

Atenolol Absorption by Multi-wall Carbon Nanotubes from Aqueous Solutions

Bahare Dehdashti¹,
Mohammad Mehdi Amin²,
Hamidreza Pourzamani³,
Mohammad Hassan Ehrampoush⁴,
Mehdi Mokhtari⁵

¹ MSc Student in Environmental Health Engineering, Environmental Science and Technology Research Center, Faculty of Health, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran

² Professor, Department of Environmental Health Engineering, Environment Research Center, Research Institute for Primordial Prevention of Non-communicable diseases, School of Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran

³ Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Environment Research Center, Research Institute for Primordial Prevention of Non-communicable Diseases, School of Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran

⁴ Professor, Department of Environmental Health Engineering, Environmental Science and Technology Research Center, Faculty of Health, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran

⁵ Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Environmental Science and Technology Research Center, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran

(Received June 20, 2016 ; Accepted October 4, 2016)

Abstract

Background and purpose: Removal of emerging pollutants from water and wastewater is a great concern in environmental issues. In this study the Taguchi method as one of the major methods for experimental designs was used to assess the removal of atenolol from aqueous solution by multi-wall carbon nanotubes.

Materials and methods: In an experimental study in a batch system to investigate the factors affecting atenolol absorption (pH, contact time, absorbent dose, and initial concentration of atenolol) Taguchi design was used in four levels with L-16 matrix. The properties of the absorbent were determined using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM), and Transmission Electron Microscopy (TEM). The absorption isotherm models were analyzed by Design Expert 6.

Results: The optimum conditions for pH, contact time, MWCNT dose and initial concentration of atenolol to affect the absorption on multi-walled carbon nanotubes were 7, 20 minutes, (0.5 gr/l), and (10 mg/l), respectively. The removal efficiency and absorption capacity in optimum condition were 94.8% and 16.76 mg g⁻¹, respectively. The data was evaluated by absorption models such as Langmuir, Freundlich and Dubinin Radeshkevich. The equilibrium data was well fitted with Freundlich model (R²=0.93).

Conclusion: This study showed that multi-walled carbon nanotubes as an effective absorbent have a high potential to remove atenolol from water and wastewater.

Keywords: emerging pollutant, absorption process, atenolol, multi-walled carbon nanotubes

جذب آنتولول از محلول‌های آبی توسط نانولوله‌های کربنی چنددیواره

بهاره دهدشتی^۱
محمد مهدی امین^۲
حمیدرضا پورزمانی^۳
محمدحسن احرامپوش^۴
مهدی مختاری^۵

چکیده

سابقه و هدف: حذف آلاینده‌های نوظهور از آب و فاضلاب یکی از نگرانی‌های مهم محیط زیست است. در این مطالعه از روش تاگوچی به عنوان یکی از روش‌های مطرح طراحی آزمایش به منظور بررسی میزان حذف آنتولول از محلول‌های آبی توسط نانولوله‌های کربنی چند دیواره استفاده گردید.

مواد و روش‌ها: در این مطالعه تجربی، برای تعیین عوامل تأثیرگذار در جذب آنتولول از سیستم ناپیوسته و تحت شرایط محیطی مختلف از جمله تغییرات pH، زمان تماس، مقدار دوز نانولوله کربنی چنددیواره و غلظت اولیه آنتولول در محلول و اثرگذاری آن بر راندمان حذف آنتولول بر اساس طرح تاگوچی در چهار سطح با طرح ماتریکس L_{16} استفاده شده است. خصوصیات جاذب توسط دستگاه اسپکتروفتومتری تبدیل فوری مادون قرمز (FTIR)، تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مشخصه‌یابی شدند و در نهایت مدل‌های ایزوترمی جذب بررسی گردید و آنالیز و تفسیر داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار Design Expert 6 انجام شد.

یافته‌ها: نتایج به دست آمده از مطالعه نشان داد که مقادیر بهینه pH، زمان تماس، دوز جاذب و غلظت اولیه آنتولول برای جذب موثر آن بر روی نانولوله‌های کربنی چنددیواره به ترتیب برابر ۷، ۲۰ دقیقه، ۰/۵ گرم بر لیتر و ۱۰ میلی گرم بر لیتر شد. در این شرایط راندمان حذف، ۹۴/۸ درصد به دست آمد. ظرفیت جذب نیز در شرایط بهینه برابر ۱۶/۷۶ میلی گرم بر گرم گردید. هم‌چنین داده‌های به دست آمده با مدل‌های جذب مانند مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ و دوبینین رادشویچ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان دادند که داده‌ها با مدل فروندلیچ برازش بهتری را نشان داد ($R^2=0/93$).

استنتاج: این مطالعه نشان داد که نانولوله‌های کربنی چنددیواره به عنوان یک جاذب موثر از پتانسیل بالایی برای حذف آنتولول از آب و فاضلاب برخوردار می‌باشد.

واژه های کلیدی: آلاینده نوظهور، فرایند جذب، آنتولول، نانولوله کربنی چنددیواره

مقدمه

در سال‌های اخیر ترکیبات دارویی به دلیل تنوع، مصرف زیاد و پایداری در محیط زیست جزء مهم‌ترین آلاینده‌های آب مطرح شده‌اند (۱). آنتولول یک بتابلاکر

آنتاگونیستی می‌باشد که برای درمان آنژین صدری (درد قفسه سینه) و فشارخون بالا استفاده می‌شود. هم‌چنین برای کنترل فشارخون بالا، پیشگیری از درد

مؤلف مسئول: مهدی مختاری - گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد، Email: mokhtari@ssu.ac.ir

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم و فناوری های محیط زیست، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی یزد، ایران
 ۲. استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات محیط زیست، پژوهشکده پیشگیری اولیه از بیماری‌های غیرواگیر، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران
 ۳. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات محیط زیست، پژوهشکده پیشگیری اولیه از بیماری‌های غیرواگیر، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران
 ۴. استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم و فناوری های محیط زیست، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی یزد، ایران
 ۵. استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم و فناوری های محیط زیست، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی یزد، ایران
- تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۳/۳۱ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۵/۴/۶ تاریخ تصویب: ۱۳۹۵/۷/۱۳

قفسه سینه و کاهش شدت حملات قلبی و کنترل برخی از اشکال آریتمی قلب کاربرد دارد (۲). با توجه به استفاده گسترده از آنتولول و محدودیت در سوخت و ساز بدن انسان‌ها که باعث غیر متابولیزه بودن بخش عمده آن در هنگام دفع می‌شود، بتابلاکرها به‌طور گسترده‌ای در پساب فاضلاب و آب‌های سطحی حضور دارند. آنتولول یکی از داروهای پر تجویز و متداول گروه بتابلاکرها است که غلظت اولیه پیش‌بینی شده آن در آب‌های سطحی ۵۰۰ نانوگرم بر لیتر بوده که به مراتب بیش از حد انتظار آن یعنی ۱۰ نانوگرم بر لیتر می‌باشد (۳). حضور داروهای ضد فشارخون در محیط، منجر به اثرات سم‌شناسی بر موجودات زنده غیر هدف می‌شود؛ برای مثال با اثرگذاری بر غدد درون ریز می‌تواند سطح هورمون تستوسترون در موجودات مذکر را مختل کند. رشد سریع صنعت داروسازی، پیشرفت کشاورزی و حذف نکردن کافی بتابلاکرها در فرآیند تصفیه فاضلاب، فاکتورهایی است که باعث حضور این نوع آلاینده‌ها در محیط شده‌اند (۴). سیستم‌های تصفیه فاضلاب شهری به دلیل عدم تکنولوژی مناسب و کافی برای حذف این نوع آلاینده‌ها به مقدار قابل قبول موثر نمی‌باشند (۵). روش‌های سنتی تصفیه‌ی فاضلاب مانند لجن فعال برای حذف کامل مواد فعال دارویی و دیگر ترکیبات فاضلاب از این آب‌ها کافی نیست. در نتیجه روش‌های تصفیه‌ی مکمل مانند، اکسیداسیون پیشرفته (۶)، فیلتراسیون غشایی (۷)، اسمز معکوس (۸) و کربن فعال (۹، ۱۰) اغلب در رابطه با روش‌های سنتی برای تصفیه‌ی فاضلاب صنعتی استفاده شده است (۱۱). در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته علی‌رغم تجزیه بالا، مقدار معدنی‌سازی کم و سمیت پساب‌ها بدون تغییر باقی مانده یا افزایش یافته است (۱). هم‌چنین تجهیزات گران و مصرف انرژی بالا از معایب فرآیندهای غشایی محسوب می‌شود (۷). تخریب توسط نور به وسیله بسیاری از محققان به عنوان راهکاری برای جذب بتابلاکرها از محلول‌های آبی استفاده شده است (۱۲). تخریب با نور دارای معایب بسیاری مانند:

مصرف انرژی بالا، تولید محصولات ثانویه و مسیرهای واکنشی پیچیده است (۱۳، ۱۴). در مقایسه با روش‌های دیگر، جذب به عنوان یکی از مهم‌ترین تکنیک‌های امیدوارکننده برای حذف مواد دارویی از محلول‌های آبی به دلیل راحتی آن، مصرف انرژی کم‌تر و راندمان بالا می‌باشد. پیشرفت‌های جدیدی در توسعه‌ی فرآیندها و کاربرد مواد در مقیاس نانو برای تصفیه‌ی آب‌های سطحی، آب‌های زیرزمینی و فاضلاب صنعتی آلوده توسط یون‌های فلزی سمی، مواد پرتوزا، املاح آلی و معدنی، باکتری‌ها و ویروس‌ها انجام شده است (۱۵). جذب سطحی روش بسیار موثری برای حذف آلاینده‌ها از آب و فاضلاب حتی در غلظت‌های پایین (کم‌تر از یک میلی‌گرم در لیتر) می‌باشد. هم‌چنین در مقایسه با روش‌های دیگر ساده، ارزان و قابل اجرا است (۱۶).

