

Evaluation of Single-Walled and Multi-Walled Carbon Nanotubes efficiency for removal of Acetaminophen from Aquatic Solutions: Isotherm and kinetic adsorption study

Aliyeh Hossein Nezhad¹ , Maryam Khodadadi² , Ali Naghizade³ , Negin Nasseh⁴ , Soheila Chavoshan¹ 

¹ MSc Students of Environmental Health Engineering, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran

² Corresponding author; Medical Toxicology and Drug abuse Research Center (MTDRC), Department of Environmental Health Engineering, Birjand University of Medical Sciences (BUMS), Birjand, Iran

Tel: +989155623079 Email: maryam.khodadadi@gmail.com

³ Medical Toxicology and Drug abuse Research Center (MTDRC), Birjand University of Medical Sciences (BUMS), Birjand, Iran.

⁴ Social Determinants of Health Research Center, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran



Citation: Hossein Nezhad A, Khodadadi M, Naghizade A, Nasseh N, Chavoshan S. [Evaluation of single-Walled and Multi-Walled Carbon Nanotubes Efficiency for Removal of Acetaminophen removal from Aquatic Solutions: isotherm and kinetic adsorption study]. J Birjand Univ Med Sci. 2019; 26(3): 198-212. [Persian]

DOI: <http://doi.org/10.32592/JBirjandUnivMedSci.2019.26.3.102>

Received: October 18, 2018

Accepted: April 30, 2019

ABSTRACT

Background and Aim: The residuals of drug are belonging to emerging pollutants. Drugs and their metabolites should be removed from water resources due to potential risks and their toxicities for humans and the environment. These materials are not completely eliminated by the conventional methods of water and wastewater treatment. The purpose of this study was to investigate the removal of acetaminophen using single-walled and multi-walled carbon nanotubes from aqueous environments.

Materials and Methods: In this experimental study, the effect of different parameters such as: pH, initial concentration of acetaminophen, adsorbent dose, time of touch and mixing speed were investigated in acetaminophen removal by single-wall and multi-wall carbon nanotubes. The adsorption isotherms of Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Rudeshkuvich and BET and pseudo-first and pseudo-second order adsorption kinetics were also investigated. Acetaminophen concentration was measured by spectrophotometer at (λ max=258 nm).

Results: The result of the experiments showed that single-wall and multi-wall carbone nanotubes could be able to removal 38.59% and 28.24% of acetaminophen at time=45 min , PH=7. With increasing the dose of nanotubes, the removal percentage increased and absorption capacity decreased, Absorption process showed the highest correlation with Langmuir model and pseudo-second kinetics ($R^2>0.99$).

Conclusion: The results showed that single-walled and multi-walled carbon nanotube adsorbents can be used as an effective adsorbent in the removal of acetaminophen from aqueous environments along with other treatment methods.

Key Words: Acetaminophen; Carbon Nanotubes; Adsorption Isotherm; Reaction kinetics; Aqueous Environments

بررسی کارآیی نانولوله‌های کربنی تکدیواره و چند دیواره در حذف داروی استامینوفن از محیط‌های آبی: مطالعه ایزوترم و سینتیک جذب

علیه حسین نژاد^۱, مریم خدادادی^{۲*}, علی نقیزاده^۳,
نگین ناصح^۴, سهیلا چاوشان^۱

چکیده

زمینه و هدف: باقیمانده‌های دارویی در گروه آلاینده‌های نوظهور قرار دارند. داروها و متابولیت‌های آن‌ها، به‌علت ایجاد خطرات احتمالی و سمیت برای انسان و محیط، بایستی از منابع آبی حذف گردد. این مواد با روش‌های متعارف تصفیه آب و فاضلاب، به‌طور کامل حذف نمی‌شوند. هدف از این مطالعه، بررسی حذف استامینوفن با استفاده از نانولوله‌های کربنی تکدیواره و چند دیواره از محیط آبی بوده است.

روش تحقیق: در این مطالعه تجربی، اثر متغیرهای مختلف شامل: pH، غلظت اولیه استامینوفن، دوز جاذب، زمان تماس و سرعت اختلاط در حذف استامینوفن به‌وسیله نانولوله‌های کربنی تکدیواره و چند دیواره بررسی گردید. همچنین ایزوترم‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ، Dubinin-Rudeshkuvich و BET و سینتیک جذب شبه درجه اول و شبه درجه دوم نیز بررسی شد. غلظت استامینوفن به‌وسیله اسپکتروفوتومتر در طول موج $\lambda = 258\text{ nm}$ max = ۰/۹۹ درصد.

یافته‌ها: نتایج آزمایش‌ها نشان داد که نانولوله‌های کربنی تکدیواره و چند دیواره به‌ترتیب قادر به حذف $38/59$ و $28/24$ درصد استامینوفن در زمان 45 دقیقه، در $pH=7$ هستند. با افزایش دوز نانولوله، درصد حذف افزایش و ظرفیت جذب کاهش یافت و فرآیند جذب بیشترین همبستگی را با مدل لانگمویر و سینتیک شبه درجه دو با $R^2 > 0.99$ نشان داد.

نتیجه‌گیری: براساس نتایج به دست آمده مشخص شد که جاذب‌های نانولوله کربنی تکدیواره و چند دیواره به عنوان یک جاذب مؤثر در حذف استامینوفن از محلول‌های آبی می‌تواند در کنار روش‌های دیگر تصفیه مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: استامینوفن؛ نانولوله‌های کربنی؛ ایزوترم جذب؛ سینتیک واکنش؛ محیط‌های آبی

محله علمی دانشگاه علوم پزشکی بیرجند. ۱۳۹۸: ۲۶(۳): ۱۹۸-۲۱۲.

دریافت: ۱۳۹۷/۰۷/۲۶ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۲/۱۰

^۱ کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران

^۲ نویسنده مسؤول؛ مرکز تحقیقات سم شناسی پزشکی و سوء مصرف مواد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران

آدرس: بیرجند- خیابان غفاری- دانشگاه علوم پزشکی بیرجند- دانشگاه بهداشت

تلفن: +۹۸۹۱۵۵۶۲۳۰۷۹ پست الکترونیکی: maryam.khodadadi@gmail.com

^۳ مرکز تحقیقات سم شناسی پزشکی و سوء مصرف مواد، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران

^۴ مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی مؤثر بر سلامت، گروه مهندسی بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران

مقدمه

آلرژی، درماتیت و هپاتیت از جمله اثرات جانبی مصرف استامینوفن محسوب می‌شوند (۴). مشخص شده است که حدود ۵۸ تا ۶۸ درصد استامینوفن در طی درمان از بدن دفع می‌شود (۵). استامینوفن بارها در آب‌های سطحی و آب‌های زیرزمینی و در پساب تصفیه‌خانه فاضلاب در سراسر جهان شناسایی شده است؛ به عنوان مثال، این دارو با غلظت ۶ میکروگرم بر لیتر در خروجی تصفیه‌خانه فاضلاب اروپا شناسایی شده است (۶). برای آنالیز استامینوفن روش‌های مانند: اسپکتروفوتومتری، کروماتوگرافی مایع با کارآیی بالا و الکتروفورز مورد استفاده قرار گرفته است؛ همچنین در سال‌های اخیر از روش‌های مختلف تصفیه بیولوژیکی، اکسیداسیون پیشرفتی، ازن‌زنی، واکنش‌های فنتون، غشاها، اولتراسونیک و فرآیند جذب سطحی برای حذف ترکیبات استامینوفن از آب و فاضلاب استفاده شده است (۷-۹).

