل ۵). راندمان جذب از معادله بدست آمد (معادله ۳).

$$\text{معادله ۳- معادله محاسبه راندمان جذب جاذب} = \frac{\text{غلظت نهایی تولوئن (ppm)}}{\text{غلظت اولیه تولوئن (ppm)}} \times 100\%$$



شکل ۵- شماتیک پایلوت دینامیک برای محاسبه راندمان جذب جاذب ها و ارزیابی روش

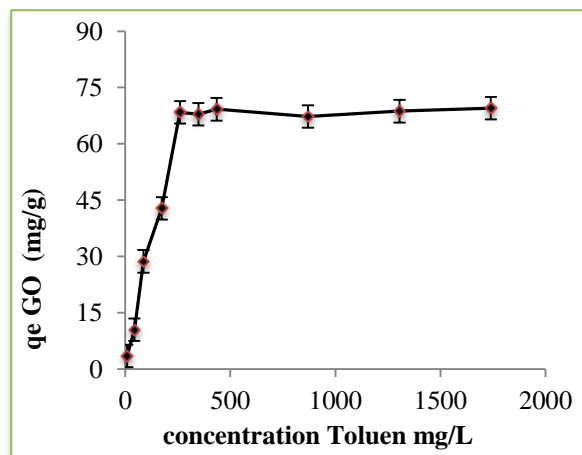
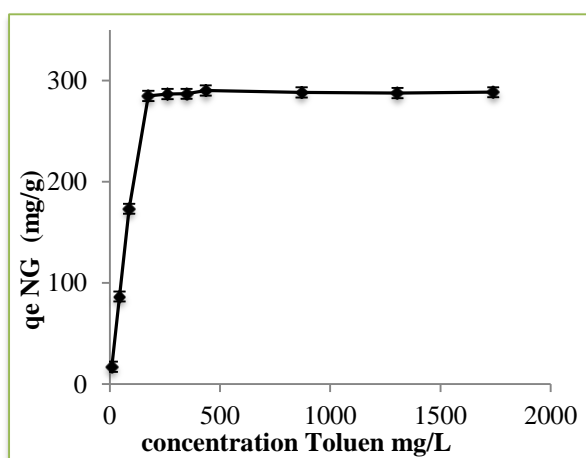
### ۳- نتایج

#### ۳-۱- بررسی اثر متغیرها بر ظرفیت جذب

بررسی ایزوترم جذب سطحی تولوئن و ظرفیت جذب جاذب های نانو گرافن و گرافن اکساید در مدت زمان بهینه ۱۰ دقیقه و دمای ۲۵ درجه سانتیگراد در غلظت های مختلف تولوئن مورد بررسی قرار گرفت که در جدول ۱ و شکل ۶ ارائه شده است.

جدول ۱- ایزوترم جذب سطحی تولوئن توسط جاذب ها در زمان ۱۰ دقیقه

معادله	ظرفیت جذب (%)	ظرفیت جذب ماکزیمم ( $q_{max}$ )	a	$R^2$	جاذب
$y=0/0054x+0/0016$	$286/6 \pm 12/3$	۶۲۵۰	۰/۰۲۹	۰/۰۸۸۹	نانو گرافن
$y=1/9232x+0/0136$	$68/4 \pm 3/5$	۷۳/۵۲۹	۰/۰۰۷	۰/۹۸۲۸	گرافن اکساید