نانولوله‌های کربنی (CNTs) ماکروملکول‌های منحصر به فرد تک بعدی هستند که دارای مقاومت گرمایی و ثبات شیمیایی بالایی می‌باشند (۱۷). روش جذب با استفاده از نانولوله‌های کربنی (CNT) به عنوان جاذب برای استفاده در تصفیه‌ی آب آشامیدنی و خروجی فاضلاب‌های آلوده شده به آلاینده‌های آلی به خصوص آلاینده‌های فنلی سمی در غلظت کم به‌طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته است (۱۸، ۱۹)، که می‌توانند به وسیله‌ی اتصال قوی که بین ملکول‌های آلی و (CNT) ایجاد می‌شود، به طور موثری حذف شوند. هم‌چنین گزارش شده است که نانولوله‌های کربنی رفتار جذب بسیار عالی برای حذف آلاینده‌های غیرقابل کنترل مانند دیوکسین‌ها، سیروفلاکسین‌ها، هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای، کلروبنزن، کلروفلن و آترازین از خود نشان داده‌اند (۲۰). ظرفیت جذب بالای نانولوله‌های کربنی در حذف آلاینده‌های آلی به علت ساختار منفذ مانند این نانولوله‌ها و وجود مقادیر زیادی از گروه‌های عملکردی سطحی در آن‌هاست. نانولوله‌های کربنی چنددیواره (MWCNT) دارای ساختار فولرین (توپ مانند) هستند که شامل لایه‌های

زیادی از اتم‌های کربن می‌باشند. سطح این نانولوله‌ها دارای تمایل زیادی برای واکنش دادن با سایر ملکول‌ها و اتم‌ها می‌باشند، بنابراین این جاذب‌ها قادرند چندین برابر کربن فعال آلاینده‌ها را جذب کنند (۲۱). نانولوله‌های کربنی به دلیل خلل و فرج زیاد و ساختار تو خالی، سطح ویژه‌ی زیاد، گروه‌های عاملی سطحی و آب‌گریزی (۲۲)، به عنوان یک گونه‌ی جاذب برای حذف آلوده‌کننده‌های آلی مانند ترکیبات آلی فرار از فاز گازی و یا حذف ۱ و ۲ دی کلروبنزن، THMS، زایلن، اسید فولیک و مواد آلی طبیعی از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفته‌اند (۲۳).

بر اساس فرمول شیمیایی گسترده آنتولول، مشخص می‌شود که این ماده به دلیل داشتن گروه عاملی هیدروکسیل و هم‌چنین بر اساس حلقه‌ی بنزنی موجود در ساختار شیمیایی، دارای قدرت جذب موثر بر روی جاذب می‌باشد (۲۴). در سال ۲۰۰۹ مطالعه‌ای تحت عنوان اثرگذاری محلول‌های شیمیایی و مواد آلی پلیمری طبیعی در حذف باقی مانده‌های دارویی توسط نانو فیلتراسیون در ایران انجام شد که به اهمیت حذف آلاینده‌های دارویی اشاره داشت (۲۵). پس از آن مطالعات دیگری مبنی بر حذف آلاینده‌های دارویی مختلف مانند ایوپروفن و آنتولول توسط مواد کربنی مختلف از جمله کربن فعال انجام گردید (۲۶، ۲۷، ۲۸). به دنبال آن با کاربرد علم نانو، از نانولوله‌های کربنی برای حذف آلاینده‌های آلی مانند تری کلرواتیلن و بیسفنول A (۲۹، ۳۰) و هم‌چنین برای حذف شبه فلز آرسنیک استفاده کردند (۳۰) و پس از آن از حالت اصلاح شده‌ی نانولوله‌های کربنی به منظور جذب BTEX از محلول‌های آبی استفاده گردید (۱۷).

انجام آزمایشات سعی و خطا در علم مهندسی بسیار هزینه بر و وقت گیر می‌باشد. مدل‌سازی، یک روش مهندسی اثبات شده است که برای درک بهتر سیستم قابل کاربرد است. جذب یک فرآیند پیچیده می‌باشد، بنابراین استفاده از مدل‌سازی در فرآیند جذب، موضوع مهمی به شمار آمده است. سیستم‌های هوشمند مختلفی

مانند شبکه عصبی مصنوعی (۳۱)، سیستم عصبی- فازی (۳۲)، جنگل تصادفی (۳۳)، ماشین برداری پشتیبانی (۳۴) و غیره به طور گسترده‌ای برای حل مجموعه‌ای از مشکلات در برنامه‌های مهندسی مانند جذب کاربرد دارد. برای مثال در مطالعه‌ای در سال ۲۰۱۶ برای بررسی فرآیند جذب تریامترن توسط نانولوله کربنی چنددیواره و تک دیواره از مدل‌های مختلفی مانند رگرسیون خطی چندگانه و سیستم شبکه عصبی مصنوعی استفاده گردید (۳۵).

روش آماری تاگوچی یک روش تحلیل آزمایش است که بر مبنای به حداقل رساندن تعداد آزمایشات به شناسایی اثر عوامل مجزا کمک کرده و بر اساس ترکیب‌های خاص، میزان تأثیرگذاری عوامل و سطوح بهینه مطالعات تجربی را تعیین می‌کند. هم‌چنین سرعت در انجام آزمایشات، اقتصادی بودن، کاهش تعداد نمونه‌ها و سادگی از مزایای این روش آماری می‌باشد (۳۶-۳۸).

در این مطالعه به بررسی حذف آلاینده دارویی آنتولول توسط نانولوله‌ی کربنی چنددیواره پرداخته شد. بر اساس بررسی‌های انجام شده و مطالعه‌ی تحقیقات گذشته در رابطه با حذف آنتولول توسط نانولوله‌های کربنی چنددیواره، تحقیقی در رابطه با به دست آوردن شرایط بهینه حذف آنتولول توسط نانولوله‌های کربنی چند دیواره بر اساس طراحی آزمایش تاگوچی انجام نشده است. به این منظور این تحقیق با هدف مطالعه‌ی تأثیر کاربرد نانولوله‌های کربنی چنددیواره بر راندمان جذب آنتولول به صورت سیستم ناپوسته و در مقیاس آزمایشگاهی انجام گردید و اثر تغییرات عوامل مختلف بر مقدار جذب بررسی شد و فرآیند جذب توسط مدل‌های ایزوترم مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

مواد

در مطالعه تجربی حاضر، آنتولول مورد نیاز برای ساخت محلول‌های آبی از شرکت سیگما آلدریج با خلوص $\geq 98\%$ درصد با فرمول $C_{14}H_{22}N_2O_3$ تهیه گردید.

به‌منظور جذب آتلول، از نانولوله‌های کربنی چنددیواره که از شرکت Cheap tubes آمریکا تهیه گردید، استفاده شد. که خصوصیات آن در جدول شماره ۱ ارائه شده است.

جدول شماره ۱: خصوصیات نانولوله کربنی چنددیواره

خصوصیات	مقدار	واحد
قطر	< ۸	نانومتر
طول	۳۰	میکرومتر
خلوص	> ۹۵	درصدوزنی
هدایت الکتریکی	۱۰ ^۲	میکروزیمنس بر سانتی متر
مساحت سطحی ویژه	> ۵۰۰	متر مربع بر گرم
خاکستر	< ۱/۵	درصد وزنی

هیدروکلریک اسید $\leq 37\%$ درصد و سدیم هیدروکسید $\leq 98\%$ درصد برای اندازه‌گیری pH از شرکت مرک آلمان تهیه گردید و کلیه محلول‌ها در این آزمایش با آب دیونیزه تهیه شد.

تعیین خصوصیات نانو

به منظور تعیین گروه‌های عاملی و تشکیل پیوندهای شیمیایی از دستگاه طیف سنج مادون قرمز (Bruker, Model Tensor27) در رنج $4000-400\text{ cm}^{-1}$ استفاده شد. هم چنین جهت بررسی شکل سطحی و ریخت‌شناسی نانو ذرات و اندازه‌ی آن از تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی و میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده گردید.

آزمایش‌های ناپوسته‌ی جذب آتلول توسط نانولوله‌های کربنی چند دیواره

نمونه مورد نیاز در آزمایشگاه با استفاده از آتلول خالص و آب دیونیزه به صورت سنتتیک تهیه گردید. برای ساخت محلول آبی، معادل ۱۰۰ میلی گرم آتلول خالص به دقت وزن شد و توسط آب دیونیزه رقیق‌سازی صورت گرفت. این ماده قابلیت انحلال در آب در شرایط ۲۵ درجه سلسیوس را دارا می‌باشد. محلول استوک (۱۰۰۰ میکرو گرم بر میلی لیتر) همگن در داخل بالن ژوژه کاملاً آب بند شده، نگهداری

گردید. آزمایش‌های جذب آتلول توسط نانولوله‌های کربنی چنددیواره در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت ناپوسته انجام گردید. آزمایش‌ها در ظروف ۱۰۰ میلی لیتری حاوی ۳۰ میلی لیتر از نمونه و در دمای اتاق انجام شد. پارامترهای مورد بررسی در این پژوهش بر اساس مطالعات صورت گرفته و کارهای مشابه شامل مقدار اولیه آتلول (۱۰، ۳۰، ۷۰ و ۹۰ میلی گرم در لیتر)، دوز جذب (۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ گرم در لیتر)، زمان تماس (۵، ۲۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه) و pH (۱۱، ۷، ۴، ۲) تعیین گردید. نمونه‌ها بر روی همزن (orbital shaker, Model OS 625) و با شدت ۲۵۰ rpm به هم زده شدند. پس از عبور از فیلتر (CA۰/۲۲) و جداسازی ذرات نانولوله، تمامی نمونه‌ها به مدت ۱۵ دقیقه با سرعت ۵۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شده (Centurion Scientific Ltd) و در کنار آن نمونه شاهد برای کنترل حذف آلاینده توسط سانتریفیوژ تعیین گردید. برای تعیین مقدار غلظت نهایی آتلول از دستگاه Hach, USA (Dr5000) استفاده شد که در طول موج ۲۷۴ نانومتر تنظیم گردید. این طول موج به صورت عملی و با اسکن از نمونه دارو مشخص گردید. داده‌های حاصل از ترسیم منحنی کالیبراسیون آتلول در محدوده غلظت ۱۰-۱۰۰ mg/l نشان دهنده خطی بودن روش اندازه‌گیری بود و مقدار ضریب همبستگی آن $(R^2) = 0.999$ به دست آمد. آزمایش‌ها به منظور دقت بیش‌تر، ۲ بار تکرار گردید. pH محلول قبل از تماس با نانولوله‌های کربنی توسط محلول ۰/۱ مولار HCL و ۰/۱ مولار NaOH توسط pH متر (CyberscanpH1500, Thermo Fisher Scientific) تنظیم شد. هم‌چنین برای تعیین pH_{zpc} از ۱۰ ارلن ۱۰۰ میلی لیتری استفاده شد که به هر کدام ۵۰ میلی لیتر از محلول ۰/۱ مول بر لیتر کلرور سدیم اضافه گردید. سپس pH محلول‌ها به ترتیب از ۲ تا ۱۲ به وسیله محلول‌های ۰/۱ مولار اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم تنظیم شد. به تمامی محلول‌ها به مقدار یکسان از جاذب نانولوله کربنی چنددیواره (۲۰

میلی گرم) اضافه شد و محلول‌ها به مدت ۴۸ ساعت بر روی شیکر با سرعت ۱۰۰ دور بر دقیقه در دمای آزمایشگاه قرار گرفتند. سپس برای جداسازی ذرات نانولوله از صافی واتمن ۴۲ استفاده گردید. پس از آن pH تمامی محلول‌ها مجدداً اندازه‌گیری شدند. به منظور تعیین pH_{zpc} نانولوله‌های کربنی، pH اولیه محلول‌ها در برابر pH نهایی آن‌ها رسم گردید (۱۸).

