



حذف بنزن و تولوئن از محلول‌های آبی توسط نانو هیدروژل‌های کیتوسان

شبنم معالی اهری

گروه شیمی کاربردی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

زهره قاضی طباطبایی

گروه شیمی کاربردی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

z_ghazi_tabatabaei@iau-ahar.ac.ir

چکیده

امروزه آلودگی منابع آب به وسیله ترکیبات نفتی و وجود باقی‌مانده آن در زنجیره غذایی، یکی از معضلات زیست محیطی محسوب می‌شود. بنابراین حذف این ترکیبات در طی فرآیند تصفیه آب، اهمیت فراوانی دارد. پژوهش حاضر با هدف بررسی حذف ترکیبات منوآروماتیک بنزن و تولوئن توسط بیوپلیمر کیتوسانی عامل‌دار شده انجام شد. در ابتدا هیدروژل‌های کیتوسان تهیه شد. سپس با نانولوله‌های کربنی در سه سطح (صفر، ۱۰ و ۲۰ درصد) عامل‌دار گردید. تاثیر شاخص‌های مقدار غلظت و نوع هیدروژل، pH و زمان تماس و غلظت‌های مختلف BT در جذب سطحی مورد بررسی قرار گرفت. نانو هیدروژل‌های تهیه شده تا حدود زیادی توانایی حذف BT را از محیط آبی دارند و آزمایشات مشخص کرد که هیدروژل Chit/CNTs با ۲۰ درصد نانولوله به مقدار ۵۰۰ میلی‌گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر از آلاینده به غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر در مدت ۴۰ دقیقه در pH ذاتی محلول بالاترین درصد حذف را داشت.

کلید واژه: بنزن، تولوئن، هیدروژل، کیتوسان، نانولوله.

مقدمه

با توجه به مزایا و جایگاهی که صنعت نفت در جهان امروز پیدا کرده است نباید از صدمات آن به انسان و محیط زیست غافل بود و باید راه‌حل‌های کارآمدی برای کاهش این آسیب‌ها پیدا کرد. یک گروه خاص از هیدروکربن‌های نفتی بنزن و تولوئن (BT) می‌باشد که در حین فرآیندهای استخراج تا پالایش نفت خام بطور قابل چشم‌گیری بصورت مخلوط با آب ایجاد می‌شود که به راحتی باعث آلودگی خاک، آب-های سطحی و یا آب‌های زیرزمینی می‌شود. همچنین این هیدروکربن‌ها در صنایع شیمیایی برای تهیه حلال‌های آلی به وفور مورد استفاده قرار می‌گیرند. شدت اثرات بهداشتی در مواجهه با این مواد با توجه به میزان جذب و مدت تماس می‌تواند به صورت تحریک مخاطی، سوزش، سوختگی پوستی، سرگیجه، تهوع، تشنج تا مرگ در اثر فلج سیستمی بروز کند [۱]. بنابراین حذف این ترکیبات از منابع آبی الزامی است و حذف این ترکیبات با روش‌های تصفیه مختلف از جمله انعقاد و لخته‌سازی، الکتروشیمیایی، تجزیه‌زیستی، تجزیه فتوکاتالیتیکی، جذب سطحی، فرآیندهای تبادل یونی، پرتودهی و روش‌های ترکیبی امکان‌پذیر می‌باشد. در بین این روش‌ها فرآیند جذب سطحی به علت مزیت‌هایی همچون اثر بخشی و کارایی بالا، بهره‌برداری و کاربرد آسان، قابلیت دسترسی آسان به میزان وسیعی از جاذب‌ها و عدم تولید لجن مورد توجه است [۲].

پیشرفت در علم و مهندسی در مقیاس نانو برای توسعه فرآیندهای قابل قبول حذف آلاینده‌ها از منابع آبی محیط زیست زمینه‌های مطالعاتی بسیار گسترده‌ای فراهم می‌آورد که با توجه به سهولت و اقتصادی بودن استفاده از آن‌ها در مقایسه با روش‌های فیزیکی شیمیایی و بیولوژیکی متداول، توسعه بیش‌تری یافته است [۳].