جذب سطحی روشی مؤثر در حذف آلینده‌ها از آب و فاضلاب حتی در غلظت‌های بسیار کم (کمتر از یک میلی‌گرم در لیتر) است. جذب سطحی در مقایسه با روش‌های دیگر، روشی ساده و قابل اجرا با هزینه عملیاتی پایین در جداسازی آلینده‌ها از محیط‌های آبی است (۱۰)؛ بنابراین بسیاری از محققین بر روی بهینه‌سازی فرآیند جذب و یافتن جاذب‌های جدید با ظرفیت جذب بالا و قیمت پایین متمرکز شده‌اند (۱۱). با وجود استفاده گسترده از کربن فعال در فرآیند جذب سطحی، مشکلات تولید و احیای مجدد آن، محققان را به یافتن دیگر جاذب‌های جدید با ظرفیت جذب بالا و قابل احیا ترغیب نموده است (۹). در این خصوص اخیراً توجه زیادی به نانوتکنولوژی شده است. نانولوله‌های کربنی، ورق‌های گرافیتی هستند که به شکل لوله‌های استوانه‌ای پیچیده شده‌اند و با توجه به تعداد لایه‌های موجود در ساختارشان، به دو گروه تک دیواره (SWCNTs)^۱ و چند دیواره (MWCNTs)^۲ تقسیم می‌گردند (۱۲، ۱۳). از ویژگی‌های

در دهه اخیر، حضور آلینده‌ها در منابع آبی به عنوان تهدیدی جدی برای محیط زیست مطرح شده است. آلینده‌های دارویی اغلب در تصفیه‌خانه‌های فاضلاب به‌طور کامل متابولیزه نمی‌شوند و به همراه پساب، وارد آب‌های پذیرنده می‌شوند؛ بنابراین قبل از تخلیه فاضلاب به منابع آبی و یا ورود آنها به تصفیه‌خانه آب شرب، آلینده‌های دارویی باقیستی حذف شوند (۱).

تحقیقات زیادی روی داروها به عنوان آلینده‌های دارویی در کشورهای مختلف صورت گرفته و نتایج یکدیگر را مورد تأیید قرار داده‌اند؛ به عنوان مثال، داروهای پرمصرف مثل آسپرین و استامینوفن که در حجم بالایی تولید و مصرف می‌شوند، مصرف آن‌ها در برخی کشورهای اروپایی مثل آلمان و انگلستان بیش از ۱۰۰۰ تن در سال و در بعضی کشورهای دیگر از این میزان هم فراتر است (۲). بیش از ۹۰ درصد داروهای مصرفی، بدون تغییر به محیط زیست تخلیه می‌شوند؛ در حالی که طی متابولیسمی که توسط باکتری‌ها صورت می‌گیرد، آنها دوباره به ترکیبات فعال تبدیل می‌شوند (۳). بنابراین به نظر می‌رسد که فاضلاب شهری، آلوده به آلینده‌های دارویی است که با توجه به زمان، مکان و نوع آلینده‌های دارویی تغییر می‌کند؛ مثلاً در زمستان آلینده‌های آنتی‌بیوتیکی بیشتر است (۳). با شیوع بیماری‌های خاص و با توجه به اقلیم و توپوگرافی منطقه، داروهای متفاوتی مصرف می‌شوند که وارد منابع آبی شده و به روش‌های مستقیم (آب شرب) و غیرمستقیم (گیاهان و فرآورده‌های حیوانی) وارد چرخه غذایی می‌گردند. در برخی شهرها به دلایل مختلف نوع آلینده متفاوت می‌باشد (۳).

استامینوفن یکی از داروهای کاهش‌دهنده تب و ضد درد و التهاب است که به‌طور گسترده برای درمان مورد استفاده قرار می‌گیرد (۱). استامینوفن دارای ساختار شیمیایی ان-استیل-پی-آمینوفنول و وزن مولکولی ۱۵۱/۱۷ گرم بر مول است. فرآورده‌های تجزیه آن سمی‌تر هستند. کم‌خونی،

¹ Single Wall Carbon Nanotubes

² Multi Wall Carbon Nanotubes

کربنی به عنوان جاذب، انجام گرفت. محلول استوک ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر مورد استفاده، با حل کردن ۰/۵ گرم داروی استاتامینوفن در یک لیتر آب بدون یون، تهیه شد؛ سپس غلظت‌های مورد نیاز با استفاده از محلول استوک و رقیق کردن آن ساخته شد و غلظت باقیمانده با دستگاه UV/Vis T80⁺, PGInstrument Ltd (کشور انگلیس) در طول موج $\lambda_{\text{max}}=258 \text{ nm}$ (اندازه‌گیری گردید (۱۸). برای مطالعه شکل، قطر متوسط، جزئیات سطح و تجزیه و تحلیل ساختاری نanolله‌های کربنی از میکروسکوپ الکترونی (SEM^۱) مدل SIGMA VP-500، ساخت شرکت ZEISS آلمان) مجهز به اسپکترومتر پخش اشعه ایکس استفاده گردید. برای تعیین ساختار کریستالی نanolله‌های کربنی، از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD^۲) (مدل Pro.Pert x Netherlands) ساخت شرکت Panalytical کشور تعیین گروه‌های عاملی موجود بر روی سطح جاذب، از آنالیز FT-IR^۳ (دستگاه AVATAR370 مدل FT-IR آمریکا) استفاده گردید.

روش انجام آزمایش‌های ستون ناپیوسته:

در این پژوهش ابتدا طول موج جذب از طریق اسپکتروم گرفته شده از محلول استاتامینوفن ۲۵۸ نانومتر به دست آمد؛ سپس منحنی استاندارد با استفاده از غلظت‌های مختلف با رسم $R^2 = ۰/۹۹۹۷$ شد و متغیرهای مختلف بررسی گردید. متغیرهای مورد مطالعه شامل: pH (۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱)، غلظت اولیه داروی استاتامینوفن (۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر)، دوز جاذب (۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱ گرم در لیتر) و سرعت اختلاط (۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ دور در دقیقه) در جذب آلاینده توسط نanolله‌های کربنی تک‌دیواره و چند‌دیواره موردن بررسی قرار گرفت. برای سنجش، ابتدا منحنی کالیبراسیون با غلظت‌های مختلفی از استاتامینوفن رسم گردید که R^2 آن برابر

منحصر به فرد این مواد سطح ویژه بالا، نفوذپذیری زیاد، پایداری مکانیکی، حرارتی و الکتریکی مناسب و قابلیت استفاده مجدد است؛ همچنین نanolله‌های کربنی خاصیت جذب بسیار خوبی برای ترکیبات مختلف آلی و یون‌هایمعدنی از خود نشان داده‌اند (۱۴، ۱۵).

محققان زیادی از جاذب‌های نanolله‌های کربنی برای حذف آلاینده‌های دارویی استفاده کرده‌اند (۸، ۱۷). در مطالعه صمدی و همکاران، از نanolله کربن چند‌دیواره در حذف آموکسی‌سیلین و در مطالعه Ncibi و Sillanpää از نanolله‌های کربن تک‌دیواره و چند دیواره و دوجداره برای حذف سیپروفولوساسین و اکسی‌تراسایکلین استفاده شده است (۱۶، ۱۷). بنابراین با توجه به این مهم که استاتامینوفن از پرصرف‌ترین داروها در کشور می‌باشد و با رشد روز افزون جمعیت و افزایش تقاضا و با توجه به افزایش آلودگی‌ها در محیط زیست و احتمال ورود آلاینده‌ها به آن، هدف از این مطالعه، حذف استاتامینوفن توسط نanolله‌های کربنی تک‌دیواره (MWCNTs) و چند دیواره (SWCNTs) بود.

روش تحقیق

این پژوهش، یک مطالعه تجربی آزمایشگاهی است که به صورت ناپیوسته در ارلن‌هایی به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر بر روی شیکر برای حذف استاتامینوفن با نام شیمیایی N-استیل پارا آمینوفنل (NAPAP) انجام پذیرفت. این مطالعه دارای کد اخلاقی به شماره Ir.bums ۱۳۹۵.۳۳ از کمیته اخلاق دانشگاه علوم پزشکی بیرجند می‌باشد.

مواد و دستگاه‌های مورد استفاده در این مطالعه شامل: استاتامینوفن (پاراستامول پودری ۱۰۰ درصد، خریداری شده از شرکت سیگما)، نanolله کربن تک‌دیواره و چند دیواره (ساخت شرکت نویان طب پدیده غرب تهران) و NaOH و HCl (۱/۰ نرمال به منظور تنظیم pH) (ساخت شرکت مرک آلمان) بود. آزمایش جذب سطحی در یک سیستم جذب ناپیوسته، با استفاده از استاتامینوفن به عنوان ماده جذب‌شونده و نanolله‌های

^۱ Scanning Electron Microscope

^۲ X Ray Diffraction

^۳ Fourier-transform infrared spectroscopy

با ۹۹٪ درصد حذف از معادله زیر محاسبه و برای اطمینان از نتایج، هر مرحله از آزمایش دوبار تکرار و میانگین نتایج گزارش شد.