طراحی آزمایش و آنالیز داده‌ها

در مطالعه حاضر به منظور بهینه‌سازی فرآیند جذب آنتولول توسط نانولوله‌های کربنی چنددیواره، ۴ پارامتر موثر در فرآیند جذب آنتولول شامل غلظت اولیه، دوز جاذب، pH و زمان تماس به عنوان آرایه انتخاب شدند. هر کدام از این آرایه‌ها دارای ۴ سطح می‌باشد که سطوح انتخاب هر یک از آن‌ها برای ارائه به روش تاگوچی و با استفاده از نرم‌افزار طراحی آزمایش (DOE 6) (Design Expert 6 Stat-Ease, Inc., USA) (۳۹-۴۲) در جدول شماره ۲ نشان داده شده است.

جدول شماره ۲: فاکتورها و سطح آن‌ها

فاکتورها	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳	سطح ۴
غلظت اولیه آنتولول (mg/l)	۱۰	۳۰	۷۰	۹۰
غلظت نانولوله کربنی چنددیواره (mg/l)	۵۰۰	۱۰۰۰	۱۵۰۰	۲۰۰۰
pH	۲	۴	۷	۱۱
زمان تماس (min)	۵	۲۰	۶۰	۹۰

روش پیشنهادی طراحی آزمایش به روش تاگوچی "L۱۶" می‌باشد که در آن ۱۶ آزمایش به روش تاگوچی با ۲ بار تکرار در مجموع ۳۲ آزمایش انجام شد که در جدول شماره ۳ به همراه نتایج آزمایشات به آن اشاره شده است و در نهایت نتایج آزمایش‌ها توسط نرم‌افزار DOE بررسی و شرایط بهینه حذف تعیین گردید.

مدل ایزوترم جذب آنتولول توسط نانولوله‌های کربنی چنددیواره به منظور بررسی ایزوترم جذب آنتولول، مقدار ۰/۵ گرم جاذب به ۳۰ میلی‌لیتر محلول آنتولول با

غلظت‌های ۱۰، ۳۰، ۵۰، ۷۰ و ۹۰ میلی‌گرم در لیتر اضافه شد و pH محلول‌ها بر روی مقدار بهینه عدد ۷ و بر روی مدت زمان بهینه ۲۰ دقیقه بر روی همزن (orbital shaker, Model OS 625) قرار گرفت. شدت دور همزن ۲۵۰ دور در دقیقه تنظیم گردید، پس از آن از فیلتر (CA۰/۲۲) عبور داده شد. پس از جداسازی ذرات بر روی سانتریفیوژ ۵۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه قرار گرفت. بعد از آن غلظت ثانویه دارو توسط دستگاه Hach, USA (Dr5000) قرائت شد. سپس توسط معادلات ایزوترم غیر خطی لانگمویر و فروندلیچ و دوبینین رادشکوویچ برازش داده شدند.

مطابق با جدول شماره ۴ در مدل لانگمویر، q_m حداکثر ظرفیت جذب تعادلی برای تکمیل یک لایه (mg/g) و b ثابت وابسته به انرژی جذب می‌باشد که آنتالپی فرآیند جذب را تفسیر می‌کند و برای توصیف انرژی پیوندی جذب سطحی می‌باشد. در مدل فروندلیچ، k و n ضرایبی هستند که به ترتیب شدت جذب جاذب و ظرفیت جذب نسبت داده می‌شود. هم‌چنین در مدل دوبینین رادشکوویچ نیز E نشان‌دهنده متوسط انرژی جذب به ازای مقدار آنتولول جذب شده بر حسب کیلوژول بر مول می‌باشد، B بیانگر ثابت جذب سطحی دوبینین رادشکوویچ است و q_m ظرفیت جذب ماده جاذب بر واحد جرم است (۴۳). میزان انطباق داده‌های به دست آمده و برآورد شده توسط مدل‌ها با استفاده از ضریب تبیین (R^2) ارزیابی شد (۴۴).

یافته‌ها

آنالیز طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) نانولوله کربنی چنددیواره

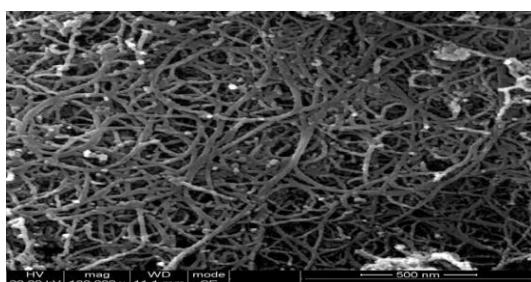
نتایج FTIR نانولوله‌های کربنی در گستره 4000 تا 400 cm^{-1} در تصویر شماره ۱ مشخص شده است.

جدول شماره ۳: مراحل انجام واکنش بر اساس طراحی (L₁₆) مطابق با مدل آماری تاگوچی

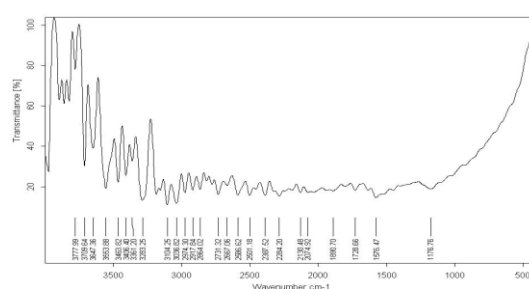
مراحل آزمایش	غلظت اولیه آتلولول (mg/l)	دوز جاذب (mg/l)	زمان تماس (min)	pH	غلظت ثانویه آتلولول (mg/l)	راندمان حذف آتلولول (درصد)	ظرفیت جذب (qe) mg/g
۱	۷۰	۱۰۰۰	۹۰	۲	۳۳/۸۵±۰/۲	۵۱/۶۲	۳۶/۱۴
۲	۱۰	۱۵۰۰	۶۰	۱۱	۷/۳۶±۲/۴	۲۶/۳۱	۱/۷۵
۳	۹۰	۵۰۰	۹۰	۱۱	۳۹/۸۲±۲/۴	۵۵/۷۵	۱۰۰/۳۵
۴	۹۰	۱۵۰۰	۲۰	۲	۳۹/۷۳±۲/۳	۵۵/۸۴	۳۳/۵۰
۵	۷۰	۱۵۰۰	۵	۴	۲۶/۲۲±۰/۳	۶۲/۵۳	۲۹/۱۸
۶	۱۰	۵۰۰	۵	۲	۰/۹۵±۰	۹۰/۴۹	۱۸/۱
۷	۳۰	۲۰۰۰	۶۰	۲	۷/۸۹±۲/۲	۷۳/۶۸	۱۱/۰۵
۸	۳۰	۱۵۰۰	۹۰	۷	۵/۵۲±۳/۵	۸۱/۵۷	۱۶/۳۱
۹	۳۰	۵۰۰	۲۰	۴	۱۶/۴۹±۰/۲	۴۵/۰۲	۲۷/۰۱
۱۰	۹۰	۱۰۰۰	۶۰	۴	۲۷/۹۸±۳/۳	۶۸/۹۰	۶۲/۰۱
۱۱	۱۰	۲۰۰۰	۹۰	۴	۵/۷۰±۴/۸	۴۲/۹۸	۲/۱۴
۱۲	۳۰	۱۰۰۰	۵	۱۱	۱۴/۲۱±۱/۹	۵۲/۶۳	۱۵/۷۸
۱۳	۷۰	۲۰۰۰	۲۰	۱۱	۱۶/۵۷±۰/۶	۷۶/۳۱	۲۶/۷۱
۱۴	۹۰	۲۰۰۰	۵	۷	۱۹/۸۲±۷/۹	۷۷/۹۷	۳۵/۰۸
۱۵	۷۰	۵۰۰	۶۰	۷	۳۴/۲۱±۰/۲	۵۱/۱۲	۷۱/۵۷
۱۶	۱۰	۱۰۰۰	۲۰	۷	۶/۷۵±۰/۱	۳۲/۴۵	۳/۲۴

جدول شماره ۴: پارامترهای ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و دویینین رادشکویج جذب آتلولول توسط نانولوله ی کربنی چنددیواره (دوز جاذب ۰/۵ گرم بر لیتر، pH برابر ۷ و زمان تماس ۲۰ دقیقه)

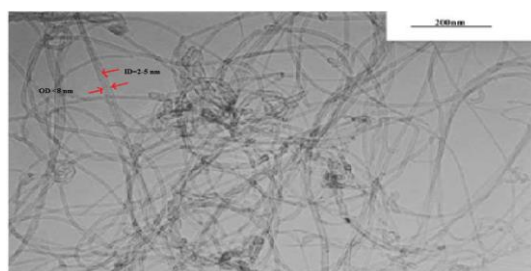
لانگمویر				فروندلیچ			دویینین رادشکویج			
q _m	b	R ²		n	k	R ²	q _m (mg/g)	B	E(kj/mol)	R ²
۱۱/۶۴۱۴۴	۰/۰۲۰۳۷۴	۰/۶۶۴		۲/۴۳۹	۱۲/۹۳۸۹۸	۰/۹۳۴	۴۶/۳۱۶	۷×۱۰ ^{-۷}	۰/۹	۰/۷۶



تصویر شماره ۲: تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی نانولوله کربنی چنددیواره کم تر از ۸ نانومتر



تصویر شماره ۱: آنالیز طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) نانولوله کربنی چنددیواره



تصویر شماره ۳: تصویر TEM نانولوله های کربنی اصلاح نشده

تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) نانولوله کربنی چنددیواره

جهت بررسی تصویر سطحی و مورفولوژی کلی نانوذرات، تعیین درجه خلوص نمونه ها از تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی استفاده گردید. تصویر شماره ۲، نانولوله کربنی چنددیواره مورد استفاده در این تحقیق را توسط دستگاه SEM نشان داد.

تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

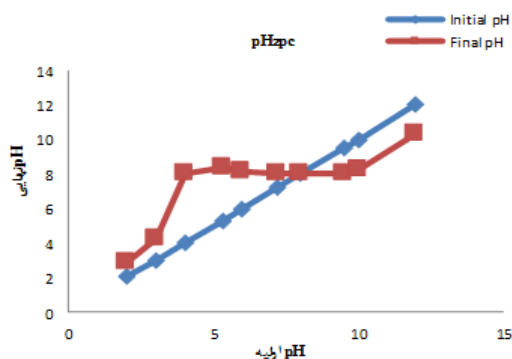
در تصویر شماره ۳، قطر داخلی و قطر خارجی نانولوله های کربنی چنددیواره، حاصل از آزمون میکروسکوپ الکترونی عبوری نشان داده شده است.

مراحل انجام واکنش بر اساس طراحی آزمایشات مطابق با مدل آماری تاگوچی

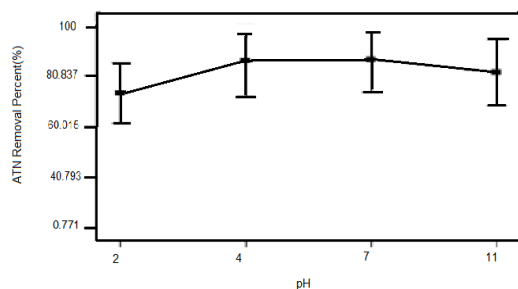
پس از طراحی آزمایش ها به روش تاگوچی برای ۴ پارامتر، ۱۶ مرحله آزمایش توسط مدل (L₁₆)

مطابق جدول شماره ۳ انجام گردید که نتیجه آن بیان شده است.

pH از ۴ تا ۷ و به صورت مناسب تر pH برابر ۷ به عنوان pH بهینه انتخاب گردید.



نمودار شماره ۱: تعیین pH_{zpc}



نمودار شماره ۲: نمودار بررسی اثر pH بر راندمان حذف آنتولول

تعیین تأثیر مقدار جاذب بر میزان جذب آنتولول با استفاده از نانولوله های کربنی چنددیواره

نمودار شماره ۳، بازده جذب آنتولول را با تغییر در میزان دوز جاذب نشان داد. با افزایش میزان جاذب از ۰/۵ تا ۱ گرم بر لیتر، میزان راندمان به مقدار زیادی کاهش یافت. سپس از دوز جاذب ۱ تا ۱/۵ گرم بر لیتر، میزان راندمان افزایش یافت و در نهایت تا دوز جاذب ۲

میزان اثرات فاکتورها و برهمکنش بین آن ها در حذف

آنتولول توسط MWCNT

پس از انجام آزمایش ها بر اساس نرم افزار طراحی آزمایش که در جدول شماره ۲ به آن اشاره شد، داده هایی مطابق جدول شماره ۵ به دست آمد که بر طبق آن درصد تأثیر گذاری و اهمیت هر پارامتر در این آزمایش تجزیه و تحلیل گردید.

تعیین pH_{zpc}

در این مطالعه طبق نمودار شماره ۱، میزان pH_{zpc} برابر ۷/۵ الی ۸ به دست آمد. این pH از محل تلاقی دو نمودار حاصل گردیده است.

تأثیر pH محلول بر جذب آنتولول به نانولوله های کربنی چنددیواره

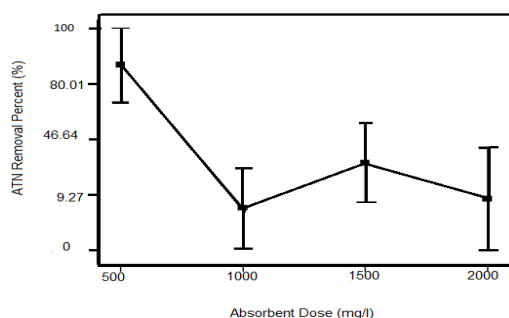
در نمودار شماره ۲، نتایج تأثیر pH محلول نشان داده شده است. همان طور که ملاحظه می شود، حداقل بازده جذب در pH برابر ۲ اتفاق افتاده است.

با افزایش pH، بازده حذف آنتولول افزایش یافت، به طوری که در pH مساوی ۴، بازده جذب از روند افزایشی پیروی کرد. از pH ۴ تا ۷ بازده جذب ثابت بوده و تغییری نداشته است. به طوری که در pH مساوی ۷ نیز راندمان حذف حالت حداکثر را نشان داده است. سپس با افزایش pH تا ۱۱، بازده جذب کاهش یافت. بنابراین

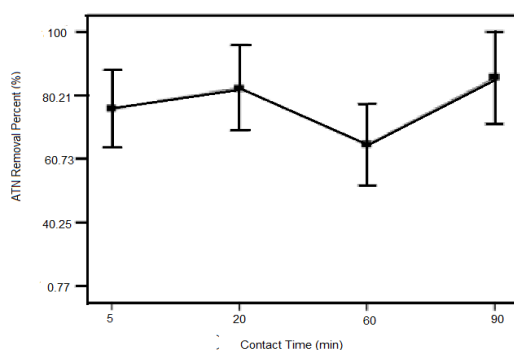
جدول شماره ۵: میزان اثرات فاکتورها و برهمکنش بین آن ها در حذف آنتولول توسط MWCNT

عامل	درجه آزادی	مجموع مربعات	میانگین مربعات	مجموع میانگین مربعات	سطح معنی داری	سهم مشارکتی (درصد)
A: دوز نانولوله کربنی (mg/l)	۳	۱۱۸۹/۸۳	۳۹۶/۶۱	۱/۹۲	۰/۱۶۷۴	۸/۵۵
B: غلظت اولیه آنتولول (mg/l)	۳	۱۱۱۷/۷۰	۳۷۲/۵۷	۱/۸۰	۰/۱۸۷۵	۸/۰۴
C: زمان تماس (دقیقه)	۳	۱۹۱۴/۱۹	۶۳۸/۰۶	۳/۰۹	۰/۰۵۷۱	۱۳/۷۶
D: pH	۳	۱۳۳۵/۴۳	۴۴۵/۱۴	۲/۱۵	۰/۱۳۳۶	۹/۶۰
برهمکنش AB	۳	۵۰۴۳/۰۸	۱۶۸۱/۰۳	۸/۱۳	۰/۰۰۱۶	۳۶/۲۶
Lack of Fit	۰	۰	۰	۰	۰	۰
Pure Error	۱۶	۳۳۰۸/۹۵	۲۰۶/۸	۲۰۶/۸	۰	۰
Residuals	۱۶	۳۳۰۸/۹۵	۲۰۶/۸	۲۰۶/۸	۰	۲۳/۷۹

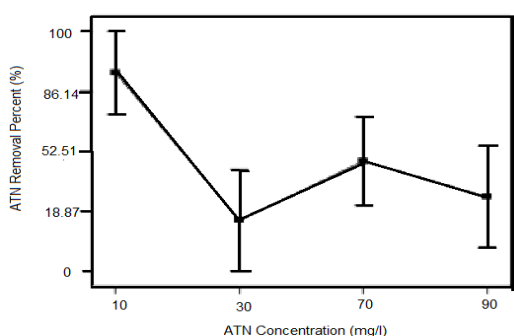
ایزوترم‌ها در توصیف رفتارهای جزئی جذب شونده و جاذب و هم‌چنین ارائه مهم‌ترین طرح از نوع جذب می‌باشد (۴۵). نتایج بررسی ایزوترم‌های جذب آنتولول توسط نانولوله‌های کربنی چنددیواره در جدول شماره ۴ ذکر گردیده است.



نمودار شماره ۳: نمودار بررسی اثر دوز جاذب بر راندمان حذف آنتولول



نمودار شماره ۴: نمودار بررسی اثر زمان تماس بر راندمان حذف آنتولول



نمودار شماره ۵: نمودار بررسی اثر غلظت اولیه آنتولول بر راندمان حذف آنتولول

بحث

در این مطالعه از نانولوله کربنی چنددیواره جهت حذف آنتولول استفاده گردید. آزمایش FTIR برای بررسی

گرم بر لیتر مجدداً کاهش یافت. بنابراین جرم ۰/۵ گرم بر لیتر به عنوان جرم بهینه جاذب برای جذب آنتولول انتخاب گردید.

تأثیر زمان تماس بر جذب آنتولول با نانولوله‌های کربنی چنددیواره

نمودار شماره ۴، راندمان جذب آنتولول را با تغییر در زمان تماس نشان داد. نتایج نشان دادند که با افزایش زمان تماس، راندمان جذب افزایش یافت. پس از ۵ دقیقه تماس، بخش عمده آنتولول حذف گردید. سپس با افزایش زمان تماس از ۵ دقیقه تا ۲۰ دقیقه راندمان حذف آنتولول از یک روند افزایشی پیروی کرد. سرعت حذف از دقیقه ۲۰ تا دقیقه ۶۰ نسبتاً کند بود و مجدداً نمودار یک روند افزایشی را از دقیقه ۶۰ تا دقیقه ۹۰ نشان داد.

تأثیر غلظت اولیه آنتولول بر جذب آن توسط نانولوله‌های کربنی چنددیواره

نمودار شماره ۵، بیانگر تأثیر غلظت اولیه آنتولول بر راندمان حذف می‌باشد که بر اساس آن با افزایش غلظت اولیه، بازده جذب کاهش پیدا کرده است. به‌طوری‌که در غلظت‌های پایین، ماکزیمم راندمان مشاهده گردید، حال آن‌که با افزایش غلظت اولیه آنتولول از ۱۰ تا ۳۰ میلی گرم بر لیتر، راندمان حذف کاهش یافته و پس از آن با افزایش غلظت اولیه به ۷۰ میلی گرم بر لیتر و پس از آن به ۹۰ میلی گرم بر لیتر، ابتدا یک افزایش کوچک در راندمان و مجدداً کاهش راندمان مشاهده شده است. افزایش در غلظت ۷۰ میلی گرم بر لیتر نیز ناچیز بوده و بر طبق نمودار، راندمان حذف بر اساس افزایش غلظت اولیه آنتولول در این آزمایش از یک روند کاهشی پیروی کرده است.

