

## مطالعه کاربرد نانولوله کربنی پوشیده شده با آلومینا برای حذف هیدروکسی بنزن از محلول‌های آبی: جذب سطحی و تعیین پارامترهایی تعادل و سینتیک

محمد ملکوتیان<sup>۱</sup>، امیرحسین محوی<sup>۲</sup>، حسین جعفری منصوریان<sup>۳\*</sup>، مصطفی علیزاده<sup>۴</sup>، علیرضا حسینی<sup>۴</sup>

تاریخ دریافت: ۹۳/۰۴/۲۸

تاریخ پذیرش: ۹۳/۰۷/۱۹

### چکیده

**زمینه و هدف:** فنل و ترکیبات فنلی در فاضلاب صنایع جزء آلاینده‌های دارای تقدم هستند. هزینه بالا و کارایی پایین برخی از فرایندهای تصفیه متداول فاضلاب‌های صنعتی محدودیت‌هایی را بوجود آورده است. یکی از روش‌های مورد توجه فرایند جذب توسط نانولوله‌های کربنی به عنوان یک روش نوین است. این مطالعه با هدف بررسی کاربرد نانولوله کربنی چند جداره پوشیده شده با آلومینا در حذف فنل از محلول‌های آبی انجام شد.

**روش بررسی:** این مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته انجام پذیرفت. نانولوله‌های کربنی چند جداره با اکسید آلومینیوم پوشش داده شد. مقادیر غلظت فنل با استفاده از اسپکتروفتومتر و از طریق روش رنگ‌سنجی اندازه‌گیری گردید. اثر تغییرات  $pH$ ، دوز جذب، زمان تماس، غلظت اولیه فنل، دما و غلظت نمک‌های مختلف بر کارایی حذف بررسی گردید. سپس یافته‌های جذب توسط ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ و همچنین سینتیک جذب شرح داده شدند.

**یافته‌ها:** نتایج نشان دادند که با کاهش غلظت اولیه فنل،  $pH$  و همچنین افزایش دوز جاذب نانولوله کربنی، دما و زمان تماس کارایی فرایند بطور چشمگیری افزایش یافت. به طوری که حذف فنل از محلول در غلظت  $4 \text{ mg/L}$ ، تحت شرایط اسیدی ( $pH=3$ )، دوز جاذب  $0.5 \text{ g/L}$ ، دمای  $45^\circ\text{C}$  و زمان تماس  $10 \text{ min}$  راندمان تا  $98.86\%$  درصد افزایش یافت. بررسی رگرسیون‌های ایزوترم حاکی از تبعیت فرایند از مدل لانگمویر و سینتیک جذب از نوع شبه درجه دوم است.

**نتیجه‌گیری:** کارایی بالای  $98\%$  درصدی فرایند جذب در این مطالعه نشان داد که نانولوله کربنی چند جداره پوشیده شده با آلومینا قابلیت خوبی در حذف فنل دارد و می‌تواند به عنوان یک روش پیشنهادی مناسب و نوین جهت حذف فنل و ترکیبات آن از فاضلاب‌ها مورد استفاده قرار گیرد.

**واژگان کلیدی:** نانولوله کربنی، آلومینا، هیدروکسی بنزن، سینتیک جذب، تصفیه فاضلاب

۱- دکترای مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط، استاد دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران

۲- دکترای مهندسی بهداشت محیط، استادیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

۳- نویسنده مسئول: کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط، مربی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران

۴- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، مرکز پژوهش‌های علمی دانشجویی دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران

## مقدمه

هیدروکسی بنزن یا فنل یکی از ترکیبات آروماتیک است که سمیت بالایی داشته و منابع عمده‌ای در تخلیه این ترکیب به محیط نقش دارند از جمله به فنل موجود در پساب‌های کشاورزی که به دلیل استفاده از برخی آفت‌کش‌ها، علف‌کش‌ها، قارچ‌کش‌ها و همچنین پساب‌های صناعی مانند صنایع دارویی، پتروشیمی، نیروگاه‌های با سوخت زغال سنگ، پالایشگاه نفت و صنعت فولاد را می‌توان نام برد (۱-۳). با توجه به حالیت بالا و پایداری فنل و ترکیبات فنلی در آب، باعث می‌گردد که برای مدت زمان طولانی در محیط باقی‌مانده و از طریق منابع آبی به مسافت‌های طولانی انتقال یابند (۴، ۵). شدت اثرات بهداشتی در مواجهه با فنل و ترکیبات آن بسته به میزان جذب و مدت زمان تماس با آن بوده و اثرات آن می‌تواند به صورت تحریک مخاطی، سوزش و سوختگی پوستی تا مسمومیت‌های سیستماتیک همراه با کاهش فشار خون، افزایش تپش قلب بروز کند (۶، ۷). ترکیبات کلروفنل، یکی دیگر از ترکیبات فنلی است که در طی کلرزنی آب تشکیل می‌شود، وجود این ترکیب در آب منجر به انتشار بوی زننده می‌شود. لذا فنل یک آلاینده دارای تقدم خاص و خطرناک طبقه‌بندی شده است (۸، ۹). آلاینده‌های دارای تقدم ترکیبات آلی یا معدنی با اثرات شناخته شده یا مشکوک سرطان‌زایی، جهش‌زایی و یا سم‌زایی بسیار شدید هستند (۷). سازمان جهانی بهداشت مقدار فنل موجود در آب آشامیدنی را  $1 \mu\text{g/L}$  (۱۰) و موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران غلظت فنل بر حسب فنل در آب آشامیدنی را  $0.5 \mu\text{g/L}$  تعیین کرده است. بنابراین حذف فنل از فاضلابها قبل از تخلیه به جریان‌های آبی ضروری به نظر می‌رسد. برای تصفیه فاضلاب‌های حاوی فنل روش‌های متعددی وجود دارد که از آن جمله می‌توان اکسیداسیون پیشرفته و شیمیایی، ترسیب شیمیایی، تجزیه کاتالیتیکی و فتوکاتالیتیکی، تجزیه زیستی، الکتروشیمیایی، تبادل یون، تقطیر، پرتودهی و روش‌های ترکیبی را برشمرد (۸، ۶). اکثر روش‌های ذکر شده دارای معایبی نظیر هزینه بالای تصفیه، نیاز به تصفیه تکمیلی، تشکیل فرآورده‌های جانبی خطرناک، تولید مقادیر بالای لجن، راندمان کم و

کاربرد برای غلظت‌های کم آلاینده هستند (۱۱، ۱۲). یک فرایند موثر جایگزین، جذب سطحی است که به راحتی از جاذب جامد بدون تجزیه شیمیایی استفاده می‌شود. این روش به علت مزیت‌هایی همچون اثربخشی و کارایی بالا، بهره‌برداری و کاربرد آسان، قابلیت دسترسی رنج وسیعی از جاذب‌ها و عدم تولید لجن، بسیار مورد توجه است. تا به حال چندین جاذب از قبیل خاکستر فرار، پلیمرهای قطبی، کربن فعال، ارگانوبنتونیت، میکرو و نانوفیبرهای کربنی، لجن فاضلاب، خاک اره و باگاس برای حذف فنل مورد استفاده قرار گرفته است (۷، ۱۰، ۱۳). اخیراً نانولوله‌های کربنی به علت مساحت سطحی ویژه بالا، ساختارهای کوچک، توخالی و لایه‌بندی شده، انعطاف‌پذیری و خاصیت ارتجاعی بالا به عنوان جاذب‌های امیدوارکننده برای حذف انواع مختلف آلاینده‌ها مورد بررسی قرار گرفته‌اند و می‌توان به آسانی آنها را از طریق تصفیه شیمیایی اصلاح نمود تا ظرفیت جذبشان افزایش یابد. نانولوله‌های کربنی شبیه سیلندرهایی بوده که از یک شبکه ضخیم مشبک با اتم‌های کربن ساخته شده‌اند (۱۳-۱۵).