شکل ۶- نمودار ظرفیت جذب جاذبها در زمان ۱۰ دقیقه و دمای ۲۵ درجه سانتیگراد

## ۳-۲- بررسی اثر متغیرها بر راندمان جذب جاذب ها

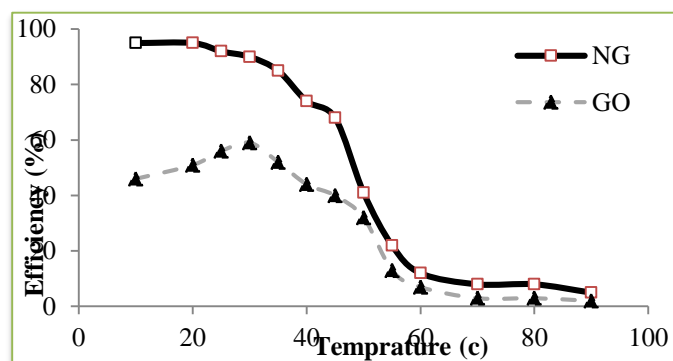
با توجه به تاثیر پذیری متغیر وابسته (میزان راندمان جذب) از سایر متغیرهای مستقل (مقدار جاذب، مقدار جرم جاذب و غلظت تولوئن) توسط نانو گرافن و گرافن اکساید، تاثیر هر یک از متغیرهای مذکور بر روی میزان راندمان جذب بررسی و نتایج حاصله مورد پردازش قرار گرفت. نتایج حاکی از آن است که در غلظت تولوئن و جرم جاذب ثابت با میزان جریان گاز کمتر راندمان جذب بیشتر می باشد که بالاترین میزان جذب به طور خلاصه در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲- بالاترین راندمان جذب در دبی و جرم جاذب بهینه شده با غلظت مشخص تولوئن

راندمان جذب (%)	مقدار جرم (mg)	دبی ( $ml/min$ )	غلظت تولوئن (mg/L)	جاذب
$98.7 \pm 3.8$	۵	۱۰۰	۱۰۰	نانو گرافن
$95.1 \pm 4.1$	۵	۲۰۰	۱۰۰	نانو گرافن
$26.1 \pm 1.7$	۵	۱۰۰	۱۰۰	گرافن اکساید
$22.2 \pm 1.4$	۵	۲۰۰	۱۰۰	گرافن اکساید

## ۳-۳- تعیین دما و زمان بهینه برای جذب تولوئن توسط جاذب ها

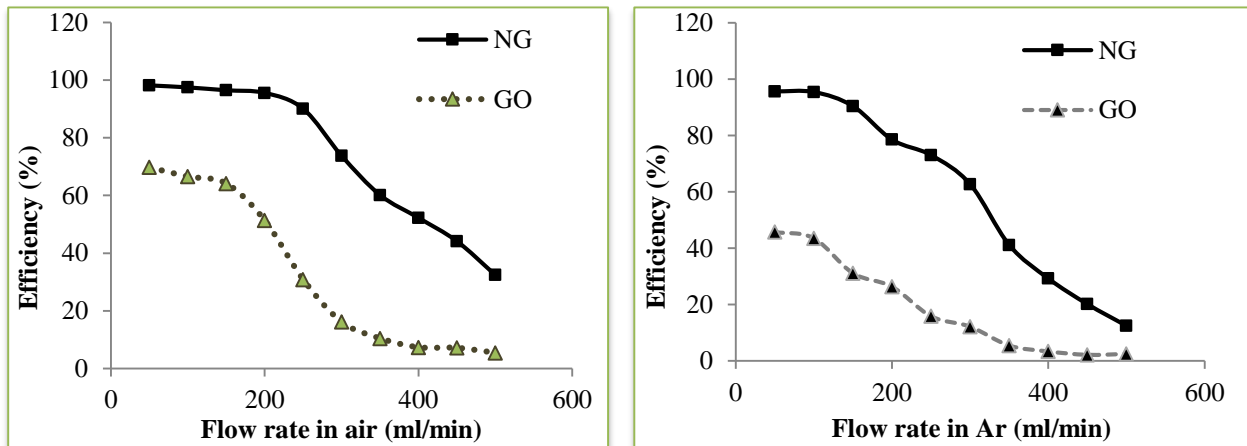
دما و زمان از عوامل موثر برای جذب و واجذب تولوئن جذب شده به صورت سطحی توسط جاذب ها می باشند، لذا برای تعیین مقادیر بهینه دما و زمان، ابتدا میزان درصد جذب و واجذب در دماهای مختلف برای جرم مشخصی از تولوئن جذب شده (شرایطی که سایر پارامترهای مورد بررسی ثابت بود) مورد بررسی قرار گرفته و دمای بهینه مقادیر جذب و واجذب تولوئن توسط هر جاذب بدست آمد. نتایج نشان داد که دمای بهینه جذب برای هر دو جاذب ۲۵-۰ درجه سانتی گراد و دمای بهینه واجذب برای جاذب گرافن ۷۵ درجه سانتی گراد و برای جاذب گرافن اکساید ۶۰ درجه سانتی گراد می باشد. همچنین بعد از انجام جذب و واجذب های متعدد در دمای بهینه، بهترین زمان بهینه برای جذب و واجذب تولوئن توسط گرافن و گرافن اکساید به ترتیب (۱۰ دقیقه و ۲۰ ثانیه) و (۱۰ دقیقه و ۱۰ ثانیه) می باشد (شکل ۷).