مدل‌های ایزوترم جذب آنتولول توسط نانولوله کربنی چنددیواره

ایزوترم‌های جذب جزء ملکول‌های جاذب در شرایط تعادلی بین فاز مایع و جامد را نشان می‌دهد. اساس

پیوندهای شیمیایی و نوع گروه‌های عاملی متصل به سطح نانولوله‌های کربنی استفاده شد (۲۰). نانولوله‌های کربنی بسته به فرآیند ساخت و مراحل خالص سازی دارای گروه‌های عاملی مختلفی مانند هیدروکسیل، کربوکسیل و کربونیل می‌باشند (۲۳). طیف‌های مادون قرمز وجود باندهای جذبی فعالی را بر طبق شکل شماره ۱ نشان داد. بر طبق مطالعه‌ی Xu و همکارانش برای اکسید کردن نانولوله‌های کربنی چنددیواره توسط نیتریک اسید و سولفوریک اسید (۴۶) و هم چنین بر طبق مطالعه پورزمانی و همکارانش برای اصلاح نانولوله‌های کربنی چنددیواره توسط هیپوکلریت سدیم (۳۹) مشخص شد که در حالت خام در نانولوله‌های کربنی چنددیواره در محدوده $1000-2000\text{ cm}^{-1}$ ، گروه‌های عاملی کربوکسیلیک و در محدوده‌ی $1500-2500\text{ cm}^{-1}$ ، گروه‌های عاملی کربونیل و در محدوده $3500-3500\text{ cm}^{-1}$ برای مثال محدوده 3553 cm^{-1} و 3463 cm^{-1} و 3406 cm^{-1} گروه‌های عاملی هیدروکسیل بیش تر ایجاد شده‌اند. که در این مطالعه نیز در این محدوده گروه‌های عاملی هیدروکسیل به تعداد زیادی وجود داشته و نسبت به گروه‌های عاملی دیگر نقش موثرتری را بر عهده داشته‌اند. گروه‌های عاملی توانسته‌اند وضعیت سطوح نانولوله‌ی کربنی و قابلیت‌های آن را تغییر دهند. در مواردی باعث آب دوست تر شدن ملکول نانولوله کربنی شده و آن را برای جذب وزن‌های ملکولی نسبتاً پایین و ترکیبات قطبی مناسب تر کرده‌اند و گاهی ممکن است گروه‌های عاملی باعث افزایش مقاومت در برابر نفوذ و کاهش دسترسی و پیوستگی سطح نانولوله‌ی کربنی برای مواد شیمیایی آلی باشد (۲۳). تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی نیز نشان داد که نمونه دارای ساختار منظم و توزیع یکنواخت است. از نکات قابل توجه که در تصویر SEM و بر طبق جدول شماره ۱ به وضوح قابل رؤیت است، خلوص قابل توجه و همگنی مناسب در نمونه نانولوله کربنی چنددیواره مورد مطالعه است. بر اساس تصویر ارائه شده، می‌توان سطح مخصوص

نمونه نانولوله کربنی را مشاهده کرد. تصویر شماره ۳، تصویر TEM نانولوله‌های کربنی اصلاح نشده را نشان داده است که در آن اندازه ذرات توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری مشخص شده است، قطر داخلی این نانولوله‌ها (ID=Inner Diameter) برابر دو الی پنج نانومتر و قطر خارجی آن (OD=Outer Diameter) کم‌تر از هشت نانومتر می‌باشد. طول آن نیز بیش تر از ۱۰ میکرومتر تعیین شده است (۴۷).

جذب آنتولول با استفاده از نانولوله‌های کربنی چنددیواره نشان داد که فرآیند تحت تاثیر pH قرار داشته است. یکی از مهم ترین عوامل موثر بر فرآیند جذب، pH محیط مایع است. زیرا نشان دهنده حالت دارو و شارژ سطح جاذب می‌باشد که این وضعیت بر واکنش بین جاذب و ماده جذب شونده تأثیر خواهد گذاشت. به طوری که بیش ترین میزان حذف آنتولول در pH ۴ تا ۷ اتفاق افتاد. با توجه به pH نقطه صفر نانولوله‌های کربنی چنددیواره (pH_{pzc}) که در این مطالعه برابر ۸ است، پس نانولوله کربنی در اعداد پایین تر از این pH دارای بار مثبت و اعداد بالاتر دارای بار منفی بوده‌اند. میزان pH_{pzc} برای نانولوله کربنی چنددیواره بر طبق مطالعه Lu و همکارانش نیز عدد ۷ به دست آمد (۱۷). در اعداد بالاتر از ۸ سطح نانولوله‌های کربنی با ملکول‌های آنتولول از طریق دافعه‌ی الکترونی از نوع بار منفی باعث کاهش کارایی جذب شده است. یعنی در pH های کمی بالاتر در حالت خام نانولوله‌های کربنی چنددیواره به دلیل افزایش بار سطحی منفی جاذب و ایجاد دافعه‌ی الکترواستاتیکی بین جاذب و جذب شونده میزان حذف آنتولول کاهش یافته است. هم چنین pH های بالاتر به علت رقابت یون OH⁻ با آنتولول برای سایت‌های فعال شده، منجر به کاهش حذف آنتولول شده است. در pH اسیدی، گروه‌های عاملی کربوکسیل و هیدروکسیل موجود بر روی سطح نانولوله‌های کربنی پروتونه شده و سطح جاذب دارای بار مثبت شده است که این امر موجب افزایش میزان

جذب از طریق بر همکنش الکترواستاتیک بین جاذب و جذب شونده گردیده است (۴۸). سبحان اردکانی و همکارانش در بررسی کارایی نانولوله کربنی چنددیواره در حذف رنگ ژانوس گرین، pH بهینه را در فرآیند حذف، ۷ در نظر گرفتند (۴۸). دهقانی و همکارانش اثر pH را بر درصد حذف فنل توسط نانولوله‌های کربنی چنددیواره بررسی کردند، آن‌ها جذب مقدار ثابت فنول را در محدوده pH ۳-۹ و کاهش آن را در مقادیر بالاتر مشاهده کردند (۴۹). در مطالعه‌ای که توسط پورزمانی و همکارانش بر روی حذف بنزن توسط نانولوله‌های کربنی چنددیواره اصلاح شده با ازن صورت گرفت، pH مناسب برای انجام واکنش ۵ در نظر گرفته شد (۳۹). در مطالعه‌ای که توسط Veličković و همکارانش برای حذف فلزات سنگین توسط نانولوله‌های کربنی چنددیواره اصلاح شده انجام شد، به ترتیب مقدار pH بهینه برای سرب برابر ۶ و برای آرسنیک برابر ۴ و برای کادمیوم برابر ۸ به دست آمد (۵۰). در مطالعه دیگر که توسط Ismael و همکارانش برای حذف آنتولول و پاراستامول توسط دانه‌های گیلان عراقی از محلول‌های آبی انجام شد، pH بهینه برابر ۴ در نظر گرفته شد، زیرا در حالت اسیدی بودن pH، فعالیت گروه‌های اصلی قرار گرفته بر روی ملکول آنتولول می‌تواند دافعه‌ی نیروهای بین ملکول‌های جذب شونده و سطح را کاهش دهد (۵۱). در مطالعه موسوی و همکارانش، بیش‌ترین کارایی حذف آموکسی‌سیلین توسط کربن فعال تجاری و کربن فعال اصلاح شده با هیدروکسید آمونیوم در pH ۶ گزارش شد (۵۲).

Zhang و همکارانش نیز دریافتند که حذف تتراسایکلین توسط نانولوله کربنی چنددیواره در محدوده pH ۴/۵-۷، کارایی بالا و در مقادیر کوچک‌تر از ۴/۵ و بزرگ‌تر از ۷ کاهش می‌یابد (۵۳). در نتیجه مقدار بهینه جذب در محدوده pH_{pzc} بوده و در محدوده ۴-۷، افزایش جذب برای آنتولول قابل مشاهده است. بنابراین می‌توان این گونه نتیجه‌گیری کرد که pH بهینه برای حذف آنتولول اغلب به بار سطحی جاذب و یا pH

نقطه‌ی صفر بستگی دارد که در این مطالعه بیش‌ترین میزان حذف آنتولول در pH برابر ۷ مشاهده گردید. میزان اثرات فاکتورها و برهمکنش بین آن‌ها در جدول شماره ۵ نشان داد که هر چهار فاکتور غلظت اولیه، دوز جاذب، زمان تماس و pH در حذف آنتولول موثر هستند، ولی زمان تماس و برهمکنش بین آن‌ها به دلیل آن که سطح معنی‌داری کوچک‌تر از ۰/۰۵ است، نسبت به بقیه حالت‌ها موثرتر بوده است. ولی برای غلظت اولیه آنتولول و pH و دوز نانولوله‌های کربنی، سطح معنی‌داری بزرگ‌تر از ۰/۰۵ بیان شده است. در بین این فاکتورها بیش‌ترین تأثیر را برهمکنش بین آن‌ها با سهم ۳۶/۲۶ درصد و کم‌ترین تأثیر را غلظت اولیه آنتولول با سهم ۸/۰۴ درصد ایفا کرده است. شدت اثر هر کدام از فاکتورها در حذف آنتولول توسط نانولوله‌های کربنی به ترتیب زیر گزارش شده است:

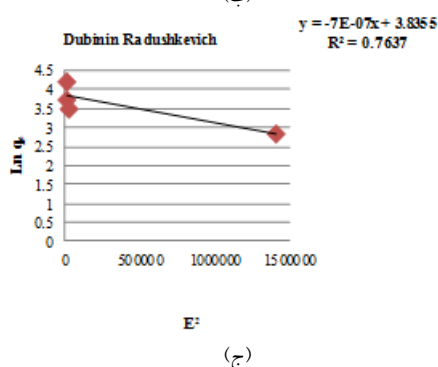
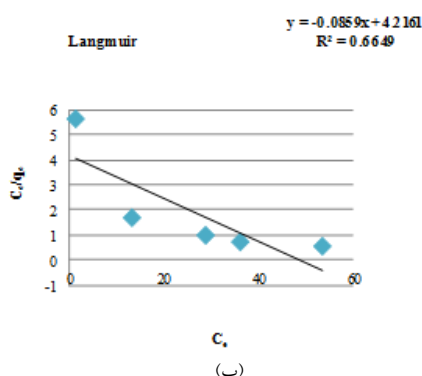
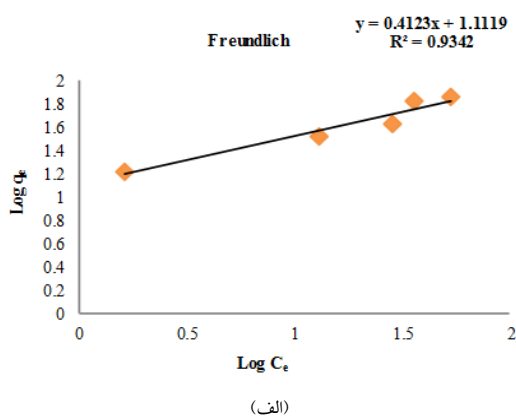
برهمکنش بین غلظت اولیه آنتولول و دوز نانولوله‌های کربنی < زمان تماس < pH < دوز جاذب < غلظت اولیه آنتولول