کیتوسان یک پلی آمینو ساکارید خطی است که از استیل زدایی کیتین به دست آمده و دومین پلیمر زیستی فراوان در کره زمین است. کیتوسان آب‌دوست بوده و چون دارای دو گروه هیدروکسی و آمینی است بنابراین امکان برقراری

پیوندهای متعدد شیمیایی را دارد به عنوان یکی از بهترین جاذب‌ها برای حذف فلزات سنگین، مواد رادیواکتیو، رنگ، ترکیبات آلی، سموم شیمیایی و ... شناخته شده است. برای کنترل واکنش‌پذیری پلیمر یا بالا بردن سینتیک جذب از روش‌های اصلاح فیزیکی یا شیمیایی برای تغییر در وضعیت پلیمر استفاده می‌شود [۴].

استفاده از نانولوله‌های کربنی در ساختار کیتوسان به دلیل خواص مغناطیسی - مکانیکی منحصر به فرد، هدایت حرارتی مناسب، انعطاف‌پذیری زیاد، چگالی کم، تخلخل و نیز نسبت سطح به حجم زیاد می‌تواند به عنوان یک گزینه مؤثر در تبدیل ساختار میکرو مولکول به نانو مولکول به کار رود [۵-۶].

در این پژوهش در ابتدا نانو هیدروژل Chit/CNTs تهیه شد سپس اثر این نانو هیدروژل در رفع آلودگی از آب‌های آلوده به BT به صورت کمی بررسی گردید.

مواد و روش‌ها

در این پژوهش کیتوسان از شرکت آلدریچ با گرانیوی متوسط، نانوله‌های کربنی از صنعت نفت تهران با خلوص بیش از ۸۵٪، دیگر مواد شیمیایی مورد استفاده مانند سدیم تری پلی فسفات (STPP)، سدیم هیدروکسید، اسید کلریدریک، اسید استیک از شرکت Merck آلمان تهیه شدند.

- آماده‌سازی جاذب

در این مرحله محلول کیتوسان با اسید استیک ۵٪ تهیه شد و توسط هیدروکسید سدیم و اسید کلریدریک pH محلول به ۵/۵ رسید. نانو لوله‌های کربنی با درصدهای وزنی متفاوت (صفر، ۱۰ و ۲۰) در سه سطح به محلول بالایی اضافه گردیدند. محلول‌ها با استفاده از همزن مغناطیسی به مدت یک ساعت همزده شدند. سپس برای توزیع یکنواخت نانولوله‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد در حمام التراسونیک قرار گرفتند. کیتوسان به صورت پلی کاتیونی توانایی جذب هر چیزی که دارای بار منفی می‌باشد مثل پلی ساکاریدها، اسیدهای چرب، میکرو ب‌ها، پوست، مو و الیاف را دارد و در

- تعیین کارایی جذب با انواع جاذب‌های هیدروژلی و بررسی اثر زمان تماس

برای تعیین کارایی جاذب تهیه شده مقادیر معینی از هیدروژل ها، ۵۰۰ میلی گرم، به ۱۰۰ میلی لیتر از محلول ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر اضافه شد. نمونه گیری از ارلن به فواصل ۱۰ دقیقه انجام گرفت و پس از فیلتر نمودن نمونه، غلظت آلاینده با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر و منحنی کالیبراسیون تعیین گردید.

-تعیین کارایی جذب با غلظت‌های متفاوت جاذب در

$$\text{حذف [BT]} = 200 \text{ mg L}^{-1}$$

برای این منظور محلول‌هایی حاوی BT با غلظت ۲۰۰ میلی-گرم بر لیتر آماده کرده و مقادیر متفاوت (۲۵۰، ۵۰۰ و ۷۵۰ میلی گرم) از هیدروژل‌ها با نانولوله ۲۰ درصد تهیه و جذب آن‌ها در ۹۰ دقیقه به فواصل ۱۰ دقیقه اندازه گیری شد تا غلظت بهینه‌ای از هیدروژل‌ها به دست آید.

-تعیین کارایی جذب با بررسی غلظت‌های متفاوت آلاینده

برای این منظور غلظت‌های متفاوتی از BT (۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۲۵۰ و ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر از محلول استوک) آماده نموده و مقدار ۵۰۰ میلی گرم از هیدروژل با ۲۰ درصد از نانولوله را به ۱۰۰ میلی لیتر از آلاینده‌ها اضافه کرده، پس از گذشت ۹۰ دقیقه غلظت آلاینده‌ها پس از صاف شدن با استفاده از اسپکتروفتومتر تعیین گردید.