از طرفی، جاذب‌هایی از قبیل آلومینا (اکسید آلومینوم)، سیلیکا و زیرکونیا نیز، به واسطه مساحت سطحی بالا، خواص مکانیکی بالا و مقاومت خوب در برابر تجزیه حرارتی معروف هستند و در چندین ساختار و خواص آمفوتریک وجود دارند. از بین این جاذب‌ها، آلومینا برای حذف آلاینده‌های از قبیل نیکل، سرب و کادمیوم مورد استفاده قرار گرفته است (۱۶-۱۸). در برخی مطالعات از نانولوله‌های کربنی به عنوان نگه‌دارنده اکسیدهای فلزی استفاده شده تا ظرفیت جذب و مساحت سطحی جاذب را بیش از پیش افزایش دهند (۱۷).

لذا تحقیق حاضر با هدف بررسی رفتار جذب آلومینای نگه‌داشته شده بر روی نانولوله کربنی چند جداره به عنوان یک جاذب با ظرفیت جذب بالا برای حذف آلاینده‌های فنل از محلول‌های آبی انجام شد. با توجه به اهداف در نظر گرفته شده در این تحقیق، اثر تغییرات غلظت اولیه فنل، زمان تماس، pH، دوز جاذب، دما و غلظت‌های نمک‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت.

## مواد و روش‌ها

درون بشرهای ۱۰۰ mL انجام گرفت. نمونه های فاضلاب حاوی فنل در غلظت های مختلف (۰/۵، ۱، ۲، ۳، ۴، ۸، ۱۶، ۳۲، ۶۴ و ۱۲۸) به صورت سنتتیک در آزمایشگاه تهیه شد. در مرحله نخست با ثابت نگه داشتن غلظت فنل، زمان تماس و دوز جاذب، pH بهینه از میان pH های مختلف مشخص گردید. محدوده پارامترهای مد نظر در جدول شماره ۱ آورده شده است. فنل مصرف شده برای تولید غلظت مشخصی از آلودگی در این مطالعه، بصورت جامد با درجه خلوص ۹۹/۹٪، جرم مولکولی ۹۴/۱۱ g/mol بوده و از شرکت مرک آلمان تهیه شد. غلظت اولیه فنل در تمامی نمونه ها ۱۰۰ mg/L تنظیم گردید. نمونه های تهیه شده از غلظت های مختلف فنل در هر مرحله برای تعیین بهینه پارامترهای موثر شامل pH، دوز جاذب، غلظت اولیه فنل، زمان تماس، دما و غلظت نمک های کلرید کلسیم، کلرید پتاسیم، کلرید سدیم، سولفات سدیم و کربنات سدیم مورد آنالیز قرار گرفت. سپس برای ایجاد تماس بهتر بین آلاینده و ماده جاذب از دستگاه Shaker با تعداد دور ۱۵۰ rpm و اثر دما از هیتر استفاده گردید. در نهایت محلول های حاوی جاذب را پس از سانتیفریژ به مدت ۱۰ min در ۴۰۰۰ rpm، جهت حذف کدورت از کاغذ صافی ۰/۴۵ μm عبور داده و غلظت فنل باقیمانده توسط اسپکتروفتومتر UV/Visible مدل Optima SP-3000 Plus در طول موج ۵۰۰ nm مطابق با روش های مندرج در کتاب روش های استاندارد برای آزمایش آب و فاضلاب (روش رنگ سنجی ۴- آمینو آنتی پیرین) قرائت گردید. جهت تنظیم pH از محلول H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> و NaOH (۱N) استفاده شد. داده های بدست آمده از مراحل مختلف آزمایشات و نتایج حاصل از آنالیز نمونه ها، به کمک نرم افزار Excel مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

این مطالعه یک تحقیق تجربی-آزمایشگاهی است که با استفاده از نانولوله های کربنی چند جداره پوشیده شده با آلومینا جهت حذف فنل از محیط های آبی انجام پذیرفت. نانولوله های کربنی چندجداره با قطر خارجی ۲۵-۱۰ μm، قطر داخلی ۳۶ μm، طول ۱۵-۵ μm، مساحت سطحی بیشتر از ۲۰۰ m<sup>2</sup>/g و تخلخل ۹۵٪ از شرکت سیگما اولدریج آمریکا و سایر مواد مورد استفاده از شرکت مرک آلمان تهیه شد. در مرحله اول نانولوله های کربنی برای پالایش بیشتر، در اسید نیتریک در دمای ۷۰ °C به مدت ۱۲ h بهم زده شده، و به دنبال آن فیلتراسیون و شستشو با آب مقطر انجام شد. سپس در دمای ۱۱۰ °C به مدت ۶ h خشک شد. بعد از این مرحله جاذب از طریق قرار گرفتن دوباره در اسید نیتریک در دمای ۱۲۰ °C به مدت ۱۲ h تحت شرایط اختلاط اکسید می شود. محصول بدست آمده فیلتر شده و با آب مقطر شسته و در فور به مدت ۲۴ h خشک شد. آماده سازی ترکیب نانولوله کربنی /اکسید آلومینیوم بدین صورت انجام گرفت: نانولوله کربنی در داخل آب دیونیزه شده پخش شده و به طریق مغناطیسی به مدت ۶ h بهم زده شد. سپس مقدار مشخصی نترات آلومینیوم به طور کامل در آب دیونیزه حل شد. این محلول با دقت به داخل ظرف حاوی جاذب پخش شده، اضافه شد. این افزایش بایستی آرام صورت گیرد تا زمان کافی برای رسیدن آلومینیوم فراهم شود تا به طور مناسب پخش شده و بر روی سطح نانولوله کربنی جفت شود. سپس سوسپانسیون در دمای ۱۱۰ °C خشک شد. در مرحله آخر مواد بدست آمده تا دمای ۴۰۰ °C به مدت ۹۰ min حرارت داده شده تا فرایند پیرولیز منجر به تشکیل آلومینای نگه داشته شده بر روی سطح نانولوله کربنی شود (۱۶، ۱۴). آزمایشات به صورت ناپیوسته و

جدول ۱. محدوده پارامترهای تعیین شده جهت آزمایشات جذب فنل با استفاده از نانولوله کربنی /آلومینا

متغیر	pH	غلظت فنل	دوز جاذب (نانولوله کربنی /آلومینا)	زمان تماس	درجه حرارت	غلظت نمک (KCl, CaCl <sub>2</sub> , NaCl, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> و NaCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )
واحد	---	(mg/L)	(g/L)	(min)	(°C)	(g/L)
محدوده	۹، ۷، ۵، ۳	۰/۵، ۱، ۲، ۳، ۴، ۸، ۱۶، ۳۲	۰/۰۱، ۰/۰۲، ۰/۰۳، ۰/۰۴	۱۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰	۲۵، ۳۵، ۴۵	۱، ۲، ۳، ۴، ۵
اجرایی	۱۱،	۱۲۸، ۶۴	۰/۰۵، ۰/۰۴	۱۵۰، ۱۸۰، ۲۴۰، ۲۱۰		

مقدار فنل جذب شده در زمان تعادل ( $q_e$  (mg/g)) و کارایی حذف فنل ( $E$ ) به ترتیب توسط معادلات (۱) و (۲) تعیین شد:

$$q_e = \frac{V}{M} \times (C_0 - C_e) \quad \text{معادله (۱)}$$

$$E = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad \text{معادله (۲)}$$

در این روابط،  $C_0$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت اولیه و نهایی فنل در محلول ( $\text{mg/L}$ )،  $V$  حجم محلول ( $L$ )،  $M$  جرم جاذب ( $g$ )،  $q_e$  مقدار فنل جذب شده در زمان تعادل ( $\text{mg/g}$ ) و  $E$  راندمان حذف است. همچنین در این مطالعه برای تطابق بیشتر اطلاعات حاصل از آزمایشات ایزوترم (به منظور تشریح ارتباط بین میزان محلول فنل و جاذب)، از مدل های لانگمیر و فروندلیچ که معادله آنها در زیر و معادلات ۳ و ۴ آورده شده، مورد استفاده قرار گرفت (۱۹-۲۱).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L} + \left( \frac{a_L}{k_L} \right) C_e \quad \text{معادله (۳)}$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{معادله (۴)}$$