با افزایش غلظت اولیه آنتولول، کارایی حذف نانولوله کربنی کاهش یافت؛ این امر به این دلیل است که جاذب‌ها دارای سایت‌های جذب محدودی هستند که با افزایش غلظت اولیه آلاینده، این سایت‌ها سریع‌تر اشباع شده و کارایی و راندمان حذف کاهش یافته است. هم‌چنین دلیل دیگر برای این امر را می‌توان به جذب انتخابی جاذب به یک نوع آلاینده نسبت داد. به همین دلیل در این گونه موارد بر روی جاذب، سایت‌های مشخصی برای جذب آلاینده مشخص وجود دارد که فقط همین محل‌های اختصاصی در فرآیند جذب دخالت داشته و سایر فرآیندهای دخیل در جذب از قبیل نفوذ بین ذره‌ای یا نفوذ توده‌ای موثر واقع نشده‌اند. پس در یک غلظت مشخصی از جاذب، محل‌های جذب ثابتی وجود دارد که با افزایش میزان آلاینده و به دلیل ثابت بودن محل‌های جذب اختصاصی، میزان جذب کاهش

یافته است. Ismael و همکارانش در مطالعه‌ای به بررسی حذف آنتولول در مقایسه با پاراستامول توسط دانه‌ی گیلاس عراقی به این نتیجه دست یافتند که مقدار بهینه‌ی آنتولول در فرآیند جذب ۰/۵ گرم است که افزایش این مقدار باعث کاهش کارایی جذب شده است که با این مطالعه مطابقت داشته، هم چنین دریافتند که جذب آنتولول بر روی دانه‌ی گیلاس عراقی نسبت به پاراستامول از کارایی بیش‌تری برخوردار بوده است، چرا که در موقعیت‌های جذب مشابه، وزن ملکولی بالای آنتولول باعث کاهش قطبیت و یونیزه شدن آن در محلول شده و در نتیجه ملکول آنتولول به صورت عمودی بر روی سطح جذب، جذب شده و سایت‌های کوچک و انتخابی جذب را اشغال کرده است (۵۱). با افزایش زمان تماس، راندمان حذف افزایش یافت، به‌طوری‌که سرعت حذف آنتولول تا ۲۰ دقیقه اول بسیار زیاد بود و سپس روند افزایش راندمان حذف تا ۶۰ دقیقه، با سرعت کم‌تری ادامه یافت و از زمان ۶۰ تا ۹۰ دقیقه مجدداً یک روند افزایشی معادل همان مقدار افزایش راندمان در زمان ۲۰ دقیقه اتفاق افتاد. این امر نشان داد که نانولوله‌های کربنی چنددیواره، راندمان بالایی در حذف آنتولول در زمان‌های کوتاه دارد و در همان زمان‌های ابتدایی، به سرعت محل‌های فعال و دخیل در فرآیند جذب اشغال شدند. به همین دلیل به‌دست آوردن راندمان بالا در مدت زمان کوتاه از نظر صرفه‌جویی در وقت و انرژی بسیار حائز اهمیت بود. پس زمان ۲۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه در نظر گرفته شد. زمان تعادل تحت تأثیر چند فاکتور از قبیل خصوصیات جذب، خصوصیات ماده جذب شونده و اندرکنش بین آن‌هاست. پورزمانی و همکارانش در مطالعه‌ای برای حذف بنزن از محلول‌های آبی توسط نانولوله‌های کربنی چنددیواره اصلاح شده بیش‌ترین راندمان حذف را در زمان ۲۰ دقیقه داشته‌اند. بین راندمان حذف و زمان تماس ارتباط مستقیمی وجود داشت (۳۹) که در مطالعه‌ی ما نیز تقریباً ارتباط مستقیمی دیده شد. در مطالعه سبحان اردکانی و همکارانش در

حذف رنگ توسط نانولوله‌های کربنی، زمان بهینه ۷۵ دقیقه به دست آمد (۴۸). هم چنین در مطالعه Ismael و همکارانش در حذف آنتولول توسط دانه گیلاس، بهترین زمان جذب در زمان یک ساعت به دست آمد و پس از آن با افزایش زمان تماس در فرآیند جذب، یک روند کاهشی مشاهده شد که دلیل آن ناشی از حضور فضای بار منفی در زمان یک ساعت پس از واکنش ذکر شد که شرایط را برای جذب بر روی دانه گیلاس فراهم کرد (۵۱). نتایج حاصل از تغییرات دوز جاذب نشان داد که در ابتدا با افزودن مقدار ۰/۵ گرم بر لیتر جاذب راندمان بالایی در حذف آنتولول مشاهده شد؛ سپس با تغییر دوز جاذب از ۰/۵ تا ۱ گرم بر لیتر روند کاهشی در راندمان حذف دیده شد و پس از آن تا دوز جاذب ۱/۵ گرم بر لیتر، یک افزایش مجدد راندمان اما در مقدار ناچیز وجود داشت و در نهایت با افزایش دوز جاذب تا ۲ گرم بر لیتر، راندمان حذف آنتولول کاهش یافت. تقریباً پس از دوز جاذب ۱ گرم بر لیتر، حالت تعادل ایجاد شده است. بررسی‌های انجام شده در این آزمایش بیانگر این مطلب است که بر طبق جدول شماره ۵، هر کدام از فاکتورها به تنهایی تأثیرگذاری کمی بر عملکرد جذب آنتولول بر روی نانولوله‌های کربنی چنددیواره داشته‌اند، اما بر همکنش بین جاذب و جذب شونده نسبت به بقیه فاکتورها به تنهایی از تأثیرگذاری بالاتری برخوردار بوده است که احتمالاً حدس زده شد که به دلیل بالا بودن واکنش‌پذیری بین جاذب و جذب شونده در دوزهای پایین نسبت به مقادیر بالاتر بوده است که منجر به اشباع شدن سریع سایت‌های جذب فعال شده است، زیرا در شرایطی که مقدار دوز جاذب و مقدار غلظت اولیه آلاینده به تنهایی از تأثیرگذاری بالایی برخوردار باشند، اصولاً نمودارهای مربوطه از یک روند افزایشی بین افزایش دوز جاذب و افزایش راندمان پیروی می‌کنند که در این آزمایش بر اساس دلایل ذکر شده در دوز جاذب و غلظت آلاینده پایین، بهترین بازده ایجاد شده است و راندمان بهتر حذف آنتولول در مقادیر

با مدل لانگمویر و مدل دوینین رادشکوویچ با داده‌ها هم‌خوانی بیش‌تری داشت.



نمودار شماره ۶: الف: مدل ایزوترم لانگمویر جذب آنتولول توسط نانولوله‌های کربنی چنددیواره، ب: مدل ایزوترم فروندلیچ جذب آنتولول توسط نانولوله‌های کربنی چنددیواره، ج: مدل ایزوترم دوینین رادشکوویچ جذب آنتولول توسط نانولوله‌های کربنی چنددیواره

در ایزوترم فروندلیچ به‌طور کلی با افزایش k ، ظرفیت جذب جذب برای ماده جذب شدنی افزایش یافت. هم‌چنین مقدار $\frac{1}{n}$ شاخصی از مطلوب بودن جذب

دوز جذب پایین‌تر می‌تواند از نظر اقتصادی قابل قبول باشد. هم‌چنین با افزایش دوز جذب از ۱ تا ۲ گرم بر لیتر، راندمان تقریباً از یک روند کاهشی پیروی کرد که با مطالعه Hsu و همکاران مطابقت دارد. آن‌ها در بررسی خود بیان کردند که احتمالاً با افزایش دوز جذب و زمان تماس، برخورد بین ذرات جذب زیاد شده و ذرات به‌هم چسبیده، در نتیجه راندمان حذف کاهش یافته است (۵۴). در حالی که توفیقی و همکارانش نشان دادند که حذف نیترات با افزایش دوز ورقه‌های نانولوله‌های کربنی عامل دار شده به دلیل افزایش تعداد سایت‌های فعال در دسترس و سطح بیش‌تر بهبود یافته است (۵۵).

Gong و همکارانش اعلام کردند که افزایش دوز نانو کامپوزیت نانولوله‌های کربنی چنددیواره مغناطیسی بین ۰/۳-۰/۹ گرم بر لیتر، کارایی حذف رنگ‌های کاتیونی را در محلول‌های آبی افزایش داده است. اما در دوزهای بالاتر از ۰/۹ گرم بر لیتر در نانولوله‌های کربنی چنددیواره نسبت حذف رنگ‌های مختلف قابل اغماض بوده است (۵۶). هم‌چنین پورزمانی و همکارانش در بررسی تأثیرگذاری نانولوله‌های کربنی چنددیواره اصلاح شده در حذف بنزن از محلول‌های آبی، مقدار دوز جذب بهینه را ۲ گرم بر لیتر به دست آوردند و نمودار حاصل از آن بیان‌کننده وجود رابطه مستقیم بین افزایش دوز جذب و افزایش راندمان حذف بود که دلیل آن افزایش تعداد سایت‌های جذب فعال و افزایش احتمال برخورد ذرات جذب شونده با جذب بیان شد (۳۹).

در نمودار شماره ۶، نتایج مطالعات ایزوترم جذب نشان داده شده است. مدل‌های ایزوترم جذب بیانگر رابطه تعادل بین ماده جذب شونده در سطح نانولوله کربنی چند دیواره و غلظت ماده جذب شونده باقی مانده در داخل محلول می‌باشد (۴۸). نتایج مطالعات ایزوترم نشان‌دهنده این است که ایزوترم جذب آنتولول توسط نانولوله کربنی چنددیواره از مدل فروندلیچ پیروی کرده و با توجه به جدول شماره ۴، مدل فروندلیچ به دلیل داشتن R^2 بیش‌تر (۰/۹۳۴) در مقایسه

است. زمانی که $n > 1$ است، نشان دهنده قابل قبول بودن جذب بوده که مقدار n در این مطالعه برابر $2/439$ به دست آمد. در مدل لانگمویر یک لایه از ملکول‌های ماده حل شده جذب جاذب شده و در تمامی سطوح جاذب مقدار انرژی یکسان و پیوندهای جذب برگشت‌پذیر فرض می‌شود و فرض بر این است که جذب در سایت‌های همگن بر روی جاذب اتفاق می‌افتد. در مدل فروندلیچ مناطق موجود روی سطح جسم جاذب یکنواخت نبوده و قدرت جذب متفاوتی دارند و برای تشریح سیستم‌های ناهمگون کاربرد دارد (۵۷). ایزوترم دوبینین رادشکوچ نیز در مورد جذب آنتولول توسط نانولوله کربنی بررسی گردید. بر اساس جدول شماره ۴، مقدار E نشان دهنده متوسط انرژی جذب به ازای آنتولول جذب شده است که بیانگر نوع جذب می‌باشد. میزان انرژی سطحی جذب معادل $0/9$ کیلوژول بر مول به دست آمد. چنانچه میزان این انرژی کم‌تر از ۸ باشد، جذب از نوع فیزیکی خواهد بود و اگر مقدار آن بین عدد ۸ و ۱۶ باشد، جذب از نوع تعویض یونی بوده و در نهایت اگر مقدار عددی انرژی جذب بین اعداد ۲۰ و ۴۰ باشد، جذب شیمیایی اتفاق افتاده است که در این حالت $0/9$ از عدد ۸ کوچک‌تر بوده، پس جذب آنتولول بر روی نانولوله کربنی از نوع فیزیکی شده است و مقدار q_m نیز برابر $46/31$ میلی گرم بر گرم محاسبه شد (۴۳).