شکل ۷- نمودار مقایسه میزان درصد راندمان جذب تولوئن توسط نانو گرافن و گرافن اکساید در دماهای متفاوت

### ۳-۴- تاثیر دبی در شرایط هوای اتمسفری و گاز آرگون پایلوت دینامیک

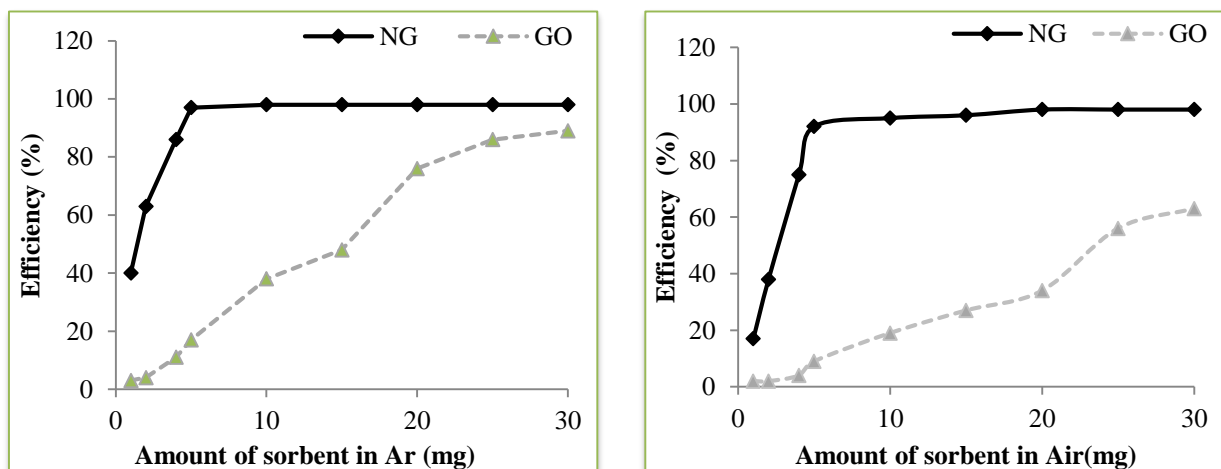
دبی گاز عبوری از دیگر عوامل موثر برای واجذب مقادیر جرمی جذب شده به صورت سطحی توسط جاذب ها می باشد که مقدار بهینه آن در شرایط اتمسفری ۲۰۰ میلی لیتر بر دقیقه برای جاذب نانو گرافن (۵ میلی گرم) با بازده ۹۹٪ و ۱۵۰ میلی لیتر بر دقیقه برای جاذب گرافن اکساید با بازده ۶۵٪ بدست آمد. برای افزایش بازده جاذب گرافن اکساید باید میزان بالاتری از میزان بهینه جاذب گرافن (۳۰ میلی گرم) استفاده نمود (شکل ۸).