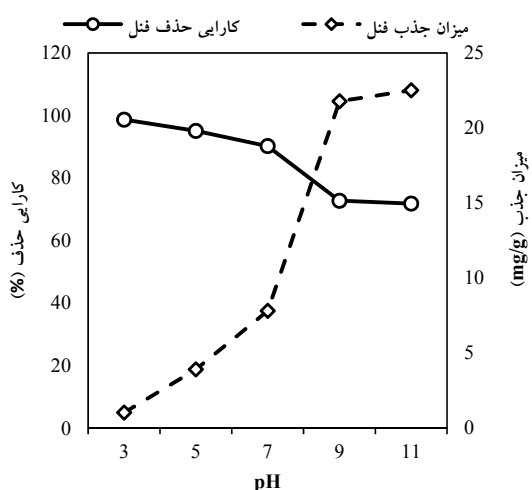
که در آنها:  $k_L$  ( $L/\text{mg}$ ) ثابت های ایزوترم لانگمیر،  $n$  و  $K_f$  ( $\text{mg/L}$ ) ثابت های ایزوترم فروندلیچ،  $C_e$  ( $\text{mg/L}$ ) غلظت ماده جذب شونده در فاز مایع پس از رسیدن به حالت تعادل،  $q_e$  ( $\text{mg/g}$ ) مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب است. همچنین به منظور تعیین قابلیت مطلوب بودن فرایند جذب فنل بر روی جاذب نانولوله کربنی چند جداره پوشیده شده با آلومینا یک ثابت بدون بعد ( $R_L$ ) به نام فاکتور جداسازی یا پارامتر تعادل از ایزوترم لانگمیر مشتق و مطابق با معادله زیر تعریف می شود که در این مطالعه ارزیابی شد:

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \quad \text{معادله (۵)}$$

## یافته‌ها

- اثر pH اولیه

یافته های حاصل از تغییرات pH جهت حذف فنل از محلول های آبی تحت شرایط ثابت و محدوده pH برابر ۳-۱۱ در نمودار ۱ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود با افزایش در میزان pH از ۳ تا ۱۱ مقدار حذف فنل از محلول کاهش می یابد و از ۹۸/۷ درصد به کمترین مقدار خود یعنی ۷۱/۸۴ درصد می رسد که این نشان دهنده این واقعیت است که قابلیت حذف فنل در شرایط اسیدی به مراتب بهتر از شرایط قلیایی صورت می گیرد. با توجه به نتایج حاصل از این مرحله بهترین مقدار pH تحت این شرایط برابر ۳ بوده و برای مراحل بعدی لحاظ گردید.



نمودار ۱: اثر pH در کارایی حذف فنل از محلول آبی با استفاده از جاذب نانولوله کربنی/آلومینا

(غلظت فنل =  $16 \text{ mg/L}$ ، زمان تماس =  $60 \text{ min}$ ،

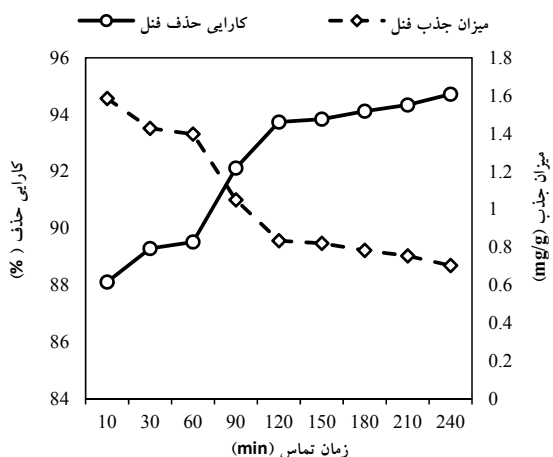
دوز جاذب =  $0.02 \text{ g/L}$ ، غلظت نمک کلرید سدیم =  $2 \text{ g/L}$ )

- اثر غلظت اولیه فنل

نمودار ۲ یافته های حاصل از مرحله تعیین غلظت بهینه فنل را نشان می دهد. چنانچه که مشاهده می شود در شرایط تعیین شده، میزان ظرفیت جذب با افزایش در میزان غلظت فنل از  $0.5 \text{ mg/L}$  تا  $128$ ، روند صعودی داشته و به حدود  $154 \text{ mg/g}$  می رسد که این موضوع نشان دهنده کاهش کارایی حذف با افزایش مقدار فنل محیط است.

اثر زمان تماس

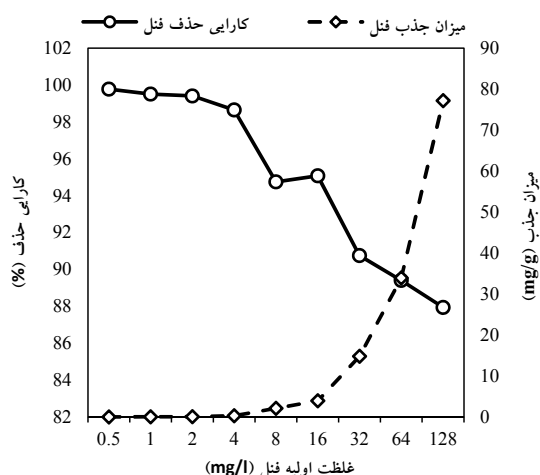
زمان تماس واکنش به عنوان یکی دیگر از متغیرهای موثر در واکنش جذب با دامنه  $10 \text{ min}$  تا  $240 \text{ min}$  مورد سنجش قرار گرفت. همانطور که نتایج نشان می‌دهند، با افزایش میزان تماس درصد حذف نیز افزایش یافته و از حدود  $88/11$  درصد به حدود  $94/72$  درصد به ترتیب برای زمان تماس  $10 \text{ min}$  و  $240$  رسیده است.



نمودار ۴: تاثیر زمان تماس در کارایی حذف فنل به از محلول‌های آبی با استفاده از جاذب نانولوله کربنی/آلومینا (pH=3، غلظت فنل =  $4 \text{ mg/L}$ ، دوز جاذب =  $0.03 \text{ g/L}$ ، غلظت نمک کلرید سدیم =  $2 \text{ g/L}$ )

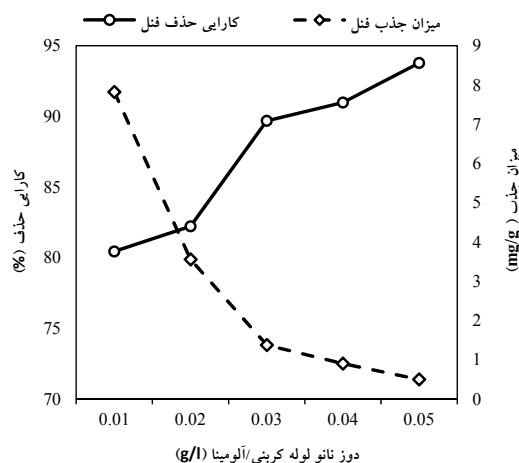
اثر دمای واکنش

افزایش دمای فرایند موجب افزایش در جذب فنل از سیستم می‌شود. این افزایش در دما تا  $45^\circ\text{C}$  باعث شد که مقدار باقیمانده فنل در محلول کاهش یافته و راندمان فرایند به  $97/56$  درصد افزایش یابد. همچنین مشاهده می‌شود که افزایش راندمان در دمای  $45^\circ\text{C}$  به نسبت دمای محیط حدود ۴ درصد بوده است.



نمودار ۲: اثر غلظت اولیه فنل در کارایی حذف فنل از محلول آبی با استفاده از جاذب نانولوله کربنی/آلومینا (دوز جاذب =  $0.02 \text{ g/L}$ ، زمان تماس =  $60 \text{ min}$ ، pH=3، غلظت نمک کلرید سدیم =  $2 \text{ g/L}$ )

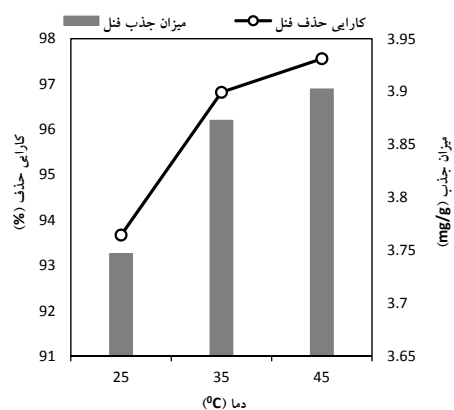
اثر دوز نانولوله کربنی چند جداره/آلومینا - میزان تاثیر نانو لوله کربن چند جداره در دوزهای مختلف  $\text{g/L}$  افزایش در میزان دوز نانو لوله موجب افزایش حذف آلاینده تا حداکثر  $93/78$  درصد می‌شود. همچنین میزان ظرفیت جذب در حالت معکوس خود به کمترین مقدار در شرایط اعمال شده می‌رسد.