رابطه (۱):

$$E = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100$$

در این معادله E درصد حذف، C_0 غلظت اولیه و C_e غلظت پس از جذب استامینوفن بر حسب میلی‌گرم بر لیتر بود. برای اطمینان از نتایج، هر مرحله از آزمایش دوبار تکرار و میانگین نتایج گزارش شد. برای بررسی ایزوترم‌های جذب از Dubinin-^۲ BET و ^۳ Temkin مدل‌های لانگمویر^۱، فروندلیچ^۲، تمکین^۳ و Rudeshkuvich روابط میانگین نتایج گزارش شد. برای بررسی سیتیک جذب از معادلات درجه اول و درجه دوم استفاده شد. به منظور تحلیل نتایج جذب و ایزوترم‌های آن، دو مدل لانگمویر و فروندلیچ مورد بررسی قرار گرفت. معادلات خطی این دو مدل به ترتیب مطابق روابط ۲ و ۳ است.

رابطه (۲):

$$C_e/q_e = 1/bq_m + C_e/q_m$$

رابطه (۳):

$$\ln q_0 = \ln K_f + 1/n \ln C_0$$

که در روابط فوق، C_e و q_e به ترتیب نشان‌دهنده غلظت تعادلی در فاز محلول (میلی‌گرم بر لیتر) و جامد (میلی‌گرم بر لیتر)، q_m حداکثر ظرفیت جذب (میلی‌گرم بر گرم)، k و n ثابت‌های مدل هستند.

در مدل ایزوترم جذب تمکین (رابطه ۴) مقادیر مثبت یا منفی bT نشان‌دهنده گرمایش یا گرمایش بودن فرآیند جذب است. در این رابطه A_T ثابت پیوندی و نشان‌دهنده حداکثر انرژی پیوندی ($L \cdot g^{-1}$) است، b_T ثابت تمکین (J/mol)، R ثابت گازها و T دمای مطلق می‌باشد.

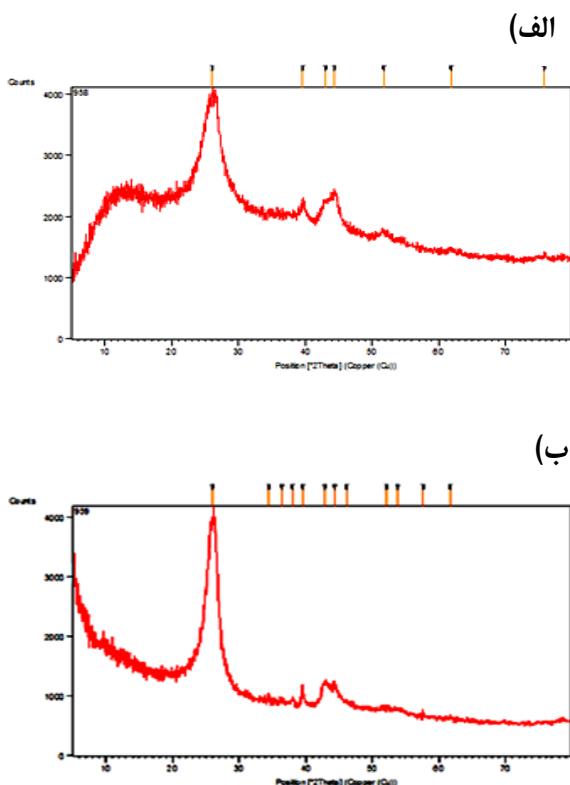
¹ Langmuir

² Freundlich

³ Temkin

یافته‌ها**بررسی طیف اشعه ایکس (XRD):**

ساختار بلورینگی نanolوله‌های کربنی تکدیواره و چنددیواره قبل از جذب و بعد از جذب استامینوفن در تصویر ۲ آرائه شده است.



شکل ۲- طیف XRD مربوط به نanolوله‌های کربن تکدیواره (الف) و نanolوله‌های کربن چند دیواره بعد از جذب استامینوفن (ب)

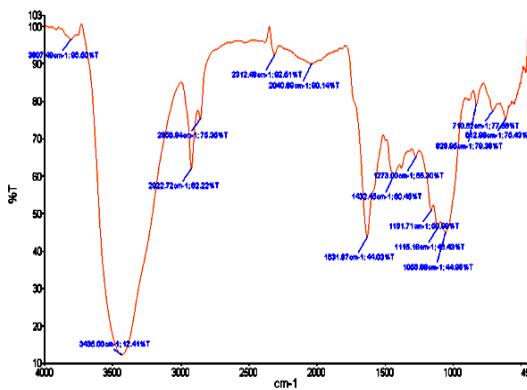
بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM):
شکل و اندازه نanolوله‌های کربنی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی تعیین شد. SEM به صورت گستردۀ برای تعیین مورفولوژی، شکل و تخمین اندازه ذرات در ابعاد میکرو و نانو استفاده می‌شود. این تصاویر، نشان‌دهنده ساختارهای رشته‌ای نanolوله می‌باشند. تصاویر SEM (شکل ۳) مربوط به این نانوذرات نشان می‌دهد که قطر نanolوله‌ها بعد از فرآیند جذب افزایش یافت.

بررسی مشخصات جاذب‌های مورد استفاده، با استفاده از تکنیک‌های تشخیصی خاص انجام شد که به صورت نتایج زیر آورده شده است.

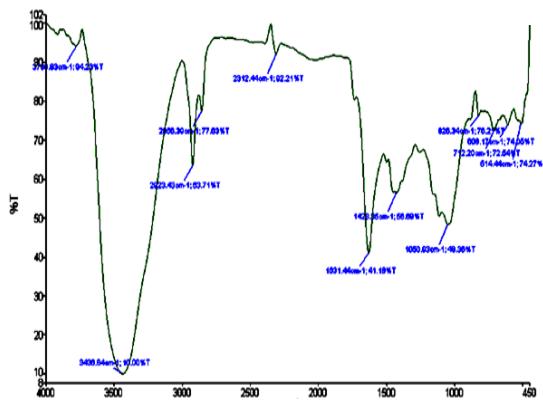
بررسی طیفی FT-IR جاذب‌های مورد استفاده:

برای تعیین گروه‌های عاملی موجود بر روی سطح جاذب پس از فرآیند جذب استامینوفن از طیف FTIR استفاده شد که در شکل یک نشان داده شده است.