یافته‌ها و بحث

- اثر pH اولیه

pH از فاکتورهای مهمی است که از طریق تاثیر بر ساختار آلاینده و بار سطحی جاذب در فرایند جذب تاثیر می گذارد. نتایج حاصل از تعیین نقطه pH نقطه صفر (pH_{ZPC})^۱ در نمودار شکل ۱ نشان داده شده است. با توجه به این نمودار مشخص می شود که pH_{ZPC} برای هیدروژل‌های کیتوسانی

pH کم تر از ۵/۸ به صورت پلی کاتیونی می باشد، چون گروه آمینی موجود در آن با یون هیدرونیوم حاصل از اسید استیک پلی کاتیون تشکیل می دهد، به همین علت از اسیدهایی مثل اسید استیک و اسید سیتریک استفاده می شود. از اسیدهای قوی در این مورد استفاده نمی شود زیرا خود آن‌ها خاصیت اکسیدکنندگی شدید داشته و باعث ایجاد خطا در آزمایش می شوند [۷].

محلول‌های تهیه شده قطره قطره به ۵۰ میلی لیتر محلول آبی حاوی ۱ گرم سدیم تری پلی فسفات (STPP) اضافه گردید. پنتا سدیم تری فسفات به عنوان عامل شبکه کننده می باشد. کیتوسان به شکل پلی کاتیونی بوده و STPP دارای بار منفی به آسانی جذب آن شده و با پیوندهای عرضی ایجاد هیدروژل می کند.

- آماده سازی آلاینده آبی BT

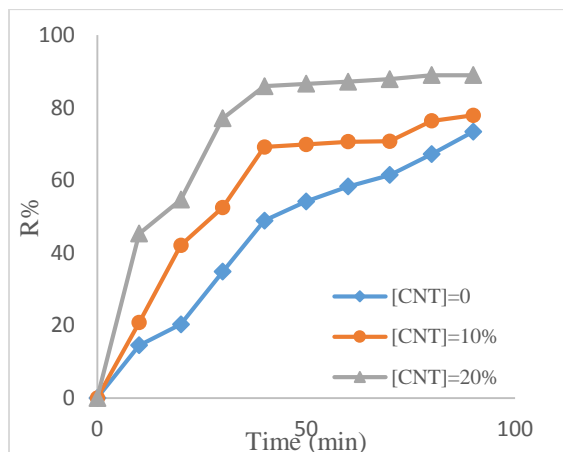
جهت آماده سازی آلاینده آبی BT، محلولی با غلظت ۳۰۰ میلی گرم در لیتر از مخلوط آلاینده‌ها بر روی همزن مغناطیسی تهیه شد و با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر مقدار جذب محلول صاف شده، تعیین شد. تغییرات غلظت BT در مدت زمان آزمایش نسبت به پارامترهای مختلف نظیر مقدار نانوجاذب، pH، زمان تماس و نوع جاذب مورد ارزیابی قرار گرفت. همه آزمایش‌ها در ارلن ۲۵۰ میلی لیتری حاوی ۱۰۰ میلی لیتر مخلوط آلاینده با غلظت ۳۰۰ میلی گرم در لیتر با مقدار معینی نانوجاذب بر روی همزن مغناطیسی با سرعت ۲۰۰ rpm انجام شد که در فواصل زمانی معین نمونه برداری از محلول انجام می گرفت. برای تعیین درصد غلظت BT از معادله زیر استفاده شد.

$$R\% = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100$$

که در این معادله A₀ و A به ترتیب جذب اولیه و جذب در لحظات مختلف است.

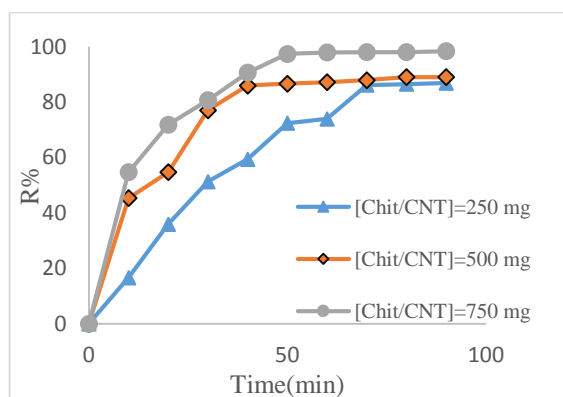
¹ point of zero charge

به ۸۵/۹۳٪ افزایش می‌یابد که نشان از عملکرد خوب نانو لوله‌ها در سطح هیدروژل و اصلاح سطح هیدروژل دارد.