بر طبق مطالعه قاعدی و همکارانش، مقدار BET، نانولوله کربنی چنددیواره برابر 270 متر مربع بر گرم گزارش شد که بر اساس آن، میزان تخلخل سطحی جذب و واجذب آن مشخص شده است (۳۵). هم‌چنین بر طبق جدول شماره ۱، سطح مخصوص بالای نانولوله کربنی استفاده شده در این آزمایش نشان دهنده‌ی این است که گروه‌های عاملی و یا واکنش‌های شیمیایی نسبت به جذب فیزیکی از اهمیت کم‌تری برخوردار بوده‌اند. در مطالعه صمدی و همکارانش در حذف آموکسی‌سیلین توسط نانولوله کربنی چنددیواره، ایزوترم جذب از مدل لانگمویر پیروی کرد (۱).

در مطالعه Arya و Philip، حذف آنتولول توسط کامپوزیت مغناطیسی پلیمر رس از مدل ایزوترم فروندلیچ مطابقت داشت (۵۸). در مطالعه‌ای که توسط پورزمانی و همکارانش در حذف بنزن توسط نانولوله‌های کربنی چنددیواره صورت گرفت، ایزوترم جذب از مدل لانگمویر پیروی کرد (۳۹). در مطالعه‌ای که توسط نقی‌زاده و همکارانش برای حذف تری کلرواتیلن توسط نانولوله کربنی انجام شد، ایزوترم جذب از مدل فروندلیچ پیروی کرد و مقدار n برابر $2/8$ به دست آمد (۲۸).

در مطالعه دیگر توسط نقی‌زاده و همکارانش در حذف آرسنیک از محلول آبی توسط نانولوله کربنی، ایزوترم جذب از مدل لانگمویر پیروی کرد (۳۰). ایروانی و همکارانش از نانولوله کربنی برای حذف بیسفنول A استفاده کردند. در این مطالعه، ایزوترم جذب از مدل فروندلیچ-لانگمویر مطابقت داشت (۲۹). هم‌چنین لازم به یادآوری است که نانولوله‌های کربنی چنددیواره قابل استفاده مجدد بوده و به منظور استفاده مجدد از آن‌ها می‌توان آزمایشات باز جذب را به وسیله متانول، اتانول، هیدروکسید سدیم و اسید استیک انجام داد (۵۹). افخمی و همکارانش طی مطالعه خود نشان داد که نانو مواد مانند نانولوله‌های کربنی چنددیواره با انجام آزمایشات باز جذب، بدون تغییر در کارایی جذب، چندین مرتبه قابل استفاده بوده و در چنین شرایطی، استفاده از این جاذب‌ها از نظر اقتصادی قابل توجیه است (۵۹).

در جدول شماره ۶، مقایسه‌ای بین جاذب‌های مختلف از نظر حداکثر ظرفیت جذب در جهت حذف آنتولول انجام شده است. این مطالعه نشان داد که نانولوله کربنی، دارای ظرفیت جذب بالایی برای حذف این نوع آلاینده می‌باشد که از نظر اقتصادی قابل توجیه است. با نگرشی کلی بر یافته‌های این تحقیق می‌توان دریافت که با استفاده از مدل آماری تاگوچی می‌توان طراحی شرایط بهینه جهت حذف آنتولول را تعیین نمود. هم‌چنین نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس، راندمان حذف افزایش یافته است، در حالی که با افزایش

جدول شماره ۶: مقایسه ظرفیت جذب بین جاذب های مختلف در حذف آنتولول

نوع جاذب	آلاینده	q _e (mg/g)	شرایط آزمایش	دفرنس
نانولوله کربنی چنددیواره	آنتولول	۱۶/۷۶	زمان: ۲۰ (دقیقه) دوز جاذب: ۰/۵ گرم در لیتر غلظت اولیه آنتولول: ۱۰ میلی گرم در لیتر pH برابر ۷	مطالعه حاضر تحت شرایط بهینه
نانولوله کربنی چنددیواره	آنتولول	۱۰۰/۳۵	زمان: ۹۰ (دقیقه) دوز جاذب: ۰/۵ گرم در لیتر غلظت اولیه آنتولول: ۹۰ میلی گرم در لیتر pH برابر ۱۱	مطالعه حاضر در جدول شماره ۳ آرایه ۳
دانه گیلای عراقی	آنتولول	در وزن بهینه: ۶ در زمان بهینه: ۳ در pH بهینه: ۴	وزن بهینه آنتولول: ۰/۰۵ گرم زمان: ۶۰ (دقیقه) pH برابر ۴	(۵۱)
کامپوزیت مغناطیسی پلیمر رس	آنتولول	۱۵/۶	نسبت بهینه جاذب رس/کیتوزان/کربن فعال/نانوذرات مغناطیسی ۱:۰/۰۵:۰/۳:۰/۳	(۵۸)
گرافن اکساید	آنتولول	۱۱۶	۱/۵ گرم در لیتر جاذب به ازای ۱ میلی گرم در لیتر محلول زمان: ۲۴ (ساعت) دما: ۲۵ (درجه سانتی گراد) غلظت اولیه آنتولول: ۶۰ میلی گرم در لیتر pH برابر ۲	(۶۰)

جاذب موثر و کارآمد جهت تصفیه آب و فاضلاب استفاده گردد.

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله برخورد لازم می دانند که از گروه مهندسی بهداشت محیط و مرکز تحقیقات محیط زیست دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی اصفهان و دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی یزد به خاطر همکاری در انجام پروژه تحقیقاتی مذکور تشکر نمایند.

غلظت اولیه آنتولول و افزایش دوز جاذب، راندمان حذف کاهش یافت و در دوز جاذب و غلظت های اولیه آنتولول پایین راندمان افزایش می یابد که به دلیل برهمکنش شدید بین دوز جاذب و غلظت اولیه آنتولول در مقادیر پایین در این آزمایش است که برای دوز جاذب می تواند از نظر اقتصادی قابل قبول باشد. هم چنین بیش ترین میزان حذف آنتولول در pH خنثی مشاهده گردید. بنابراین طبق نتایج به دست آمده از این مطالعه، نانولوله های کربنی چنددیواره می تواند به عنوان یک

References

- Samadi MT, Shokoohi R, Aragchian M, Tarlani Azar M. Amoxicillin Removal from Aquatic Solutions Using Multi-Walled Carbon Nanotubes. J Mazandaran Univ Med Sci 2014; 24(117): 103-115 (Persian).
- Divya K, Narayana B. New visible spectrophotometric methods for the determination of Atenolol in pure and dosage forms via complex formation. Indo American Journal of Pharmaceutical Research (IAJ PR) 2014; 4(1): 194-203.
- Hu Y, Fitzgerald NM, Lv G, Xing X, Jiang W-T, Li Z. Adsorption of atenolol on kaolinite. Advances in Materials Science and Engineering 2015; 2015.
- Maszkowska J, Stolte S, Kumirska J, Łukaszewicz P, Mioduszevska K, Puckowski A, et al. Beta-blockers in the environment: Part I. Mobility and hydrolysis study. Sci Total Environ 2014; 493: 1112-1121.
- Brown KD, Kulis J, Thomson B, Chapman TH, Mawhinney DB. Occurrence of antibiotics in

- hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico. *Sci Total Environ* 2006; 366(2-3): 772-778.
6. Veloutsou S, Bizani E, Fytianos K. Photo-Fenton decomposition of β -blockers atenolol and metoprolol; study and optimization of system parameters and identification of intermediates. *Chemosphere* 2014; 107: 180-186.
 7. Homem V, Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices—a review. *J Environ Manage* 2011; 92(10): 2304-2347.
 8. Urtiaga A, Pérez G, Ibáñez R, Ortiz I. Removal of pharmaceuticals from a WWTP secondary effluent by ultrafiltration/reverse osmosis followed by electrochemical oxidation of the RO concentrate. *Desalination* 2013; 331: 26-34.
 9. Sotelo JL, Rodríguez A, Álvarez S, García J. Modeling and elimination of atenolol on granular activated carbon in fixed bed column. *Int J Environ Res* 2012; 6(4): 961-968.
 10. Seyed Mohammadi A, Asgari G, Dargahi A, Mobarakian SA. Equilibrium and Synthetic Equations for Index Removal of Methylene Blue Using Activated Carbon from Oak Fruit Bark. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2015; 24(121): 172-187 (Persian).
 11. Deegan A, Shaik B, Nolan K, Urell K, Oelgemöller M, Tobin J, et al. Treatment options for wastewater effluents from pharmaceutical companies. *International Journal of Environmental Science & Technology* 2011; 8(3): 649-666.
 12. Isarain-Chávez E, Rodríguez RM, Cabot PL, Centellas F, Arias C, Garrido JA, et al. Degradation of pharmaceutical beta-blockers by electrochemical advanced oxidation processes using a flow plant with a solar compound parabolic collector. *Water Res* 2011; 45: 4119-4130.
 13. Wang H, Yu Y-F, Chen Q-W, Cheng K. Carboxyl-functionalized nanoparticles with magnetic core and mesopore carbon shell as adsorbents for the removal of heavy metal ions from aqueous solution. *Dalton Trans* 2010; 40(3): 559-563.
 14. Zhao X, Shi Y, Cai Y, Mou S. Cetyltrimethylammonium bromide-coated magnetic nanoparticles for the preconcentration of phenolic compounds from environmental water samples. *Environ Sci Technol* 2008; 42(4): 1201-1206.
 15. Savage N, Diallo MS. Nanomaterials and Water Purification: Opportunities and Challenges. *Journal of Nanoparticle Research* 2005; 7(4-5): 331-342.
 16. 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: 109-114.
 17. Lu C, Su F, Hu S. Surface modification of carbon nanotubes for enhancing BTEX adsorption from aqueous solutions. *Appl Surf Sci* 2008; 254(21): 7035-7041.
 18. Rahimzadeh Barzoki H, Rahmani A, Dadban Shahamat Y, Beirami S. Adsorption of 2, 4 dinitrophenol from Aqueous Solutions Using Ordered Mesoporous Carbon CMK-3. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2016; 26(135): 119-129 (Persian).
 19. Asgari G, Feradmal J, Poormohammadi A, Sadrnourmohamadi M, Akbari S. Taguchi optimization for the removal of high concentrations of phenol from saline wastewater using electro-Fenton process. *Desalination and Water Treatment* 2015: 1-8.