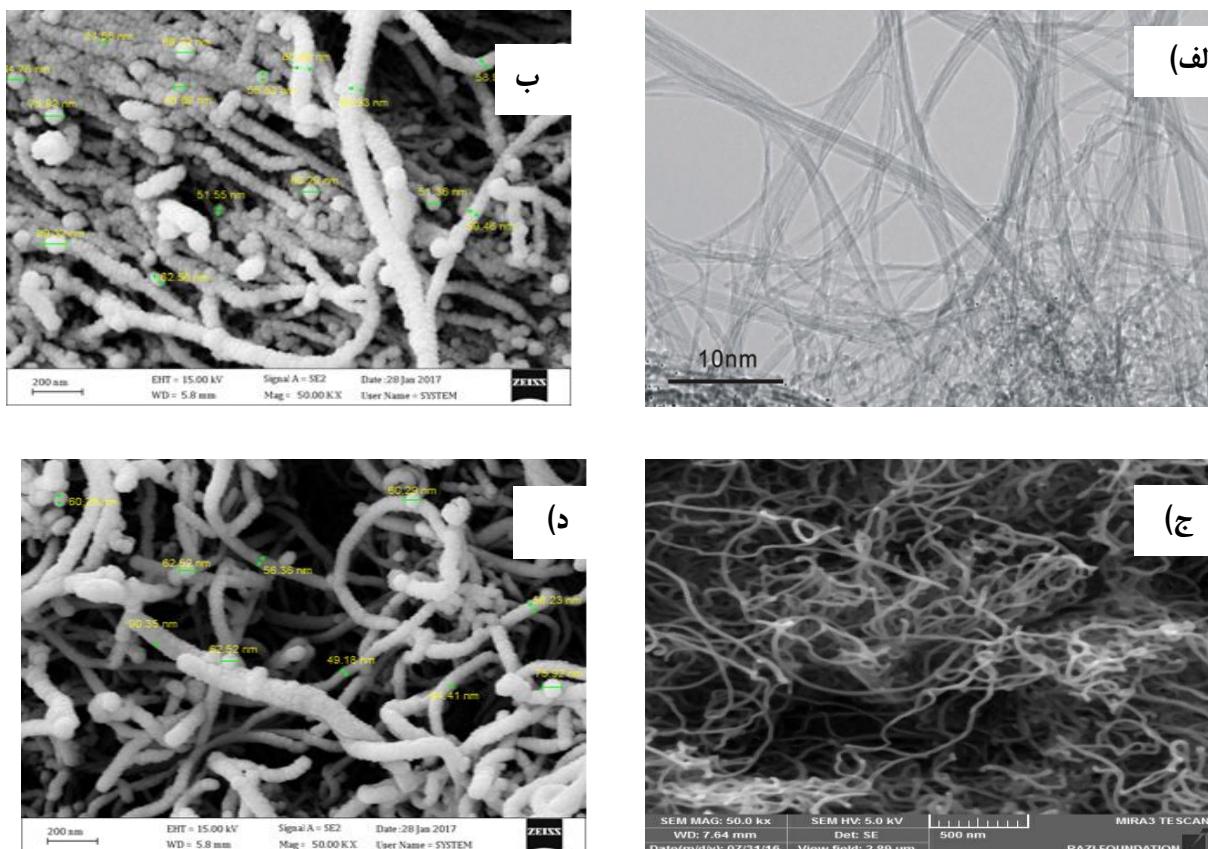
الف



ب)



شکل ۱- طیف FT-IR نanolوله‌های کربن تکدیواره بعد از جذب استامینوفن (الف) و نanolوله‌های کربن چند دیواره بعد از جذب استامینوفن (ب)

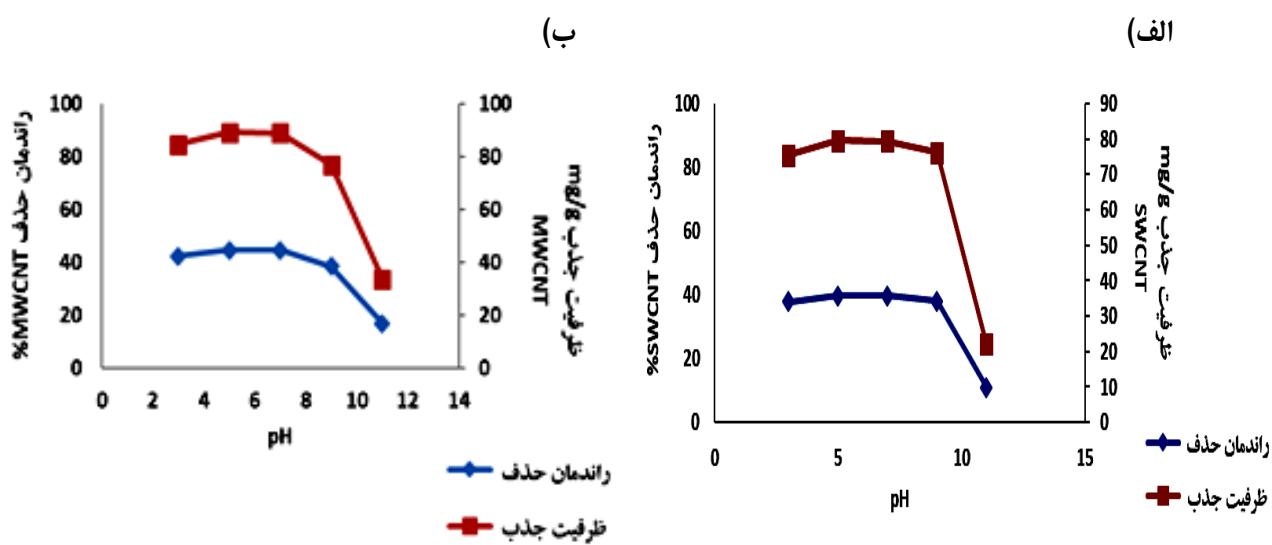


شکل ۳- تصویر SEM مربوط به نanolوله کربن تکدیواره قبل از جذب استامینوفن (الف)، نanolوله کربن تکدیواره بعد از جذب استامینوفن (ب)، نanolوله کربن چند دیواره قبل از جذب استامینوفن (ج) و نanolوله کربن چند دیواره بعد از جذب استامینوفن (د).

pH=۱۱ به ۱۱ درصد کاهش یافت؛ به علاوه راندمان حذف استامینوفن توسط نanolوله‌های کربن چند دیواره در pH=۳ درصد حذف pH=۵، در pH=۷ درصد حذف pH=۹ و در pH=۱۱ درصد حذف pH=۱۶/۸۲ به ۳۵/۳۸ بود و بعد از آن در pH=۱۱ به ۱۶/۸۲ درصد کاهش یافت. با توجه به ثابت بودن راندمان حذف در pH=۳ به منظور کاهش مواد مصرفی و انجام بهتر فرآیند حذف در محیط‌های آبی و عدم نیاز به تنظیم pH=۷ pH=۵ بهینه برای ادامه کار انتخاب شد.

بررسی اثر pH:

با توجه به شکل شماره ۴، نتایج حاصل از آزمایش‌ها بر روی جاذب‌های نanolوله کربن تکدیواره و چند دیواره نشان داد که افزایش pH از ۳ تا ۹ به آهستگی صورت یافت و افزایش pH بالاتر از ۹ باعث کاهش راندمان حذف استامینوفن شد؛ به طوری که راندمان حذف استامینوفن توسط نanolوله‌های کربن تکدیواره در pH=۳ درصد حذف pH=۳/۷/۷۳ در pH=۵ درصد حذف pH=۷ در pH=۷ راندمان حذف pH=۵ و در pH=۹ درصد حذف pH=۳/۸/۰/۸ بود و بعد از آن در pH=۹/۷۰

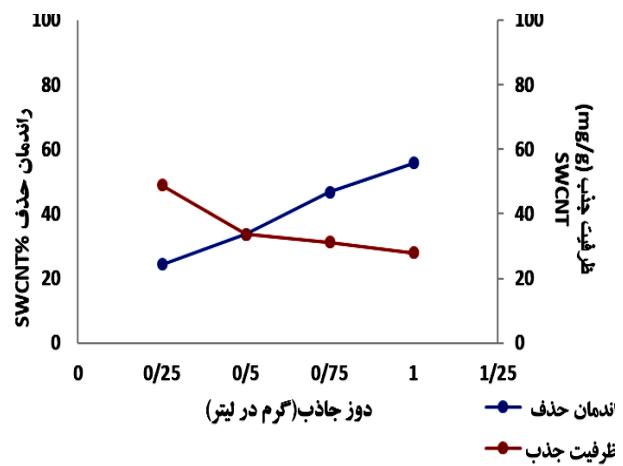
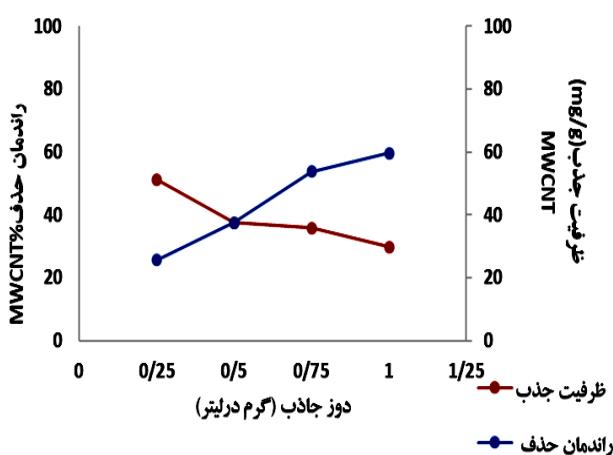


شکل ۴- بررسی تغییرات pH در کارآیی نانولوله SWCNT (الف) و MWCNT (ب) برای حذف استامینوفن. [غلظت اولیه استامینوفن = 50 mgL^{-1} دوز جاذب = 5 gL^{-1} ، $t=30 \text{ min}$ ، $v=300 \text{ rpm}$]

میلی گرم بر گرم به ۷۷/۹۱ میلی گرم بر گرم کاهش پیدا کرد و در مورد جاذب نانولوله کربن چند دیواره از ۰/۲ تا ۱ گرم در لیتر، کارآیی حذف از ۲۶/۶۱ درصد تا ۵۹/۶۴ درصد افزایش یافت و ظرفیت جذب از ۵۱/۲۳ میلی گرم بر گرم به ۲۹/۸۲ میلی گرم بر گرم کاهش پیدا کرد. از آنجایی که کمترین مقدار جاذب بالاترین ظرفیت جذب را دارد، بنابراین غلظت بهینه نانولوله‌های کربنی برابر ۰/۲۵ گرم در لیتر تعیین گردید.