نمودار ۳: تاثیر دوز نانولوله کربنی چند جداره/آلومینا در کارایی حذف فنل از محلول‌های آبی (pH=3، غلظت فنل =  $4 \text{ mg/L}$ ، زمان تماس =  $60 \text{ min}$ ، غلظت نمک کلرید سدیم =  $2 \text{ g/L}$ )

## - اثر قدرت یونی

وجود نمک های مختلف در محلول بر کارایی فرایند جذب تاثیر بسزایی داشته است و بطور کلی می توان بیان نمود که با افزایش در قدرت یونی محلول میزان کارایی افزایش می یابد. در بین نمک های مختلف مورد استفاده، کلرید پتاسیم بیشترین و سولفات سدیم کمترین میزان کارایی را داشتند.



نمودار ۵: تاثیر دمای واکنش در کارایی حذف فنل از محلول های آبی با استفاده از جاذب نانولوله کربنی /آلومینا  
 $\text{pH} = 3$ ، غلظت فنل =  $4 \text{ mg/L}$ ، دوز جاذب =  $0.03 \text{ g/L}$   
 زمان تماس =  $10 \text{ min}$ ، غلظت نمک کلرید سدیم =  $2 \text{ g/L}$

جدول ۲. درصد کارایی حذف فنل از محلول آبی با استفاده از جاذب نانولوله کربنی /آلومینا در غلظت نمکهای مختلف

غلظت نمک (g/L)	کلرید کلسیم	کلرید سدیم	کلرید پتاسیم	کربنات سدیم	سولفات سدیم
۱	۸۸/۱۶	۹۸/۸۱	۹۹/۳۵	۹۷/۶۷	۷۴/۰۵
۲	۹۱/۶۷	۹۹/۱۳	۹۹/۵۱	۹۷/۷۳	۷۶/۳۴
۳	۹۲/۰۳	۹۹/۴۲	۹۹/۵۶	۹۷/۸۳	۷۷/۷۳
۴	۹۵/۵۶	۹۹/۴۶	۹۹/۸۳	۹۸/۴۳	۷۷/۹۱
۵	۹۵/۶۷	۹۹/۶۲	۹۹/۹۴	۹۸/۶۵	۷۸/۸۲

بررسی ایزوترم جذب و سینتیک جذب مدل های ضریب رگرسیون مربوط به تطابق داده ها با مدل های ایزوترم، یکی از بهترین روش های انتخاب مدل جذب است. اطلاعات این مرحله در جدول ۳ آمده است. با توجه به مقادیر ضرایب همبستگی مشاهده می شود، ایزوترم جذب لانگمویر ( $R^2 = 0.89$ ) تطابق بیشتری را برای جذب فنل بر روی جاذب نانولوله کربنی /آلومینا را نشان داده است که این امر نشان دهنده جذب تک لایه فنل بر روی سطح نانولوله کربنی / آلومینا بوده و به عبارت دیگر در تمامی سطوح نانولوله کربنی چند جداره /آلومینا، مقدار انرژی جذب یکسان است. همچنین با توجه به مقدار  $R_L$ ، فرایند جذب فنل بر روی نانولوله کربنی چندجداره / آلومینا، مطلوب است.

جدول ۳. ضرایب مدل ایزوترم فروندلیچ و لانگمویر برای جذب فنل از محلول های آبی با استفاده از جاذب نانولوله کربنی /آلومینا

ایزوترم لانگمویر		ایزوترم فروندلیچ			دما (°C)	جاذب		
$R_L$	$R^2$	$Q_m$ (mg/g)	$K_L$ /mg	$R^2$			n	$K_f$
۰/۸۹۲	۰/۸۹	۲۸/۲	۰/۰۳	۰/۸۸	۱/۱۶۰۳	۱	۲۵±۲	نانولوله کربنی چند جداره / آلومینا

که در این معادلات،  $q_e$  برابر مقدار فنل جذب شده در حالت تعادل (mg/g)،  $q_t$  مقدار فنل جذب شده در زمان  $t$  (mg/g)،  $k_1$  و  $k_2$  ثابت های سرعت تعادلی سینتیک شبه درجه اول و دوم هستند. مقادیر بدست آمده برای این دو مدل در جدول ۴ و در شرایط ثابت (دمای  $25 \pm 2^\circ C$ ، pH برابر ۳، دوز جذب  $0.01$  g/L) ارائه شده است. نتایج نشان داد که مدل شبه درجه دوم برای این فرایند جذب تطابق بیشتری دارد.

جهت تعیین مکانیسم فرایندهای جذب در سطح جاذب، واکنش شیمیایی و یا مکانیسم های نفوذ از سینتیک جذب استفاده می گردد. برای این امر دو نوع مدل شبه درجه اول و دوم وجود دارد که در مدل شبه درجه اول فرض بر تناسب مستقیم بین تغییرات سرعت جذب ماده حل شده با زمان است (۱۳، ۲۲). فرم خطی سینتیک مرتبه اول در معادله ۶ نشان داده شده است:

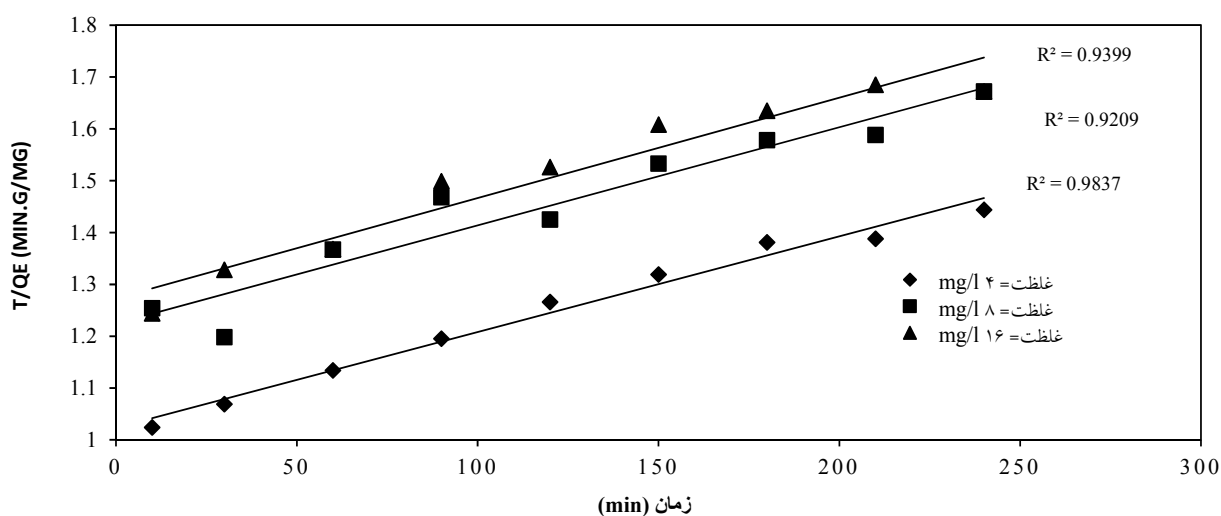
$$\ln(q_e - qt) = \ln(q_e) - K_1 t \quad \text{معادله (۶)}$$

رابطه خطی مدل شبه درجه دوم در معادله ۷ آمده است:

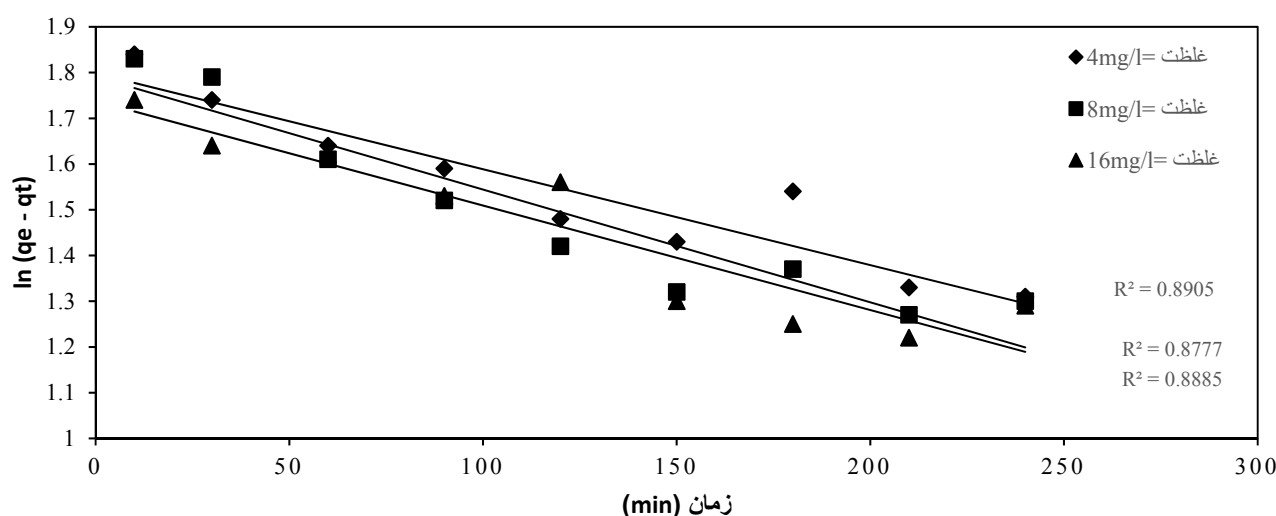
$$\frac{t}{q_e} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{معادله (۷)}$$

جدول ۴. ضرایب سینتیک جذب برای جذب فنل از محلولهای آبی با استفاده از جاذب نانولوله کربنی/آلومینا

شبه درجه دوم			شبه درجه اول			غلظت فنل (mg/l)
R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub>	q <sub>e</sub> (Cal)	R <sup>2</sup>	K <sub>1</sub>	q <sub>e</sub> (Cal)	
۰/۹۸۴	۰/۰۲	۱۰/۲۳	۰/۸۹	۰/۰۰۲	۶/۰۴	۴
۰/۹۲	۰/۰۱۸	۱۲/۲۴	۰/۸۸	۰/۰۰۲	۵/۹۹	۸
۰/۹۳	۰/۰۱۹	۱۲/۷۲	۰/۸۷	۰/۰۲۵	۵/۶۸	۱۶



نمودار ۶. سینتیک شبه درجه اول برای جذب فنل توسط نانولوله کربنی چند جداره/آلومینا



نمودار ۷. سینتیک درجه دوم برای جذب فنل توسط نانولوله کربنی چند جداره/آلومینا

## بحث

تأثیر pH بکار رفته شده در این مطالعه نشان داد که کارایی حذف فنل در محدوده pH ۱۱-۳ بیش از ۷۰ درصد بوده است و در عین حال بیشترین حذف در pH برابر ۳ با کارایی ۹۸/۷ درصد رخ داد. این نتیجه نشان داد که میزان کاهش فنل در pH های پایین محلول بیشتر بود که شاید بتوان آن را به توانایی رقابت یون های  $H^+$  محلول و یون های فنل موجود برای جذب در سطح جاذب نانولوله کربنی چندجداره/آلومینا نسبت داد (۲۳). با توجه به این نکته که فنل یک اسید ضعیف است بنابراین در pH های بالا کمتر یونیزه می شود (۲۴). همچنین این ویژگی را می توان به فاکتورهای مختلفی از جمله سطح جاذب نانولوله، درجه یونیزاسیون و میزان فنل در دسترس محلول نسبت داد (۲۵). افزایش یون های  $H^+$  در pH های پایین موجب افزایش تعداد سایت های با بار مثبت شده که این مکان ها با جاذبه الکترواستاتیکی خود، میزان فنل در محلول را کاهش می دهند (۲۰، ۲۶). این مطالعه با نتایج حاصله از مطالعه Duran و همکاران که بر روی حذف برخی از فلزات از محیط توسط نانولوله کربنی چندجداره انجام دادند، مطابقت دارد (۲۷). همچنین در مطالعه دیگری که Tuzen و همکاران بر روی حذف کروم توسط نانولوله کربنی چند جداره انجام

گرفت، نشان دادند که با افزایش در مقدار pH محلول از ۹-۲ بطور کلی کارایی حذف کروم کاهش یافته که این مقدار در حذف Cr(III) کمتر از ۱۰ درصد بوده است (۲۸). همچنین مطالعه Arasteh و همکاران بر روی حذف ۲-نیتروفنل با نانولوله کربنی چند جداره انجام دادند، بیانگر همین واقعیت است (۲۹).

غلظت اولیه ماده آلاینده پارامتر مهمی برای غلبه بر نیروی بازدارنده انتقال جرم ماده بین فاز جامد و مایع است (۳۰). همان طور که از نتایج نشان داده شده در نمودار ۲ بر می آید، با افزایش غلظت اولیه فنل میزان جذب کاهش می یابد. این کاهش در میزان جذب فنل در طول فرایند احتمالاً به علت تغییر حالت تعادل در طول فرایند جذب و یا کاهش مکان های در دسترس نانولوله کربنی/آلومینا برای جذب آلاینده است (۳۱). ۹۹/۷۸ درصد حذف برای غلظت ۰/۵ mg/L فنل و با افزایش فنل تا حدود ۱۲۸ mg/L، میزان حذف روند نزولی داشته و به حدود ۸۷/۹۴ درصد می رسد. در مطالعه ای که توسط Johani و همکاران بر روی حذف آنیلین از محلول آبی با نانولوله کربنی چند جداره انجام گرفت نتایج آنها نشان داد که با افزایش میزان آنیلین از ۱۰ mg/L تا ۱۰۰ راندمان حذف توسط نانولوله کربنی کم شده بطوری که از حدود ۶۸



درصد به ۴۲ درصد می‌رسد (۳۲).

اثر دوز بهینه جاذب یکی از مهمترین پارامترهایی است که باید برای تعیین شرایط بهینه فرایند در نظر گرفته شود. براساس نتایج بدست آمده ملاحظه می‌شود که بازده حذف فنل با افزایش مقدار اولیه نانولوله کربنی/آلومینا، افزایش یافته و در دوز بهینه آن یعنی  $0.3 \text{ g/L}$ ، راندمان حذف به  $89/68$  درصد رسید. دلیل این نوع رفتار را می‌توان وجود مکان‌های فعال با فراوانی بالا و در دسترس برای جذب ماده حل شده فنل که در شرایط ثابت (حجم و غلظت ثابت ماده حل شده و زمان تماس ثابت) بیان نمود (۱۷). افزایش کارایی حذف در این مرحله به این علت است که نانولوله کربنی چند جداره/آلومینا دارای لایه‌های هم مرکز و در نتیجه سطوح تماس بیشتری نسبت به نانولوله کربنی تک لایه بوده (۳۳)، نانولوله کربنی چند لایه پوشیده شده با آلومینا چهار سایت برای جذب آلاینده‌های آلی داشته که عبارتند از سطح خارجی، حفره داخلی، فضاهای *interwall* (فاصله‌های بین لوله‌های هم محور) و سطح آلومینا، که اینها موجب افزایش جذب آنها نسبت به نانولوله‌های کربنی تک لایه می‌شود (۳۴). در تحقیق دیگری که بر روی تاثیر خاکستر بادی و کربن فعال تجاری در جذب فنل از محلول انجام شد، نتایج نشان دادند که افزایش دوز جاذب از  $1 \text{ g/L}$  تا  $10$ ، بازده حذف فنل در غلظت ثابت  $100 \text{ mg/L}$ ، توسط خاکستر بادی از  $60$  درصد به حدود  $98$  درصد و برای کربن فعال تجاری از  $40$  درصد به  $88$  درصد افزایش داشته است (۳۵).