شکل ۸- نمودار مقایسه میزان درصد راندمان جذب در دبی های مختلف تولوئن در شرایط گاز آرگون و هوای اتمسفری

### ۳-۵- تاثیر مقدار جاذب در شرایط هوای اتمسفری و گاز آرگون

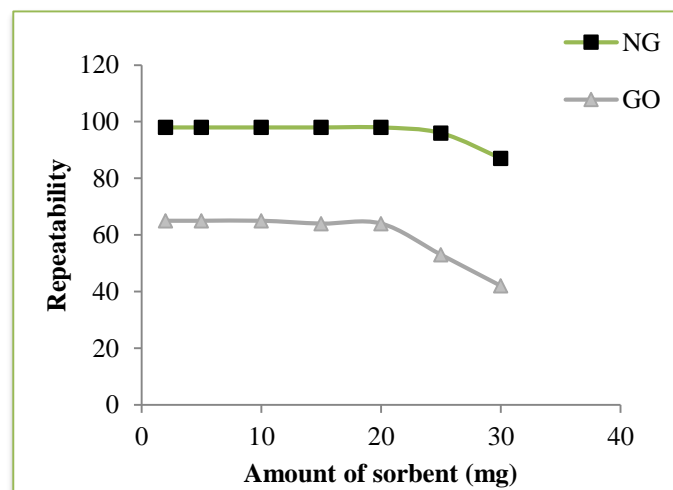
برای تعیین حداکثر میزان جذب تولوئن توسط جاذب های نانو مقادیر مختلف جاذب ها بکار رفت. در یک غلظت مشخص تولوئن جرم های مختلف گرافن و گرافن اکساید (۳۰-۱ میلی گرم) استفاده گردید. نتایج نشان داد که میزان بهینه جاذب نانو گرافن ۵ میلی گرم و گرافن اکساید ۳۰ میلی گرم در شرایط گاز آرگون و ۷۵ میلی گرم در شرایط هوا می باشد (شکل ۹).



شکل ۹- نمودار مقایسه میزان درصد راندمان جذب در مقدارهای مختلف جاذب در شرایط گاز آرگون و هوای اتمسفری

## ۳-۶- بررسی قابلیت استفاده مجدد از جاذب ها

برای تعیین قابلیت استفاده مجدد از جاذب ها، مقدار غلظت مشخصی از تولوئن در پایلوت دینامیک (هوا) توسط جاذب های نانو گرافن و گرافن اکساید به مقدار ۵ میلی گرم برای موارد متعدد مورد جذب و واجذب قرار گرفت که نتایج بعد از ۲۵ بار تکرار پی در پی راندمان حداکثری جذب نانو گرافن را برابر با ۹۸٪ و بعد از ۲۰ بار تکرار پی در پی راندمان حداکثری جذب گرافن اکساید را برابر با ۶۵٪ بدون کاهش کارایی نشان داد. این امر نشان از قابلیت بالای استفاده مجدد و عمر طولانی جاذب نانو گرافن می باشد (شکل ۱۰).



شکل ۱۰- نمودار تاثیر تکرارپذیری نانو گرافن و گرافن اکساید

## ۳-۷- مقایسه میزان راندمان جذب جاذب ها در دو سیستم استاتیک و دینامیک

مقایسه میزان راندمان جذب در دو سیستم استاتیک و دینامیک نشان می دهد که راندمان جذب در سیستم استاتیک بیش از راندمان جذب در سیستم دینامیک می باشد و میزان راندمان جذب بخارات تولوئن در هوا توسط جاذب نانو گرافن بیش از گرافن اکساید می باشد ( $n=20$ ). راندمان جذب بخارات تولوئن در شرایط گاز آرگون و هوای سیستم استاتیک توسط جاذب گرافن اکساید ۶۰٪ و ۲۳٪ می باشد (جدول ۳).