بررسی اثر دوز جاذب :

در شکل ۵ میزان حذف استامینوفن بهازای مقادیر مختلف نانولوله‌های کربنی نشان داده شده است. با افزایش مقدار جاذب کارآیی حذف نیز افزایش یافت. همانگونه که مشاهده شد با افزایش مقدار جاذب نانولوله کربن تک دیواره از ۰/۰۵ تا ۱ گرم در لیتر، کارآیی حذف از ۲۴/۴۴ درصد تا ۴۸/۸۸ درصد افزایش یافت و ظرفیت جذب از ۴۸/۸۲



شکل ۵- بررسی دوز جاذب در کارآیی حذف استامینوفن توسط نانولوله SWCNT (الف) و MWCNT (ب). [غلظت اولیه استامینوفن = 50 mgL^{-1} ، $pH=7$ ، $v=300 \text{ rpm}$ ، $t=30 \text{ min}$]

استامینوفن [دوز جاذب = ۱gL-۱، pH = ۷، v = ۳۰۰ rpm]

بررسی سرعت هم زدن:

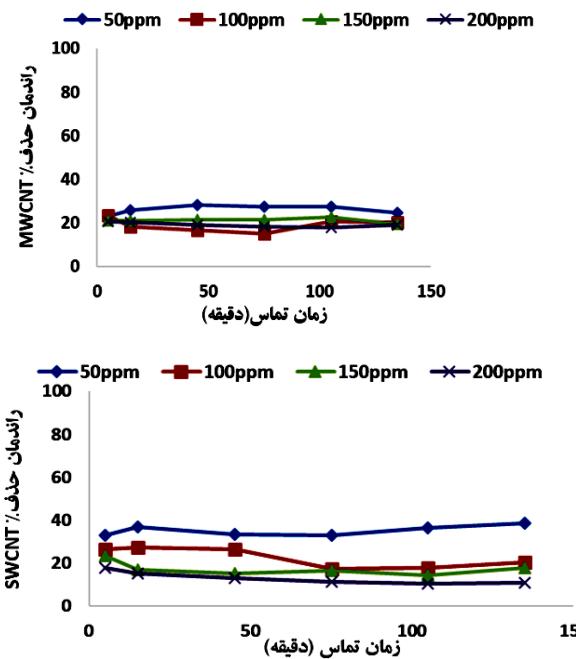
هم زدن محلول، تأثیر مستقیم روی راندمان حذف داشت. با توجه به اینکه سرعت اختلاط nanolوله‌ها و فاز آبی استامینوفن باعث افزایش سطح تماس بین دو فاز می‌شود، در نتیجه منجر به افزایش کارآیی استخراج گردید. با افزایش سرعت هم زدن، میزان حذف استامینوفن توسط nanolوله کربن تکدیواره و چند دیواره در سرعت ۵۰ دور بر دقیقه به ترتیب: ۱۰/۲۴ و ۱۰/۰۸ درصد بود و در سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه به ۳۸/۵۹ و ۳۸/۲۴ درصد افزایش یافت؛ بنابراین سرعت بهینه ۳۰۰ دور در دقیقه برای جاذب‌های مذکور در نظر گرفته شد.

مطالعه ایزووترم‌های جذب:

در مطالعات مربوط به جذب آلاینده‌ها بر روی جاذب‌های مختلف، تعیین ایزووترم جذب از مهمترین مشخصه‌هایی است که باید مورد توجه قرار گیرد. در واقع پارامترهای ایزووترمی، اطلاعات مهمی برای طراحی و مدلسازی فرآیند جذب فراهم می‌کند. ایزووترم‌های جذب اغلب برای توضیح جذب مواد بر روی جاذب به کار می‌رود. در این مطالعه ایزووترم‌های Dubinin، Temkin، BET، Fronendlich، لانگمویر، Rudeshkuvich و SWCNT برای جاذب‌های استامینوفن مورد بررسی قرار گرفت. ضرایب و ثابت‌های هر یک در جداول ۱ و ۲ مشخص گردیده است. براساس مدل‌های ایزووترمی، داده‌های به دست آمده از این مطالعه برای nanolوله کربن تکدیواره به ترتیب: از ایزووترم‌های لانگمویر ($R^2=0.99$)، Temkin ($R^2=0.97$)، Fronendlich ($R^2=0.96$) و Rudeshkuvich ($R^2=0.94$) برای جاذب nanolوله‌های کربن چند دیواره به ترتیب: از ایزووترم‌های لانگمویر ($R^2=1$)، Fronendlich ($R^2=0.99$)، Temkin ($R^2=0.94$) Dubinin-Rudeshkuvich ($R^2=0.98$) و تبعیت می‌نمود.

بررسی اثر زمان تماس و غلظت:

با توجه به شکل ۶ با افزایش زمان تماس، راندمان حذف تعییر چندانی نمی‌کند؛ در نتیجه زمان تماس بهینه برای جاذب‌های SWCNT و MWCNT ۴۵ دقیقه و غلظت بهینه ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر در نظر گرفته شد. با افزایش غلظت اولیه استامینوفن، راندمان حذف کاهش و ظرفیت جذب افزایش یافت؛ به طوری که در غلظت اولیه استامینوفن برابر ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، توسط جاذب nanolوله کربن تکدیواره و چند دیواره درصد حذف به ترتیب: ۳۸/۵۹ و ۳۸/۵۳ و با افزایش غلظت به ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، درصد حذف استامینوفن توسط جاذب nanolوله کربن تکدیواره و چند دیواره به ترتیب به: ۱۰/۸۱ و ۱۸/۰۱ کاهش یافت. دلیل آن، پرشدن سایت‌های فعال جذب nanolوله‌ها بود که به تدریج با افزایش غلظت استامینوفن فرآیند واجذبی از سطح nanolوله صورت گرفته است.



شکل ۶- بررسی اثر زمان تماس و غلظت اولیه استامینوفن در کارآیی nanolوله SWCNT (الف) و nanolوله MWCNT (ب) برای حذف

جدول ۱- نتایج حاصل از برآش داده‌های تعادلی برای تعیین ایزوترم جاذب SWCNT و MWCNT پس از جذب استامینوفن

ثابت‌ها					جاذب	نوع ایزوترم
	q_{max} , mg/g	kL , L/mg	R_L	R^2		
L1	۲۲۵/۵۱	.۰/۰۱۲	.۰/۵۰	.۰/۹۹	نانولوله کربن تکدیواره	لانگموبر
L2	۲۱۳/۶۲۳۵۳	.۰/۰۱۳۶۷۷	-	-		
L1	۹۴۹/۱۵	.۰/۰۰۱	.۰/۵۰	.۱/۰۰	نانولوله کربن چند دیواره	تمکین
L2	۷۴۵/۲۶۶۹۹	.۰/۰۰۱۷۷۰۶	-	-		
A_T , L/mg	b_T	B	-	R^2		
.۰/۱۱	۴۷/۲۹	۵۲/۳۹	-	.۰/۹۷	نانولوله کربن تک دیواره	
.۰/۰۴	۳۰/۸۹	۸۰/۱۹	-	.۰/۹۸	نانولوله کربن چند دیواره	
$1/n$	n	k_f , mg/g	-	R^2		
.۰/۵۲	۱/۹۱	۱۰/۷۸	-	.۰/۹۶	نانولوله کربن تک دیواره	فروندیچ
.۰/۸۸	۱/۱۳	۱/۹۱	-	.۰/۹۹	نانولوله کربن چند دیواره	
β , mole ² /kJ ²	E, kJ/mole	q_m , mg/g	-	R^2		
.۰/۰۰۱۴۹۶	.۰/۰۵۷۸۱۶۱	۱۴۱/۳۶۸۲۹	-	.۰/۹۴	نانولوله کربن تک دیواره	Dubinin-Rudeshkuvich
.۰/۰۰۲۹۷۲	.۰/۰۴۱۰۱۳۳	۱۴۹/۲۳۴۱۲۶۳	-	.۰/۹۴	نانولوله کربن چند دیواره	
$1/A \cdot X_m$	$(A-1)/(A \cdot X_m)$	A	X_m	R^2		
.۰/۰۳۱۰	-۰/۰۰۳۵	.۰/۱	-۲۸۲	.۰/۰۰۳	نانولوله کربن تک دیواره	BET
-۱/۰۸۶۸	.۰/۰	.	.۰/۸۸۷۷	.۰/۵۱۵	نانولوله کربن چند دیواره	