زمان تماس یکی از مهمترین عامل‌ها برای کاربردی کردن فرآیندهای جذب است. حداکثر زمان تماس برای جذب فنل از محلول توسط نانولوله کربنی چند جداره/آلومینا  $240 \text{ min}$  در نظر گرفته شد. نمودار ۴ نشان می‌دهد که با افزایش زمان تماس، میزان راندمان افزایش یافته و در همان زمان تماس اولیه ( $10 \text{ min}$ ) بالاترین راندمان حاصل شد. پس از گذشت این زمان تماس، راندمان حذف به طور آهسته افزایش می‌یابد. در مراحل ابتدایی تعداد بسیار زیادی فضای اشغال نشده در سطح جاذب برای جذب در دسترس بوده و پس از گذشت زمان فضاهای سطحی باقیمانده به آسانی در دسترسی نیستند

که توسط ماده جذب شونده اشغال شوند و این به علت نیروهای دافعه بین مولکول‌های محلول و توده فاز جامد است. به عبارت دیگر زمانی که فضای سطحی جاذب طی فرایند جذب اشباع می‌شود، میزان جذب از طریق جذب و واجذب آلاینده بر جاذب کنترل می‌شود (۳۶). راندمان بدست آمده در زمان تماس  $120 \text{ min}$  برابر  $93/74$  درصد بود که پس از آن راندمان حذف افزایش قابل ملاحظه‌ای نداشت. Zhang و همکاران در سال  $2013$  نشان دادند که افزایش زمان تماس بین جاذب نانولوله کربنی چند جداره با ترکیبات فنل موجب کاهش راندمان حذف می‌شود (۳۷). همچنین در مطالعه دیگری که *madrakian* و همکاران انجام شد نشان دادند که با افزایش زمان تماس از  $5 \text{ min}$  تا  $25$  میزان حذف رنگ‌های *Crystal violet*، *Methylene blue*، *Janus green*، *Thionine* و *violet* توسط نانولوله کربنی چند جداره تا  $99$  درصد در مدت زمان  $15 \text{ min}$  اول اتفاق افتاد (۳۸).

مطابق نتایج ارائه شده در نمودار ۵ مشاهده گردید که با افزایش دما تا  $45^\circ\text{C}$ ، کارایی نانولوله کربنی/آلومینا بالا رفته و میزان جذب فنل افزایش می‌یابد. این افزایش کارایی ممکن است بدلیل انبساط جاذب و در نتیجه افزایش محل‌های فعال بیشتر برای حذف فنل باشد (۳۹، ۴۰). در سال  $2011$  مطالعه‌ای با عنوان تعیین رفتار جذب نانولوله کربنی چند جداره برای حذف *Olaquinox* انجام شد که نتایج این مطالعه نیز نشان داد که با افزایش دما از  $293^\circ\text{K}$  به  $333^\circ\text{K}$  کارایی فرایند تا حدود  $20$  درصد افزایش می‌یابد (۴۱).

برای بررسی تاثیر قدرت یونی محلول بر روی کارایی نانولوله‌های کربنی چند جداره/آلومینا در حذف فنل از یون سدیم به صورت سولفات سدیم، کربنات سدیم و کلرید سدیم، کلسیم به صورت کلرید کلسیم و پتاسیم به صورت کلرید پتاسیم استفاده شد. نتایج بدست آمده در جدول ۲ نشان می‌دهد که با افزایش قدرت یونی محلول، کارایی حذف فنل توسط نانوله کربنی چند جداره/آلومینا تشدید می‌شود. بطوری که کلرید پتاسیم در مقابل دیگر نمک‌های افزوده شده تاثیر بسزایی در کاهش فنل و جذب آن توسط نانولوله کربنی/

آلومینا دارد. همچنین مشاهده شد که با افزایش غلظت نمک در محلول، باقیمانده فنل کاهش می‌یابد. شاید این امر به خاطر واکنش فنل یونیزه شده با نمک‌های انحلال یافته در محلول باشد که موجب افزایش در میزان حذف فنل می‌شود. این نتایج با نتایج حاصل از Kuo و همکاران در حذف مستقیم رنگ DR224 و DY86 توسط نانولوله کربنی مطابقت داشته ولی با نتایج حاصل از حذف کروم با نانولوله کربنی چندجداره توسط Pillay مطابقت نداشت (۴۲، ۴۳). حضور یون‌ها به دو طریق سیستم را تحت تاثیر قرار می‌دهد. از یک طرف قدرت یونی محلول را بهبود می‌دهد که مطابق با نتایج افزایش قدرت یونی، می‌تواند نانولوله کربنی/آلومینا را تقویت کرده و کارایی حذف را بهبود بخشد. با این حال افزایش بیش از حد یون‌ها می‌تواند اثر منفی داشته باشد. از طرف دیگر اگر آلایندگی‌های مورد مطالعه حاوی یون باشند با یون‌های موجود در ترکیبات آلایندگی برای سطح نانولوله کربنی رقابت می‌کنند که کارایی حذف کمتر می‌شود. یون‌های نمک، مولکول‌های فنل را مجبور به تجمع کرده که از این طریق موجب افزایش دامنه جذب فنل بر روی نانولوله کربنی چندجداره/آلومینا می‌شود (۴۲، ۴۴).

برای توصیف ظرفیت جذب یک جاذب مشخص، ایزوترم‌های تجربی مفید است. علاوه بر این، ایزوترم یک نقش حیاتی برای آنالیز و توصیف سیستم‌های جذب و به همان اندازه برای پیش‌بینی مدل‌های آن ایفا می‌کند (۲۳، ۲۵). در این مطالعه نتایج حاصل از مطالعات ایزوترمی بیانگر این واقعیت است که مدل لانگمویر با ضریب همبستگی ۸۹ درصد برای تفسیر حالت تعادل جذب فنل بر روی نانولوله کربنی چندجداره/آلومینا مناسب‌تر است و نشان می‌دهد که فنل به شکل تک لایه بر روی سطح جاذب، جذب شده و تمام محل‌های جذب با انرژی‌های جذب یکنواخت و بدون هیچ ارتباطی بین مولکول‌های جذب شده یکسان است. در مطالعه‌ای که Zeng و همکاران از جاذب‌های پلیمری قطبی برای حذف فنل استفاده نمودند نشان داده شد که نتایج داده‌های تعادل با هر دو مدل ایزوترمی فروندلیچ و لانگمویر با ضریب همبستگی بزرگتر از ۹۹/۰ مناسب است (۴۵). در مطالعه دیگر

که توسط Mukherjee و همکاران در رابطه با حذف فنل با استفاده از کربن فعال، خاکستر باگاس و زغال چوب صورت گرفت با توجه به داده‌های ایزوترمی، نتایج نشان داد که جذب صورت گرفته تنها با مدل ایزوترمی فروندلیچ مناسب است (۴۶). همچنین با توجه به  $R_L$  فرایند جذب می‌تواند غیر قابل برگشت ( $R_L=0$ )، مطلوب ( $0 < R_L < 1$ )، خطی ( $R_L=1$ ) یا نامطلوب ( $R_L > 1$ ) باشد (۴۷). مقدار محاسبه شده  $R_L$  برای جذب فنل توسط نانولوله‌های کربنی چندجداره/آلومینا بین صفر و یک حاصل شد که نشان‌دهنده مطلوب بودن فرایند جذب فنل بر روی جاذب مورد مطالعه است.