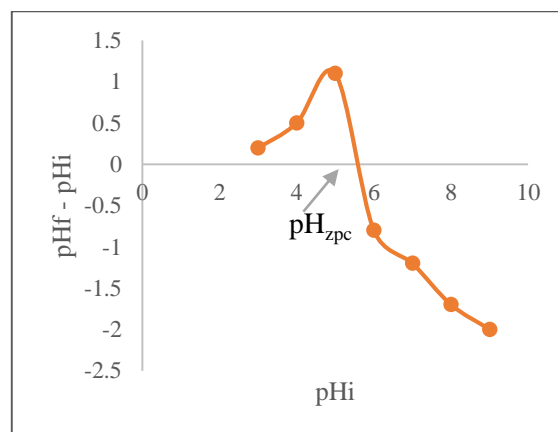
نمودار ۲: نمودار اثر انواع نانو جاذب‌ها در حذف BT و بررسی زمان تعادل

- تعیین کارایی جذب با بررسی غلظت‌های متفاوت نانو هیدروژل با ۲۰ درصد نانولوله نتایج حاصل از بررسی تغییرات غلظت‌های مختلف Chit/CNTs در حذف آلاینده BT در شکل ۳ نشان داده شده است، نتایج نشان می‌دهد که افزایش غلظت نانو هیدروژل بر میزان جذب BT و راندمان جذب تاثیر مثبت داشته است، زیرا افزایش دسترسی مولکول‌های BT به جایگاه‌های فعال موجود در سطح هیدروژل دلیل اصلی افزایش مقادیر غلظت جاذب است [۸].



نمودار ۳: نمودار اثر غلظت‌های متفاوت نانو هیدروژل در حذف [BT]=۲۰۰ ppm

برابر ۵/۷ می‌باشد یعنی در pH های بالاتر از ۵/۷ بار سطحی هیدروژل‌ها منفی است که یکی از دلایل کاهش pH وجود عوامل کربوکسیلی در ساختار کیتوسان می‌باشد و در کم‌تر از این نقاط، دارای بار سطحی مثبت می‌باشد که نشان دهنده حضور آمین در ساختار کیتوسان دارد.



نمودار ۱: نمودار تعیین نقطه pH نقطه صفر

بنابراین هنگامی که pH افزایش می‌یابد بار مواد آلی با گروه‌های کربوکسیلی بیش‌تر منفی شده و نیروی دافعه بین BT و نانوجاذب افزایش یافته که این موارد به نوبه خود موجب کاهش مقدار جذب سطحی بر روی نانو هیدروژل می‌گردد و زمانی که pH کاهش می‌یابد سبب وارفتگی هیدروژل می‌گردد، لذا با توجه به pH محلول استوک و pH محلول هیدروژل‌ها برای این پروژه مقدار pH برابر ۵/۸ انتخاب شد.

- اثر تعیین کارایی جذب با انواع جاذب‌های هیدروژلی و بررسی زمان تعادل

میزان جذب محلول‌های صاف شده در حضور انواع جاذب‌ها اندازه‌گیری گردید تا زمان تماس واکنش به‌عنوان یکی از متغیرهای موثر در واکنش جذب با دامنه صفر تا ۹۰ دقیقه مورد سنجش قرار گیرد، که نتایج حاصل در نمودار شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که از نمودار مشخص است زمان ۴۰ دقیقه می‌تواند به‌عنوان زمان بهینه در نظر گرفته شود. با توجه به شکل ۲ مشاهده می‌گردد با اضافه شدن نانولوله به هیدروژل‌های کیتوسانی میزان جذب در ۴۰ دقیقه از ۴۸/۹۰٪