داده شد و متناسب‌ترین مدل تعیین گردید. جدول ۲ پارامترها

و ضرایب همبستگی مربوط را نشان می‌دهند. همان‌گونه که شیمیابی را نشان می‌دهند. در این مطالعه ثابت سرعت جذب از نتایج استتباط می‌شود، واکنش جذب توسط جاذب‌های به وسیله نanolوله‌های کربنی تکدیواره و چنددیواره با MWCNT و SWCNT با مدل شبیه درجه دو مطابقت داشت.

سینتیک جذب:

سینتیک‌های شیمیابی در حقیقت سرعت واکنش‌های از نتایج استتباط می‌شود، واکنش جذب توسط جاذب‌های به وسیله نanolوله‌های کربنی تکدیواره و چنددیواره با مدل‌های سینتیکی شبیه درجه یک و شبیه درجه دو مطابقت

جدول ۲- نتایج حاصل از برآش داده‌های تعادلی برای تعیین سینتیک جاذب‌های SWCNT و MWCNT پس از جذب استامینوفن

(غلظت استامینوفن ۵۰ mg/l)

ثابت‌ها	مدل سینتیکی شبیه درجه یک		ثابت‌ها	مدل سینتیکی شبیه درجه دو	
	نانولوله کربن تکدیواره	نانولوله کربن چنددیواره		نانولوله کربن تکدیواره	نانولوله کربن چنددیواره
K ₁	.۰/۰۴۷	.۰/۰۳۸۶	K ₂	.۰/۰۰۶۴	.۰/۰۰۶۴
q _e	۴۴/۳۷	۳۰/۶۴	q _e	۵۹/۱۷	۶۹/۴۴
R ²	.۰/۸۷۳۷	.۰/۸۷۶۹	R ²	.۰/۹۹۷۹	۱

بحث

XRD، پیک‌های مشخصی را برای MWCNT در زوایای $2\theta = 26^\circ, 39^\circ/50.6^\circ, 42^\circ/86^\circ$ و $44^\circ/30^\circ$ نشان داد که شیفت پیک‌ها بعد از فرآیند جذب در مقایسه با قبل از جذب، تغییر چندانی در ساختار جاذب ایجاد نکرد و مطابق با داده‌های پایگاه JCPDS¹ بود. شکل و اندازه Nanolوله‌های کربنی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی تعیین شد. SEM به صورت گستردۀ برای تعیین مورفولوژی، شکل و تخمین اندازه ذرات در ابعاد میکرو و نانو استفاده می‌شود. این تصاویر، نشان‌دهنده ساختارهای رشته‌ای Nanolوله می‌باشند. شکل ۳ تصاویر SEM مربوط به این نانوذرات را نشان می‌دهد. بر طبق این شکل، اندازه Nanolوله کربنی تکدیواره قبل از جذب در محدوده $nm = 1-3$ بود؛ اما قطر این Nanolوله‌ها پس از جذب استامینوفن به $nm = 81/32-24/56$ افزایش یافت. قطر Nanolوله‌های کربنی چند دیواره نیز قبل از جذب در محدوده $nm = 20-30$ بود که پس از جذب استامینوفن به $nm = 49/18-90/35$ افزایش یافت. تصاویر جذب حاکی از آن است که بعد از فرآیند جذب، اکثر سایتها و خلل و فرج جاذب‌های مورد بررسی، با استامینوفن به صورت کروی و رشته‌ای در راستای سطح نانوتیوب‌ها پر شده است.

نتایج حاصل از آزمایش‌ها بر روی جاذب‌های Nanolوله کربن تکدیواره و چند دیواره (شکل ۴)، نشان داد افزایش pH از ۳ تا ۹ تأثیری بر حذف استامینوفن نداشت. افزایش pH به بالاتر از ۹ به دلیل منفی بودن بار سطحی جاذب (OH⁻) بر روی سطح Nanolوله‌های کربنی، مانع از جذب استامینوفن شد و در نتیجه راندمان حذف، کاهش یافت. با توجه به ثابت بودن راندمان حذف در pH ۳ تا ۹، به منظور کاهش مواد مصرفی و عدم نیاز به تنظیم pH، pH=۷ به عنوان pH بهینه انتخاب شد. نتایج این مطالعه مشابه نتایج مطالعه مشایخ صالحی و همکاران در مورد حذف استامینوفن از آب آلوده با استفاده از جذب بر روی کربن فعال با کلرید آمونیوم بود. نتایج مطالعه

با توجه به شکل ۱، در طیف FT-IR Nanolوله کربن تکدیواره بعد از جذب استامینوفن، پیک جذبی $cm^{-1} = 3435$ مربوط به اثبات ارتعاشات کششی O-H، پیک‌های جذبی $cm^{-1} = 2922/72$ و $2856/8$ مربوط به اثبات پیوند کششی گروه‌های متیل، پیک جذبی $cm^{-1} = 2040/890$ مربوط به ارتعاشات پیوند C-N، پیک جذبی موجود در ناحیه $cm^{-1} = 1631/87$ مربوط به همپوشانی پیوند ارتعاشی C=O و C-NH بوده و همچنین پیک‌های نواحی $cm^{-1} = 1432/45$ و $1161/71$ به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی C=C و C-O می‌باشند که همه این تغییرات در طیف IR تأیید کننده وجود گروه‌های عاملی استامینوفن جذب شده بر روی ساختار Nanolوله تکدیواره است. در بررسی طیفی FT-IR Nanolوله کربن چند دیواره بعد از جذب استامینوفن، پیک جذبی $cm^{-1} = 3435$ مربوط به اثبات ارتعاشات کششی O-H، پیک‌های جذبی $cm^{-1} = 2923/43$ و $2856/05$ مربوط به اثبات پیوند کششی گروه‌های متیل، پیک جذبی $cm^{-1} = 2312/44$ مربوط به ارتعاشات پیوند C-N، پیک جذبی موجود در ناحیه $cm^{-1} = 1631/44$ مربوط به همپوشانی پیوند ارتعاشی O=C و C-NH بوده و همچنین پیک‌های نواحی $cm^{-1} = 1428/85$ و $1050/93$ مربوط به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی C=C و C-O می‌باشند که همگی این تغییرات در طیف IR تأیید کننده وجود گروه‌های عاملی استامینوفن جذب شده بر روی ساختار Nanolوله چند دیواره است.