رفتار آلایندگی‌ها در فرایند جذب (میزان جذب آلایندگی بر روی سطح جاذب و تعیین زمان‌های تعادل جذب) با استفاده از مدل‌های مختلف سینتیک ارزیابی می‌شود. مدل‌های سینتیک جذب معمولاً به صورت مدل‌های واکنش جذب و مدل‌های انتشار جذب طبقه‌بندی می‌شود. مدل‌های سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم، مدل‌های واکنش جذب هستند. مدل واکنش جذب از سینتیک‌های واکنش شیمیایی نشأت می‌گیرند (۴۸ و ۴۹). در این مطالعه نیز، در حذف فنل با استفاده از نانولوله‌های کربنی چندجداره/آلومینا، این مدل از سینتیک‌ها با سه غلظت متفاوت اولیه آلایندگی مورد بررسی قرار گرفت (نمودار ۶ و ۷). همچنین ثابت‌های سرعت، تعادل جذب پیش‌بینی شده و ضریب همبستگی مربوطه برای ماده جذب شده (فنل) به طور خلاصه در جدول ۴ ذکر شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود جذب فنل با سینتیک‌های شبه درجه دوم در مقایسه با شبه درجه اول تطابق بیشتر و بهتری دارد. در مطالعه‌ای که Gao و همکاران تحت عنوان حذف رنگ‌های آزو آنیونی (Orange و II<sup>o</sup> Sunset yellow و Amaranth) با استفاده از نانولوله کربنی چندجداره و Yao و همکاران در حذف رنگ متیلن بلو با نانولوله کربنی انجام دادند سینتیک جذب از نوع شبه درجه دوم بود اما در مطالعه Mishra و همکاران در حذف رنگ‌های آزو (Direct red<sup>o</sup> reactive green و Golden yellow) با استفاده از نانولوله کربنی چندجداره سینتیک جذب با شبه درجه اول تطابق بهتری داشت (۵۲-۵۰).

## نتیجه گیری

آن در محیط زیست، نتایج حاصل شده و در مقایسه با کارایی سایر روش ها، استفاده از نانولوله کربنی چندجداره پوشیده شده با آلومینا را می توان به عنوان یک روش مناسب در حذف فنل از فاضلاب ها، استفاده مجدد از پساب و کاهش اثرات سوء غیر قابل جبران زیستی آنها مطرح نمود.

## تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی (شماره طرح ۹۴/۹۲) مصوب مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان بوده که با حمایت مالی معاونت تحقیقات و فن اوری این دانشگاه به انجام رسیده است.

هدف از این مطالعه کارایی حذف فنل از محلول های آبی توسط نانولوله کربنی چندجداره پوشیده شده با آلومینا بود و همچنین مطالعات جذب آن در جریان ناپیوسته انجام گرفت. نتایج حاصل از آزمایشات نشان داد که حذف فنل از محلول توسط نانولوله کربنی چند جداره / آلومینا تحت شرایط اسیدی ( $\text{pH}=3$ )، غلظت بهینه فنل  $4 \text{ mg/L}$ ، دوز بهینه جاذب  $0.3 \text{ g/L}$ ، زمان تماس  $10 \text{ min}$ ، دمای  $45^\circ\text{C}$  و غلظت نمک  $2 \text{ g/L}$  بهتر صورت می گیرد، بطوری که راندمان تا  $98/68$  درصد افزایش یافت. نتایج بیانگر این مطلب است که مدل لانگمویر و سینتیک شبه درجه دوم برای چنین فرایند جذبی مناسب است. با توجه به اثرات سوء بهداشتی فنل و ترکیبات

## منابع

- 1- Nayak PS, Singh BK. Removal of phenol from aqueous solutions by sorption on low cost clay. Desalination. 2007;207(1):71-79.
- 2- Mishra S, Bhattacharya J. Batch studies on phenol removal using leaf activated carbon. Malaysian Journal of Chemistry. 2007;9(1):1-15.
- 3- Vimal C, Srivastava S, Mahadeva M, Indra D. Bash-eswar PIM, Mishra S. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. Journal of Col-loids and Surfaces. 2006;5(2):89-104.
- 4- Ersöz A, Denizli A, Şener İ, Atılır A, Diltemiz S, Say R. Removal of phenolic compounds with nitro-phenol-imprinted polymer based on  $\pi$ - $\pi$  and hydro-gen-bonding interactions. Separation and Purifica-tion Technology. 2004;38(2):173-79.
- 5- Kinsley C, Nicell JA. Treatment of aqueous phe-nol with soybean peroxidase in the presence of polyethylene glycol. Bioresource Technology. 2000;73(2):139-46.
- 6- Esplugas S, Gimenez J, Contreras S, Pascual E, Rodríguez M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. Water Research. 2002;36(4):1034-42.
- 7- Metcalf and Eddy. Wastewater Engineering: Treat-ment and Reuse. 4th ed. New York: McGraw-Hill; 2003.
- 8- Rodrigues LA, da Silva MLCP, Alvarez-Mendes MO, dos Reis Coutinho A, Thim GP. Phenol removal from aqueous solution by activated carbon produced from avocado kernel seeds. Chemical Engineering Journal. 2011;174(1):49-57.
- 9- Nagda G, Diwan A, Ghole V. Potential of tendu leaf refuse for phenol removal in aqueous systems. Applied Ecology and Environmental Research. 2007;11(2):196-204.
- 10- Mukherjee S, Kumar S, Misra AK, Fan M. Remov-al of phenols from water environment by activated carbon, bagasse ash and wood charcoal. Chemical Engineering Journal. 2007;129(1):133-42.
- 11- Nazari K, Esmaeili N, Mahmoudi A, Rahimi H, Moosavi-Movahedi A. Peroxidative phenol removal from aqueous solutions using activated peroxidase

- biocatalyst. *Enzyme and Microbial Technology*. 2007;41(3):226-33.
- 12- Wright H, Nicell JA. Characterization of soybean peroxidase for the treatment of aqueous phenols. *Bioresource Technology*. 1999;70(1):69-79.
- 13- Xue Y, Hou H, Zhu S. Adsorption removal of reactive dyes from aqueous solution by modified basic oxygen furnace slag: isotherm and kinetic study. *Chemical Engineering Journal*. 2009;147(2):272-79.
- 14- He C, Tian F, Liu S. A carbon nanotube/alumina network structure for fabricating alumina matrix composites. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009;478(1):816-19.
- 15- Han D, Jia W, Liang H. Selective removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid from water by molecularly-imprinted amino-functionalized silica gel sorbent. *Journal of Environmental Sciences*. 2010;22(2):237-41.
- 16- Amais RS, Ribeiro JS, Segatelli MG, Yoshida IV, Luccas PO, Tarley CR. Assessment of nanocomposite alumina supported on multi-wall carbon nanotubes as sorbent for on-line nickel preconcentration in water samples. *Separation and Purification Technology*. 2007;58(1):122-28.
- 17- Sitko R, Zawisza B, Malicka E. Modification of carbon nanotubes for preconcentration, separation and determination of trace-metal ions. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2012;37:22-31.
- 18- Tian Y, Gao B, Morales VL, Wu L, Wang Y, Muñoz-Carpena R, et al. Methods of using carbon nanotubes as filter media to remove aqueous heavy metals. *Chemical Engineering Journal*. 2012;210:557-63.
- 19- Ai L, Zhang C, Liao F, Wang Y, Li M, Meng L, et al. Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: kinetic, isotherm and mechanism analysis. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;198:282-90.
- 20- Axelsson J, Nilsson U, Terrazas E, Aliaga TA, Welander U. Decolorization of the textile dyes Reactive Red 2 and Reactive Blue 4 using *Bjerkandera* sp. Strain BOL 13 in a continuous rotating biological contactor reactor. *Enzyme and Microbial Technology*. 2006;39(1):32-37.
- 21- Gök Ö, Özcan AS, Özcan A. Adsorption behavior of a textile dye of Reactive Blue 19 from aqueous solutions onto modified bentonite. *Applied Surface Science*. 2010;256(17):5439-43.
- 22- Aksakal O, Uçun H. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of textile dye (Reactive Red 195) onto *Pinus sylvestris* L. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;181(1):666-72.
- 23- Pillay K, Cukrowska E, Coville N. Multi-walled carbon nanotubes as adsorbents for the removal of parts per billion levels of hexavalent chromium from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;166(2):1067-75.
- 24- Banat F, Al-Bashir B, Al-Asheh S, Hayajneh O. Adsorption of phenol by bentonite. *Environmental Pollution*. 2000;107(3):391-98.
- 25- Adolph MA, Xavier YM, Kriveshini P, Rui K. Phosphine functionalised multiwalled carbon nanotubes: A new adsorbent for the removal of nickel from aqueous solution. *Journal of Environmental Sciences*. 2012;24(6):1133-41.
- 26- Amin NK. Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: Adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;165(1):52-62.
- 27- Duran A, Tuzen M, Soylak M. Preconcentration of some trace elements via using multiwalled carbon nanotubes as solid phase extraction adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;169(1):466-71.
- 28- Tuzen M, Soylak M. Multiwalled carbon nanotubes for speciation of chromium in environmental samples. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;147(1):219-25.
- 29- Arasteh R, Masoumi M, Rashidi AM, Moradi L, Samimi V, Mostafavi ST. Adsorption of 2-nitrophenol by multi-wall carbon nanotubes from aqueous solutions. *Journal of Applied Surface Science*. 2010;256(14):4447-55.
- 30- Anbia M, Hariri A. Removal of methylene blue from aqueous solution using nanoporous SBR. *Desalination*. 2010;261:61-66.
- 31- Naghizadeh A, Nasserli S, Nazmara Sh. Removal of Trichloroethylene from water by adsorption on to Multiwall Carbon Nanotubes. *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering*. 2011;8(4):317-24.