جدول ۳- مقایسه راندمان سیستم استاتیک و دینامیک جاذب های نانو گرافن و گرافن اکساید برای جذب تولوئن هوا

جاذب	غلظت تولوئن (mg/L)	جرم جاذب (mg)	راندمان استاتیک (%)	راندمان دینامیک (%)
گرافن اکساید	۱۰۰	۵	۲۳/۵±۱/۲	۱۷/۳±۰/۹
نانو گرافن	۱۰۰	۵	۹۹/۵±۴/۴	۹۶/۷±۳/۶

## ۴- بحث نتایج

با توجه به اینکه جذب سایر ترکیبات آلی در محیط های آبی توسط جاذب های نانو گرافن و گرافن اکساید طبق پژوهش های گذشته مورد مطالعه قرار گرفته است، لذا این مطالعه با هدف مقایسه کارایی جاذب های نانو گرافن و گرافن اکساید برای جذب و واجذب بخارات تولوئن در هوای اتمسفری انجام گردید. لیو و همکارانش در مطالعه ای در سال ۲۰۱۰ جذب بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و پارا زایلن را بوسیله کربن نانو تیوب های اکسید شده با هیپوکلرید سدیم مورد مطالعه قرار دادند. کربن نانو تیوب هایی که به روش رسوب کاتالیستی بخار شیمیایی ساخته شده بودند، به وسیله محلول هیپوکلرید سدیم ۲ مولار برای ۲ ساعت در نقطه جوش برای حذف نمونه های آلی متصل به دیواره های کربن نانو تیوبها خالص سازی شد در این مطالعه مشخص گردید که ظرفیت جذب جاذبها در ابتدا با افزایش زمان تماس افزایش یافته، به طوری که در ۲۴۰ دقیقه به ماکزیمم مقدار خود می رسد و بعد از آن کاهش می یابد ولی نانو گرافن با میزان جرم کمتر در زمان کوتاه قابلیت جذب بهتری دارد. در سال ۱۳۹۰ بررسی جذب ترکیبات بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و پارا زایلن (BTEX) از جریان هوای آلوده با استفاده از فیلتر ترکیبی نانو ذرات آهن صفر و اکسید مس در بستر کلینوپتیلولیت اصلاح شده ایرانی توسط روح اله رستمی و همکاران انجام شد. در این مطالعه فیلتر زئولیت بدون نانو ذره و فیلتر ترکیبی زئولیت با نانو ذرات آهن صفر و اکسید مس با درصد وزنی حدود ۴/۵ درصد نانو ذره و با قطر دانه های ۱-۲ میلی متر، به وزن ۲۰۰ گرم تهیه شد و میزان حذف BTEX با هر فیلتر در یک ستون استوانه ای به قطر ۴/۵ و طول ۳۰ سانتی متر تعیین شد. راندمان حذف تولوئن ( $4/23 \pm 67/09$ ٪) در فیلتر نانو ذرات آهن و اکسید مس بالاتر از فیلتر بدون نانو ذره (تولوئن  $3/25 \pm 18/80$ ٪) بود. در صورتی که نانو گرافن راندمان بسیار بالاتری در حذف تولوئن ( $3/6 \pm 96/7$ ٪) دارد. در این مطالعه کلیه متغیرهای وابسته مورد بررسی قرار گرفت. از کمترین و بیشترین غلظت بخارات تولوئن در شرایط بهینه استفاده شد. نتایج نشان داد که برای میزان جرمی کوچکی از جاذبها (۵ میلی گرم) بیشترین جذب تولوئن بدست آمد. حداکثر بازده جذب بخارات تولوئن توسط ۵ میلی گرم از نانو گرافن برابر با ۹۸٪ (آرگون و هوا) و گرافن اکساید برابر با ۶۰٪ (آرگون) و ۲۳٪ (هوا) بدست آمد. این امر نشان از ظرفیت جذب بیشتر نانو گرافن مورد استفاده نسبت به گرافن اکساید است. این اختلاف در جذب ناشی از تفاوت در مورفولوژی و اندازه و ساختار سطحی جاذب های نانو گرافن و گرافن اکساید می باشد. مطالعات نشان داد که در مقایسه با جاذب های دیگر بازده جذب بخارات تولوئن توسط جاذب نانو گرافن بیشتر می باشد.