ساختار بلورینگی Nanolوله‌های کربنی تکدیواره و چند دیواره بعد از جذب آلاینده‌ها در شکل ۲ ارائه شده است. الگوهای XRD، پیک‌های مشخصی را برای SWCNT بعد از جذب استامینوفن در زوایای $2\theta = 43^\circ/07^\circ, 44^\circ/38^\circ, 26^\circ/07^\circ$ و $39^\circ/64^\circ$ نشان داد که شیفت پیک‌ها بعد از فرآیند جذب در مقایسه با قبل از جذب تغییر چندانی در ساختار جاذب ایجاد نکرد و مطابق با داده‌های پایگاه JCPDS بود. الگوهای

¹ Joint Committee on Powder Diffraction Standards

می‌رود. در این مطالعه ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیخ، Dubinin-Rudeshkuvich و BET، Temkin بررسی قرار گرفت. براساس مدل‌های ایزوترمی، داده‌های بهدست آمده از این مطالعه برای نanolوله کربن تک‌دیواره و چند دیواره از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند. مدل لانگمویر براساس جذب تک‌لایه در تعداد محدودی جایگاه یکسان می‌باشد. در این مدل فرض می‌شود جذب در مکان‌هایی با انرژی یکسان بر روی سطح جاذب رخ می‌دهد؛ درحالی که در ایزوترم فروندلیخ ماده حل‌شونده بر روی سطوح ناهمسان و در چند لایه جذب می‌شود. در مطالعه Zhang و همکاران، جذب تتراسکلین توسط نanolوله‌های کربنی چند دیواره با ایزوترم لانگمویر مطابقت بهتری داشت (۱۳). همچنین در مطالعه دیگری در زمینه کاربرد نanolوله‌های کربنی چند دیواره در حذف آنتی‌بیوتیک آموکسی‌سیلین از محیط‌های آبی نیز نتایج حاصله نشان داد که داده‌های تعادلی جذب با ایزوترم لانگمویر مطابقت بهتری نشان داد (۱۶). مقایسه کارآیی نanolوله‌های کربنی تک‌دیواره و چند دیواره در حذف آرسنیک از محلول‌های آبی نیز نشان داد که مدل ایزوترم لانگمویر برای توصیف رفتار جذب آرسنیک روی نanolوله‌های کربنی بهترین تطابق را داشت (۲۳).

حذف استامینوفن از آب آلوده با استفاده از جذب بر روی کربن فعال با کلرید آمونیوم نیز نشان داد که سینتیک جذب شبه مرتبه دوم، و داده‌های تعادل جذب از ایزوترم جذب لانگمویر تبعیت نمود (۲۱). سینتیک جذب اطلاعات مهمی در مورد مکانیسم جذب، سرعت جذب ماده جذب‌شونده و کنترل زمان در فرآیند جذب بیان می‌کند (۲۴). در مدل سینتیکی شبه درجه یک، فرض بر این است که سرعت تغییرات برداشت ماده جذب‌شونده نسبت به زمان به‌طور مستقیم با تغییرات غلظت اشیاع و مقدار برداشت جاذب با زمان متناسب می‌باشد (۲۵). مدل شبه درجه دو فرض می‌کند که دو واکنش (موازی و یا سری) در جذب ماده جذب‌شونده بر روی جاذب مؤثرند: اولی سریع بوده و به‌سرعت به تعادل

آنها نیز نشان داد که جذب استامینوفن بر روی جاذب، وابسته به pH نیست و در محدوده ۹–۲ بود؛ اما در pH بالاتر، راندمان حذف به‌طور قابل توجهی کاهش یافت (۲۱). همچنین در مطالعه دهقانی و همکاران نیز در pH های ۳ تا ۹ تغییر محسوسی در جذب مشاهده نشد و در pH بیشتر از ۹ جذب به‌طور ناگهانی کاهش یافت (۲۲).

نتایج مطالعه صمدی و همکاران در مورد حذف آموکسی‌سیلین با نanolوله کربنی نیز مشابه نتایج مطالعه حاضر است (۱۶). در مطالعه حاضر با افزایش غلظت اولیه استامینوفن (شکل ۶)، راندمان حذف کاهش و ظرفیت جذب افزایش یافت که دلیل آن، پرشدن سایتهاي فعال جذب نanolوله‌ها بود که باعث شد به‌تدريج با افزایش غلظت استامینوفن، فرآيند واجذبي از سطح نanolوله صورت گيرد. افزایش دوز جاذب باعث افزایش راندمان حذف استامینوفن توسط نanolوله‌ها و کاهش ظرفیت جاذب‌ها شد و در نتيجه حذف به‌عنوان دوز بهینه انتخاب گردید. اين نتایج مشابه نتایج مطالعات صمدی و همکاران بود (۱۶). در آزمایش حاضر نیز ظرفیت جذب نanolوله‌های کربن تک‌دیواره بالاتر از نanolوله‌های کربن چند دیواره در جذب استامینوفن بوده و به‌ترتیب ۷۷/۱۸ و ۵۶/۴۷ میلی‌گرم بر گرم بود که ظرفیت جذب برای نanolوله‌های کربن تک‌دیواره بیشتر از نanolوله‌های کربن چند دیواره بود. در پژوهشی که توسط نقی‌زاده و همکاران انجام گرفت، نتایج نشان داد که ظرفیت جذب نanolوله‌های کربنی تک‌دیواره و چند دیواره به‌ترتیب حدود ۱۴۸ و ۹۵ میلی‌گرم بر گرم بود (۲۳).

در مطالعات مربوط به جذب آلاينده‌ها بر روی جاذب‌های مختلف، تعیین ایزوترم و سینتیک جذب از مهمترین مشخصه‌هایی هستند که باید مورد توجه قرار گیرد. در واقع پارامترهای ایزوترمی و سینتیکی، اطلاعات مهمی برای طراحی و مدلسازی فرآیند جذب فراهم می‌کند. ایزوترم‌های جذب اغلب برای توضیح جذب مواد بر روی جاذب به کار

سرعت بهینه ۳۰۰ دور در دقیقه برای جاذب‌های مذکور در نظر گرفته شد. افزایش دما باعث کاهش راندمان حذف استامینوفن توسط نanolوله‌ها شد. با توجه به دشواری احیا و بازیابی مجدد آن توصیه می‌شود به منظور جداسازی آسان‌تر جاذب به صورت مغناطیسی استفاده شود.

نتیجه‌گیری

نتایج این مطالعه نشان داد که نanolوله‌های کربنی تک دیواره قادر به حذف مقادیر بالاتری از آلاینده استامینوفن نسبت به نanolوله‌های کربن چند دیواره در زمان ۴۵ دقیقه و شرایط خشی هستند. همچنین با افزایش دوز نanolوله، درصد حذف افزایش و ظرفیت جذب کاهش می‌یابد و فرآیند جذب بیشترین همبستگی را با مدل لانگمویر و سینتیک شبه درجه دو دارد. به طور کلی می‌توان گفت که جاذب‌های نanolوله کربنی تک دیواره و چند دیواره به عنوان یک جاذب مؤثر در حذف استامینوفن از محلول‌های آبی می‌تواند در کنار روش‌های دیگر تصفیه مورد استفاده قرار گیرد.

تقدیر و تشکر

نویسنده‌گان مقاله، مراتب قدردانی و تشکر خود را از معاونت فناوری و تحقیقات دانشگاه علوم پزشکی بیرون‌گرد و دانشکده بهداشت برای حمایت مالی و تأمین امکانات آزمایشگاهی لازم برای انجام طرح تحقیقاتی با کد مصوب ۴۱۸۹ ابراز می‌دارند.

تضاد منافع:

نویسنده‌گان مقاله اعلام می‌دارند که هیچ گونه تضاد منافعی در پژوهش حاضر وجود ندارد.

می‌رسد؛ در حالی که دومی سرعت کمی داشته و زمان طولانی‌تری ادامه می‌یابد (۲۶). در این مطالعه بررسی داده‌های آزمایشگاهی نشان داد، فرآیند جذب استامینوفن از معادله شبه درجه ۲ پیروی کرد. واکنش‌های درجه دوم با سرعتی متناسب با توان دوم ماده اولیه پیش می‌روند (۲۶، ۲۵). این نتیجه مشخص می‌کند که مکانیسم جذب استامینوفن بر روی نanolوله‌های کربنی می‌تواند از نوع جذب فیزیکی باشد. همچنین در مطالعه صمدی و همکاران نتایج نشان داد که سینتیک جذب با معادله سینتیکی درجه دو مطابقت بهتری نشان داد (۱۶).