سپاس گذاری

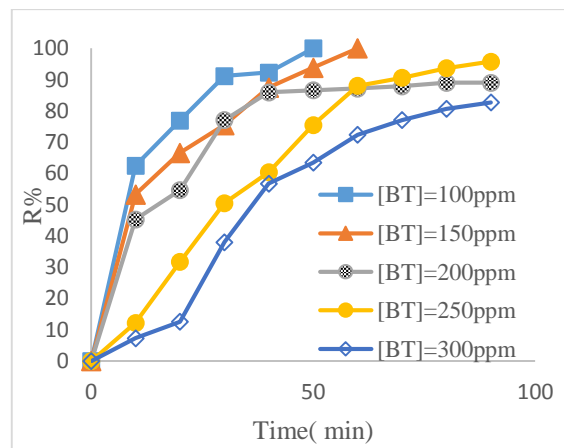
نویسندگان این مقاله مراتب سپاس و تشکر خود را از معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر به جهت فراهم نمودن امکانات علمی و آزمایشگاهی در راستای اجرای این پروژه اعلام می نمایند.

منابع

- [1] Dobaradaran, S. and Mohamadzadeh, F., 2014, Survey of the oil and gas pollutant impacts on the human and environment, Iran South Med Journal, 17(1), pp 85-98.
- [2] Chan, S.H.S., Wu, Y., Juan, J.C. & The, C.Y., 2011, Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye wastewater, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 86, pp 1130-1158.
- [3] Thakur, S., Govender, P. P., Mamo, M. A., Tamulevicius, S., Mishra, Y. K., & Thakur, V. K., 2017, Progress in lignin hydrogels and nanocomposites for water purification: Future perspectives. Vacuum, 146, 342-355.
- [4] Kang, S., Zhao, Y., Wang, W., Zhang, T., Chen, T., Yi, H., ... Song, S., 2018, Removal of methylene blue from water with montmorillonite nanosheets/chitosan hydrogels as adsorbent. Applied Surface Science, 448, 203-211.
- [5] Zahedniya, M., Ghazi Tabatabaei, Z., 2018, Investigation of BTEX removal from aqueous solution by single wall carbon nanotubes decorated with ZnO, Journal of Water and Wastewater, 29(2), pp 1-11.
- [6] Deng, Q., Ren, T. & Yuan, Z., 2012, Mesoporous manganese oxide nanoparticles for the catalytic total oxidation of toluene, Journal of Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis, 108 (2), pp 507-518.
- [7] Ishihara, M., Obara, K., Nakamura, S., Fujita, M., Masuoka, K., Kanatani, Y., Takase, B., Hattori, H., Morimoto, Y., Ishihara, M., Maehara, T., Kikuchi, M., 2006, Chitosan hydrogel as a drug delivery carrier to control angiogenesis. J. Artif. Organs, 9 (1), 8-16.
- [8] Cheng, Z., Tan, A.L.K., Tao, Y., Shan, D., Ting, K.E. & Yin, X.J., 2012, Synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles and applications in the removal of heavy metals from industrial wastewater, International Journal of Photo energy, 20(12), 18-28.

-تعیین کارایی جذب با بررسی غلظت های متفاوت آلاینده

باتوجه به نمودار ۴ مشاهده می گردد که افزایش غلظت BT بر روی هیدروژل با ۲۰٪ نانولوله، تاثیر منفی داشته زیرا با افزایش غلظت آلاینده و ثابت بودن غلظت نانوجاذب مکان های آزاد در دسترس جذب اشغال شده و در نتیجه در مدت ۴۰ دقیقه با افزایش غلظت BT قابلیت جذب کاهش می یابد.



نمودار ۴: نمودار اثر غلظت های متفاوت BT در ۵۰۰ میلی گرم از هیدروژل با ۲۰٪ نانولول

نتیجه گیری

در این پژوهش از کیتوسان به عنوان جاذب طبیعی جهت حذف بنزن و تولوئن استفاده شده است. جهت بهبود قابلیت جذب سطحی هیدروژل کیتوسانی از نانولوله های کربنی تک دیواره استفاده شد. شرایط بهینه جذب و حذف BT در ۵۰۰ میلی گرم نانو بیو جاذب، زمان تماس ۴۰ دقیقه، pH ذاتی محلول و غلظت اولیه BT برابر ۲۰۰ mg/l بوده است. بنابراین نانو هیدروژل Chit/CNTs پتانسیل خوبی در حذف آلاینده های نفتی از پساب صنایع نفتی و پتروشیمی را دارا می باشد.