- carbon nanotubes as adsorbents for the removal of parts per billion levels of hexavalent chromium from aqueous solution. *Journal of Hazardous Material*. 2009;166(2-3):1067-75.
- 44- Sun K, Zhang Z, Gao B, Wang Z, Xu D, Jin J, et al. Adsorption of diuron, fluridone and norflurazon on single-walled and multi-walled carbon nanotubes. *Science of the Total Environment*. 2012;439:1-7.
- 45- Zeng X, Yu T, Wang P, Yuan R, Wen Q, Fan Y, et al. Preparation and characterization of polar polymeric adsorbents with high surface area for the removal of phenol from water. *Journal of Hazardous Material*. 2010;177:773-80.
- 46- Mukherjee S, Kumar S, Misra AK, Fan M. Removal of phenols from water environment by activated carbon, bagasse ash and wood charcoal. *Chemical Engineering Journal*. 2007;129:133-42.
- 47- Sarkar M, Acharya PK. Use of fly ash for the removal of phenol and its analogues from contaminated water. *Waste Management*. 2006;26:559-70.
- 48- Gong JL, Wang B, Zeng GM, Yang CP, Niu CG, Niu QY, et al. Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent. *Journal of Hazardous Material*. 2009;164:1517-22.
- 49- Ai L, Zhang C, Liao F, Wang Y, Li M, Meng L, Jiang J. Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: Kinetic, isotherm and mechanism analysis. *Journal of Hazardous Material*. 2011;198:282-90.
- 50- Gao H, Zhao S, Cheng X, Wang X, Zheng L. Removal of anionic azo dyes from aqueous solution using magnetic polymer multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent. *Chemical Engineering Journal*. 2013;223:84-90.
- 51- Yao Y, Xu F, Chen M, Xu Z, Zhu Z. Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes. *Bioresource Technology*. 2010;101:3040-46.
- 52- Mishra AK, Arockiadoss T, Ramaprabhu S. Study of removal of azo dye by functionalized multi walled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*. 2010;162:1026-34.
- 32- Al-Johani H, Salam MA. Kinetics and thermodynamic study of aniline adsorption by multi-walled carbon nanotubes from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2011;360(2):760-67.
- 33- Pyrzynska K. Carbon nanotubes as sorbents in the analysis of pesticides. *Chemosphere*. 2011;83:1407-13.
- 34- Ren X, Chen CH, Nagatsu M, Wang XI. Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review. *Chemical Engineering Journal*. 2011;170:395-410.
- 35- Srivastava VC, Swamy MM, Mall ID, Prasad B, Mishra IM. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of Colloids and Surfaces*. 2006;272: 89-104.
- 36- Chakravarty P, Sarma NS, Sharma HP. Removal of Pb(II) from aqueous solution using heartwood of *Areca catechu* powder. *Desalination*. 2010;256:16-21.
- 37- Zhang L, Xu T, Liu X, Zhang Y, Jin H. Adsorption behavior of multi-walled carbon nanotubes for the removal of olaquinox from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Material*. 2011;197:389-96.
- 38- Madrakian T, Afkhami A, Ahmadi M, Bagheri H. Removal of some cationic dyes from aqueous solutions using magnetic-modified multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Material*. 2011;196:109-14.
- 39- Banat F, Al-Asheh SM. Biosorption of phenol by chicken feathers. *Environmental Engineering and Policy*. 2000;2:85-90.
- 40- Potgieter J, Bada S, Potgieter-Vermaak S. Adsorptive removal of various phenols from water by South African coal fly ash. *Water SA*. 2009;35(1):89-96.
- 41- Zhang L, Xu T, Liu X, Zhang Y. Adsorption behavior of multi-walled carbon nanotubes for the removal of olaquinox from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Material*. 2011;197:389-96.
- 42- Kuo CY, Wu CH, Wu JY. Adsorption of direct dyes from aqueous solutions by carbon nanotubes: Determination of equilibrium, kinetics and thermodynamics parameters. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2008; 327(2):308-15.
- 43- Pillay K, Cukrowska EM, Coville NJ. Multi-walled



# Study of application of alumina-coated carbon nanotube for removal of Hydroxy Benzene from aqueous solutions: Adsorption and determination of equilibrium and kinetics parameters

M. Malakootian<sup>1</sup>, A. H. Mahvi<sup>2</sup>, H. Jafari Mansoorian<sup>3\*</sup>, M. Alizadeh<sup>4</sup>, A. Hosseini<sup>4</sup>

<sup>1</sup>PhD of Environmental Health Engineering, Prof. of Environmental Health Engineering Research Center and Dep. of Environmental Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran.

<sup>2</sup>PhD of Environmental Health Engineering, Assistant Prof. of Department of Environmental Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>3</sup>MSc of Environmental Health Engineering, Environmental Health Engineering Research Center, Lecturer of Department of Environmental Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran.

<sup>4</sup>MSc Student of Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran

Received: 19 July 2014 ; Accepted: 11 Oct 2014

## ABSTRACT

**Background and Objective:** Phenol and phenol derivatives in industrial wastewater are among the pollutants with priorities. The high cost and low efficiency of some routine treatment processes of industrial wastewater has limited their use. One of the new methods under consideration is, nowadays, adsorption using carbon nanotubes. This study was conducted in order to evaluate the application of alumina-coated multiwall carbon nanotubes in eliminating phenol from synthetic wastewater.

**Materials and Methods:** This study was performed in laboratory at batch scale. *Multi-wall* carbon nanotubes were coated with Alumina. The concentration of phenol was determined by spectrophotometer through photometry. The effect of pH changes, dosage of adsorbent, contact time, the initial concentration of phenol, temperature, and the concentrations of different salts on the efficiency of absorption was evaluated. Then, the absorption results were described using the Langmuir and Freundlich isotherms and the synthetics of absorption.

**Results:** It was found that absorption efficiency increased significantly by decreasing the initial concentration of phenol and pH and by increasing the carbon nanotube dosage, temperature, and contact time. On the other hand, the maximum elimination of phenol from the solution (98.86%) occurred at 4 mg/l phenol concentration, under acidic conditions (pH=3), at adsorbent dosage of 0.05 g/l, at temperature of 45°C, and contact time of 10 min. Evaluation of the regressions isotherms showed that the process follows the Langmuir model and second-degree synthetic absorption.

**Conclusion:** The high efficacy (98%) of the adsorption process in this study showed that alumina-coated multiwall carbon nanotubes have a good capability in eliminating phenol and can be used as an appropriate and new method for eliminating phenol and its derivatives from wastewater.

**Keyword:** Carbon nanotube, Alumina, Hydroxy Benzene, Adsorption kinetic, Wastewater treatment

---

\*Corresponding Author: [h.mansoorian@yahoo.com](mailto:h.mansoorian@yahoo.com)

Tel: +98 918 813 3854