در پایان می‌توان نتیجه‌گیری کرد که افزایش pH از ۳ تا ۹ تأثیری بر حذف استامینوفن توسط جاذب‌های SWCNT و MWCNT نداشت و افزایش pH به بالاتر از ۹ کاهش یافت. همچنین با افزایش زمان تماس راندمان حذف تغییر چندانی نکرد؛ زمان تماس بهینه برای جاذب‌های SWCNT و MWCNT ۴۵ دقیقه به دست آمد. در ضمن با افزایش غلظت اولیه استامینوفن، راندمان حذف کاهش و ظرفیت جذب افزایش یافت که به دلیل پرشدن سایت‌های فعال جذب نanolوله‌ها بود که به تدریج با افزایش غلظت استامینوفن فرآیند واجذبی از سطح نanolوله صورت گرفت. افزایش دوز جاذب تأثیر چندانی روی میزان حذف استامینوفن توسط نanolوله‌ها نداشت و از آنجایی که کمترین مقدار جاذب، بالاترین کارآیی حذف را داشت، مقدار ۰/۲۵ گرم در لیتر به عنوان دوز بهینه انتخاب شد. همزدن محلول، تأثیر مستقیم روی راندمان حذف داشت. با توجه به اینکه سرعت اختلاط نanolوله‌ها و فاز آبی استامینوفن باعث افزایش سطح تماس بین دو فاز می‌شود، در نتیجه منجر به افزایش کارآیی استخراج می‌گردد. با افزایش سرعت اختلاط، میزان حذف استامینوفن افزایش یافت و

منابع:

1- Kermani M, Bahrami Asl F, Farzadkia M, Esrafili A, Salahshur Arian S, Arfaeinia H, et al. Degradation efficiency and kinetic study of metronidazole by catalytic ozonation process in presence of mgo nanoparticles. J Urmia Univ Med Sci. 2013; 24(10): 839-50. [Persian]

- 2- Webb SF. A Data-based Perspective on the Environmental Risk Assessment of Human Pharmaceuticals I — Collation of Available Ecotoxicity Data. In: Kümmerer K (eds). *Pharmaceuticals in the Environment*. 2001; Berlin, Heidelberg: Springer. pp: 175-201. doi: https://doi.org/10.1007/978-3-662-04634-0_15
- 3- Jones OA, Voulvoulis N, Lester JN. Human pharmaceuticals in the aquatic environment a review. *Environ Technol*. 2001; 22(12): 1383-94. DOI: 10.1080/09593332208618186
- 4- Rahbar M, Mehrgan H, Aliakbari NH. Prevalence of antibiotic-resistant *Acinetobacter baumannii* in a 1000-bed tertiary care hospital in Tehran, Iran. *Indian J Pathol Microbiol*. 2010; 53(2): 290-3. doi: 10.4103/0377-4929.64333.
- 5 -Kolpin DW, Furlong ET, Meyer MT, Thurman EM, Zaugg SD, Barber LB, et al. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999– 2000: A national reconnaissance. *Environ Sci Technol*. 2002; 36(6): 1202-11. doi: 10.1021/es011055j
- 6- Lishman L, Smyth SA, Sarafin K, Kleywegt S, Toito J, Peart T, et al. Occurrence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canada. *Sci Total Environ*. 2006; 367(2-3): 544-58. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2006.03.021
- 7 -Tao H, Liang X, Zhang Q, Chang CT. Enhanced photoactivity of graphene/titanium dioxide nanotubes for removal of Acetaminophen. *Appl Surf Sci*. 2015; 324: 258-64. doi: 10.1016/j.apsusc.2014.10.129
- 8- Im JK, Heo J, Boateng LK, Her N, Flora JR, Yoon J, et al. Ultrasonic degradation of acetaminophen and naproxen in the presence of single-walled carbon nanotubes. *J Hazard Mater*. 2013; 254-255: 284-92. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.04.001.
- 9- Crisafully R, Milhome M, Cavalcante RM, Silveira ER, De Keukeleire D, Nascimento RF. Removal of some polycyclic aromatic hydrocarbons from petrochemical wastewater using low-cost adsorbents of natural origin. *Bioresour Technol*. 2008; 99(10): 4515-9. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.08.041
- 10- Putra EK, Pranowo R, Sunarso J, Indraswati N, Ismadji S. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics. *Water Res*. 2009; 43(9): 2419-30. doi: 10.1016/j.watres.2009.02.039.
- 11- Madrakian T, Afkhami A, Ahmadi M, Bagheri H. Removal of some cationic dyes from aqueous solutions using magnetic-modified multi-walled carbon nanotubes. *J hazard mater*. 2011; 196: 109-14. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.08.078.
- 12- Upadhyayula VKK, Deng S, Mitchell MC, Smith GB. Application of carbon nanotube technology for removal of contaminants in drinking water: a review. *Sci Total Environ*. 2009; 408(1): 1-13. doi: /10.1016/j.scitotenv.2009.09.027
- 13- AddoNtim S, Mitra S. Adsorption of arsenic on multiwall carbon nanotube-zirconia nanohybrid for potential drinking water purification. *J Colloid Interface Sci*. 2012; 375(1): 154-9. doi: 10.1016/j.jcis.2012.01.063
- 14- Sheng GD, Shao DD, Ren XM, Wang XQ, Li JX, Chen YX, et al. Kinetics and thermodynamics of adsorption of ionizable aromatic compounds from aqueous solutions by as-prepared and oxidized multiwalled carbon nanotubes. *J Hazard Mater*. 2010; 178(1-3): 505-16. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.01.110.
- 15- Trojanowicz M. Analytical applications of carbon nanotubes: a review. *Trends Analyt Chem*. 2006; 25(5): 480-9. doi: 10.1016/j.trac.2005.11.008
- 16- Samadi MT, Shokoohi R, Araghchian M, Tarlani Azar M. Amoxicillin removal from aquatic solutions using multi-walled carbon nanotubes. *J Mazandaran Univ Med Sci*. 2014; 24(117): 103-15.
- 17- Ncibi MCh, Sillanpää M. Optimized removal of antibiotic drugs from aqueous solutions using single, double and multi-walled carbon nanotubes. *J Hazard Mater*. 2015; 298: 102-10. doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.05.025
- 18- Malakootian M, Ehrampoush M, Hossaini H, Pourshaban Mazandarani M. Acetaminophen Removal from Aqueous Solutions by TiO₂-X photo catalyst. *Tolooe Behdasht*. 2016; 14(6): 200-13. [Persian]

- 19- Naghizadeh A, Ghafouri M. Synthesis and Performance Evaluation of Chitosan Prepared from Persian Gulf Shrimp Shell in Removal of Reactive Blue 29 Dye from Aqueous Solution (Isotherm, Thermodynamic and Kinetic Study). *Iran J Chem Chem Eng.* 2017; 36(3): 25-36.
- 20- Zhang L, Song X, Liu X, Yang L, Pan F, Lv J. Studies on the removal of tetracycline by multi-walled carbon nanotubes. *Chem Eng J.* 2011; 178: 26-33. doi: 10.1016/j.cej.2011.09.127
- 21- Mashayekh-Salehi A, Moussavi G. Removal of acetaminophen from the contaminated water using adsorption onto carbon activated with NH₄Cl. *Desalin Water Treat.* 2016; 57(27): 12861-73.
- 22- Dehghani MH, Alimohammadi M, Mahvi AH, Rastkari N, Mostofi M, Gholami M. Performance of multiwall carbon nanotubes for removal of phenol from aqueous solution. *Iranian Journal of Health and Environment (IJHE).* 2014; 6(4): 491-502. [Persian]
- 23- Naghizadeh A, Derakhshani E, Javid A. Comparison between Single and Multi Wall Carbon Nanotubes in Removal of Arsenic from Aqueous Solution. *Journal of Health and Hygiene.* 2014; 5(1): 36-44. [Persian]
- 24- Zhu HY, Jiang R, Xiao L, Zeng GM. Preparation, characterization, adsorption kinetics and thermodynamics of novel magnetic chitosan enwrapping nanosized γ-Fe₂O₃ and multi-walled carbon nanotubes with enhanced adsorption properties for methyl orange. *Bioresour Technol.* 2010; 101(14): 5063-9. doi: 10.1016/j.biortech.2010.01.107
- 25- Nandi BK, Goswami A, Purkait MK. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. *J Hazard Mater.* 2009; 161(1): 387-95. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.03.110.
- 26- Zazouli MA, Yousefi Z, Taghavi M, Akbari-adergani B, Yazdani Cherati J. Removing Cadmium from Aqueous Environments using L-cysteine Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes. *J Mazandaran Univ Med Sci.* 2013; 23(98): 37-47. [Persian]