## ۵- نتیجه گیری

مطالعات پایلوت دینامیکی و استاتیکی نشان داد که امکان جذب بخارات تولوئن توسط جاذب نانو گرافن و گرافن اکساید در هوای اتمسفری وجود دارد. نانو گرافن نسبت به گرافن اکساید از نظر پتانسیل جذب بخارات تولوئن دارای کارایی بسیار بالاتری

است، با توجه به رابطه مستقیم بین میزان جذب بخارات تولوئن با جرم های مختلف جاذب ها در شرایط بهینه استفاده از نانو گرافن بهتر بوده و استفاده از گرافن اکساید توصیه نمی شود.

## ۶- منابع

- [1] D. Das, V. Gaur and N. Verma, Carbon **42**(2004) 2949.
- [2] B.T. Mohammad, M.C. Veiga, C. Kennes, Biotechnol. Bioeng. **15** (2007) 1423.
- [3] C.L. Chen, H.Y. fang, and M. Shu, (2005) Taiwan J. Air Waste Manage. Assoc. **50** (2005) 1487.
- [4] L. T. Hsieh, H. H. Yang, and H. W. Chen, Aerosol Air Qual. Res. **5** (2005) 154.
- [5] L. Li and J.X. Liu, Inter. Biodeter. Biodegr. **58** (2006) 60.
- [6] A.J. Daugulis, Trend Biotechnol. **19** (2001) 457.
- [7] PM. Eller and ME. Cassinelli, Diane Publishing Co (USA) (1994) .
- [8] L.K. Wang, N.C. Pereira and Y.T. Hung, J. Air pollu. control eng. **1**(2004) 17.
- [9] H.H. Cox and M.A. Deshusses, Bioreactors for waste gas treatment **6** ( 2001) 99.
- [10] S. Kim and M.A. Deshusses, Chem. Eng. Sci. **63**(2008) 856.
- [11] M. Nes, A.R. Botello-Méndez, J. Campos-Delgado, YI. Vega-Cantú and FJ. Rodríguez-Macías, Nano Today **5** (2010) 351.
- [12] F. Su, C. Lu and S. Hu, Physicochem. Eng. Aspects **353** (2010) 83.
- [13] M.S. Kyoung, K. Kyung Hwan, H. Gi Byoung, S. SungChul, B. Gwi-Nam and J. Jae Hee, Sci. Total Environ. **493** (2014) 291.
- [14] S. Li, Z. Niu, X. Zhong, H. Yang, F. Zhang, W. Hu, Z. Dong, J. Jin and J. Ma, J. hazard. Mater. **42** (2012) 229.
- [15] M. Nabatilan, A. Harhad, P. Wolenski, W. Moe , Chem. Eng. J. **152** (2009) 449.
- [16] H. Pourzamani, B. Bina, A. Rashidi and M.M. Amin, J. Environ. Health Eng. **1** (2012) , 546.
- [17] M. A. Sidheswaran, H. Destailats, D. Sullivan, S. Cohn and W. Fisk, Build. environ. **47** (2012) 357.
- [18] W. N. Seung, G-S. Wang, P. Young-Kwon, C.K. Sang, Chem. Eng. J. **210** (2012) 500.
- [19] Y. J. Tham, P. Abdul Latif, A. M. Abdullah, A. Shamala-Devi and Y. H. Taufiq-Yap, Bioresource Technol. **102**(2010) 724.
- [20] W. Wang, R. Ma, Q. Wu, C. Wang and Z. Wang, J. Chromatogr. A **1293** (2013) 20

[۲۱] عباسی، محمود؛ یوسفی، راضیه؛ دانشگاه سمنان، مجله علمی پژوهشی شیمی کاربردی، شماره ۳۷ (۱۳۹۴) ص ۸۷.

[۲۲] بذرگر، محمد؛ اصغری، علیرضا؛ دانشگاه سمنان، مجله علمی پژوهشی شیمی کاربردی، شماره ۳۲ (۱۳۹۳) ص ۸۱.