20. Li S, Gong Y, Yang Y, He C, Hu L, Zhu L, et al. Recyclable CNTs/Fe₃O₄ magnetic nanocomposites as adsorbents to remove bisphenol A from water and their regeneration. *Chem Eng J* 2015; 260: 231-239.
21. Fontanals N, Marcé R, Borrull F. New materials in sorptive extraction techniques for polar compounds. *J Chromatogr A* 2007; 1152(1): 14-31.
22. Rahmani A, Mousavi HZ, Fazli M. Effect of nanostructure alumina on adsorption of heavy metals. *Desalination* 2010; 253(1-3): 94-100.
23. Pan B, Xing B. Adsorption Mechanisms of Organic Chemicals on Carbon Nanotubes. *Environmental Science & Technology*. 2008; 42(24): 9005-9013.
24. DellaGreca M, Iesce MR, Pistillo P, Previtera L, Temussi F. Unusual products of the aqueous chlorination of atenolol. *Chemosphere* 2009; 74(5): 730-734.
25. Zazouli MA, Susanto H, Nasser S, Ulbricht M. Influences of solution chemistry and polymeric natural organic matter on the removal of aquatic pharmaceutical residuals by nanofiltration. *Water Res* 2009; 43(13): 3270-3280.
26. Delgado LF, Charles P, Glucina K, Morlay C. Adsorption of Ibuprofen and Atenolol at Trace Concentration on Activated Carbon. *Separation Science and Technology* 2015; 50(10): 1487-1496.
27. Sotelo JL, Rodríguez AR, Mateos MM, Hernández SD, Torrellas SA, Rodríguez JG. Adsorption of pharmaceutical compounds and an endocrine disruptor from aqueous solutions by carbon materials. *J Environ Sci Health B* 2012; 47(7): 640-652.
28. Naghizadeh A, Nasser S, Nazmara S. Removal of trichloroethylene from water by adsorption on to multiwall carbon nanotubes. *Iran J Environ Health Sci Eng* 2011; 8(4): 317-324.
29. Irvani E, Dehghani M, Mahvi A, Rastkari N. Removal of Bisphenol A from Aqueous solutions using Single walled carbon nanotubes: Investigation of adsorption isotherms. *Iranian Journal of Health and Environment (ijhe)* 2013; 6(2): 257-264.
30. Naghizadeh A, Yari AR, Tashauoei HR, Mahdavi M, Derakhshani E, Rahimi R, et al. Carbon Nanotubes Technology for Removal of Arsenic from Water. *Arch Hyg Sci* 2012; 1(1): 6-11.
31. Ghaedi M, Ghaedi A, Abdi F, Roosta M, Sahraei R, Daneshfar A. Principal component analysis-artificial neural network and genetic algorithm optimization for removal of reactive orange 12 by copper sulfide nanoparticles-activated carbon. *J Ind Eng Chem* 2014; 20(3): 787-795.
32. Ghaedi M, Ghaedi A, Abdi F, Roosta M, Vafaei A, Asghari A. Principal component analysis-adaptive neuro-fuzzy inference system modeling and genetic algorithm optimization of adsorption of methylene blue by activated carbon derived from Pistacia khinjuk. *Ecotoxicol Environ Safety* 2013; 96: 110-117.
33. Ghaedi M, Ghaedi A, Negintaji E, Ansari A, Vafaei A, Rajabi M. Random forest model for removal of bromophenol blue using activated carbon obtained from Astragalus bisulcatus tree. *J Indust Engin Chem* 2014; 20(4): 1793-1803.
34. Ghaedi M, Ghaedi A, Hossainpour M, Ansari A, Habibi M, Asghari A. Least square-support vector (LS-SVM) method for modeling of methylene blue dye adsorption using copper oxide loaded on activated carbon: Kinetic

- and isotherm study. *J Indust Engin Chem* 2014; 20(4): 1641-1649.
35. Ghaedi A, Ghaedi M, Pouranfard A, Ansari A, Avazzadeh Z, Vafaei A, et al. Adsorption of Triamterene on multi-walled and single-walled carbon nanotubes: Artificial neural network modeling and genetic algorithm optimization. *J Mol Liq* 2016; 216: 654-665.
36. Ramavandi B, Ahmadi M, Faradmal J, Asgari G. Optimization of Fluoride Adsorption from Aqueous Solution by Marble Powder Using Taguchi Model. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2014; 24(115): 113-121 (Persian).
37. Asgari G, Almasi H, Fardmal J, Ghanbari F, Darai Z, Akbari S, et al. Optimization of Catalytic Ozonation Process for Removal of Reactive Black 5 dye Using Bone Char Ash Modified by Magnesium Oxide and Applying Taguchi Design. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2015; 24(122): 252-264.
38. Ramavandi B, Asgari G, Faradmal J, Sahebi S, Roshani B. Abatement of Cr (VI) from wastewater using a new adsorbent, cantaloupe peel: Taguchi L16 orthogonal array optimization. *Korean J Chem Eng* 2014; 31(2): 2207-2214.
39. Pourzamani H, Hajizadeh Y, Fadaei S. Efficiency enhancement of multi-walled carbon nanotubes by ozone for benzene removal from aqueous solution. *Int J Environ Health Eng* 2015; 4: 29.
40. Amin MM, Bina B, Majd AMS, Pourzamani H. Benzene removal by nano magnetic particles under continuous condition from aqueous solutions. *Front Environ Sci Eng* 2014; 8(3): 345-356.
41. Bina B, Amin M, Rashidi A, Pourzamani H. Benzene and toluene removal by carbon nanotubes from aqueous solution. *Archives of Environmental Protection* 2012; 38(1): 3-25.
42. Pourzamani H, Fadaei S, Mehdi Amin M. Release Control of Nanomagnetic Particles in Water and Wastewater Treatment. *Anuário do Instituto de Geociências* 2014; 37(2): 223-231.
43. Ibrahim MB, Sani S. Comparative Isotherms Studies on Adsorptive Removal of Congo Red from Wastewater by Watermelon Rinds and Neem-Tree Leaves. *Open Journal of Physical Chemistry (OJPC)* 2014; 4(4): 139-143.
44. Babaei AA, Baboli Z, Jaafarzadeh N, Goudarzi G, Bahrami M, Ahmadi M. Synthesis, performance, and nonlinear modeling of modified nano-sized magnetite for removal of Cr (VI) from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment* 2015; 53(3): 768-777.
45. Caner N, Kiran I, Ilhan S, Iscen CF. Isotherm and kinetic studies of Burazol Blue ED dye biosorption by dried anaerobic sludge. *J Hazard Mater* 2009; 165(1): 279-284.
46. Xu D, Tan X, Chen C, Wang X. Removal of Pb (II) from aqueous solution by oxidized multiwalled carbon nanotubes. *J Hazard Mater* 2008; 154(1-4): 407-416.
47. Bina B, Amin MM, Rashidi A, Pourzamani H. Water and wastewater treatment from BTEX by carbon nanotubes and Nano-Fe. *Water Res* 2014; 41(6): 719-727.
48. Sobhanardakani S, Zandipak R. Evaluation of Carbon Nanotubes Efficiency for Removal of Janus Green Dye from Ganjnameh River Water Sample. *Journal of Health and Development* 2015; 3(4): 282-292.
49. Dehghani MH, Mahvi AH, Rastkari N, Gholami M. Performance of multiwall carbon nanotubes for removal phenol from aqueous solutions. *Iranian Journal of Health and Environment (IJHE)* 2013; 6(4): 491-502.

50. ličković ZS, Bajić ZJ, Ristić MĐ, Djokić VR, Marinković AD, Uskoković PS, et al. Modification of multi-wall carbon nanotubes for the removal of cadmium, lead and arsenic from wastewater. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures (DJNB) 2013; 8(2): 501-511.
51. Ismael HA, Khdum LH, Lafta AJ. Use of Iraqi Cherry Seeds in the Removal of Paracetamol and Atenolol Medicines from Their Aqueous Solutions.
52. Moussavi G, Alahabadi A, Yaghmaeian K, Eskandari M. Preparation, characterization and adsorption potential of the NH₄Cl-induced activated carbon for the removal of amoxicillin antibiotic from water. Chem Eng J 2013; 217: 119-128.
53. 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.
54. Hsu J-C, Liao C-H, Wei Y-I. Nitrate removal by synthetic nanoscale zero-valent iron in aqueous recirculated reactor. Sustain Environ Res 2011; 21(6): 353-359.
55. Tofighy MA, Mohammadi T. Nitrate removal from water using functionalized carbon nanotube sheets. Chem Eng Res Des. 2012; 90(11):1815-1822.
56. Gong J-L, Wang B, Zeng G-M, Yang C-P, Niu C-G, Niu Q-Y, et al. Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent. J Hazard Mater 2009; 164(2): 1517-1522.
57. Gulnaz O, Sahmurova A, Kama S. Removal of Reactive Red 198 from aqueous solution by Potamogeton crispus. Chem Eng J 2011; 174(2): 579-585.
58. Arya V, Philip L. Adsorption of pharmaceuticals in water using Fe₃O₄ coated polymer clay composite. Micropor Mesopor Mat 2016; 232: 273-280.
59. Afkhami A, Saber-Tehrani M, Bagheri H. Modified maghemite nanoparticles as an efficient adsorbent for removing some cationic dyes from aqueous solution. Desalination 2010; 263(1): 240-248.
60. Kyzas GZ, Koltsakidou A, Nanaki SG, Bikiaris DN, Lambropoulou DA. Removal of beta-blockers from aqueous media by adsorption onto graphene oxide. Sci Total Environ 2015; 537: 411-420.