

## Adsorption of 2, 4 dinitrophenol from Aqueous Solutions Using Ordered Mesoporous Carbon CMK-3

Hadi Rahimzadeh Barzoki<sup>1</sup>,  
Alireza Rahmani<sup>2</sup>,  
Yousef Dadban Shahamat<sup>3</sup>,  
Somayeh Beirami<sup>4</sup>

<sup>1</sup> MSc in Environmental Health Engineering, Environmental Health Research Center, Faculty of Health, Golestan University of Medical Sciences, Gorgan, Iran

<sup>2</sup> Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Hamedan University of Medical Sciences, Hamedan, Iran

<sup>3</sup> Assistant Professor, Environmental Health Research Center, Golestan University of Medical Sciences, Gorgan, Iran

<sup>4</sup> MSc in Analytical Chemistry, Golestan University of Medical Sciences, Gorgan, Iran

(Received November 2, 2014 Accepted December 13, 2015)

### Abstract

**Background and purpose:** 2, 4 dinitrophenol is the most important nitrophenol compound that is widely used in paints, adhesives, wood preservatives, solvents, pesticides, and explosive materials. Because of the high toxicity and non-biodegradability of 2, 4 DNP, must be prevented from entering the water body. The aim of this study was to evaluate the performance of ordered mesoporous carbon CMK-3 in adsorption of 2, 4 dinitrophenol from aqueous solutions and the effect of various parameters on the performance of this process.

**Materials and methods:** In this experimental study, mesoporous carbon, CMK-3 was prepared using hexagonal SBA-15 mesoporous silica in a batch reactor. The synthesized materials were characterized by XRD, BET and TEM. After Synthesis of CMK-3, the effect of different parameters were investigated on adsorption process including pH (3-11), contact time (20 -180 min) initial concentration of 2, 4 dinitrophenol (10-500mg/L), and adsorbent dose (0.2-1.2 gr/L).

**Results:** Removal efficiency increased when pH and initial concentration of 2, 4-dinitrophenol decreased and contact time and adsorbant doze increased. The optimum pH was 5 and the equilibrium time was 100 minutes. The optimal dose of CMK-3 was 0.4 g/L and the adsorption capacity of 2, 4 dinitrophenol by CMK-3 was 194 mg/g.

**Conclusion:** In general, mesoporous carbon CMK-3 showed high capacity in removal of 2,4 dinitrophenol from aqueous solutions. Therefore, it can be used in the treatment of wastewater containing 2,4 dinitrophenol.

**Keywords:** 2, 4 dinitrophenol, adsorption, aqueous solutions, carbon mesoporous CMK-3

J Mazandaran Univ Med Sci 2016; 26(135): 119-129 (Persian).

## جذب $CO_2$ دی نیتروفلن از محلول های آبی با استفاده از نانوحفره کربنی CMK-3

هادی رحیم زاده برزکی<sup>۱</sup>

علیرضا رحمانی<sup>۲</sup>

یوسف دادبان شهامت<sup>۳</sup>

سمیه بیرامی<sup>۴</sup>

### چکیده

**سابقه و هدف:**  $CO_2$  دی نیتروفلن به طور گسترده برای تولید رنگ، چسب و مواد نگهدارنده چوب، حلال ها، مواد قابل انفجار و آفت کش ها استفاده می شود. به دلیل سمیت زیاد و عدم تجزیه پذیری زیستی آن باید نسبت به حذف آن و عدم ورود به منابع آبی اقدام کرد. هدف این تحقیق استفاده از نانوحفره کربنی CMK-3 به عنوان جاذب در حذف  $CO_2$  دی نیتروفلن از محلول های آبی است.

**مواد و روش ها:** این پژوهش یک مطالعه تجربی است. ابتدا نانوحفره سیلیسی SBA-15 سنتز شد و جهت سنتز نانو حفره کربنی CMK-3 مورد استفاده قرار گرفت و از آن برای مطالعات جذب  $CO_2$  دی نیتروفلن از محلول های آبی در یک رآکتور ناپیوسته استفاده گردید. برای تعیین مشخصات ساختاری ترکیبات سنتز شده از روش های BET، XRD و TEM استفاده شد. تاثیر پارامترهای pH (۳-۱۱)، زمان تماس (۲۰-۱۸۰ دقیقه)، غلظت اولیه  $CO_2$  دی نیتروفلن (۱۰ تا ۵۰۰ میلی گرم در لیتر) و دوز جاذب (۰/۲ تا ۱/۲ گرم در لیتر) مورد بررسی قرار گرفت.

**یافته ها:** نتایج نشان داد با کاهش pH و غلظت اولیه  $CO_2$  دی نیتروفلن و افزایش زمان تماس و دوز جاذب، کارایی حذف افزایش پیدا می کند. pH بهینه در فرایند جذب، ۵ تعیین گردید و زمان تعادل در این مطالعه ۱۰۰ دقیقه محاسبه شد. دوز بهینه جاذب ۰/۴ گرم در لیتر محاسبه گردید و در شرایط بهینه ظرفیت جذب  $CO_2$  دی نیتروفلن توسط CMK-3، ۱۹۴ میلی گرم بر گرم محاسبه شد.

**استنتاج:** به طور کلی نانو حفره کربنی CMK-3 از ظرفیت جذب بالایی در حذف  $CO_2$  دی نیتروفلن از محلول های آبی برخوردار است. در صورت تولید این ماده در سطح تجاری، تولید می توان از آن در تصفیه کامل پساب های آلوده به نیتروفلن استفاده کرد.

**واژه های کلیدی:** نانوحفره کربنی CMK-3،  $CO_2$  دی نیتروفلن، جذب، محلول های آبی

### مقدمه

ترکیبات نیتروفلن از مشتقات فنل می باشند و از دسته مواد آلی به شمار می روند که به مقدار زیاد در صنایع مختلف کاربرد دارند (۱). با توجه به سمیت زیاد،  $CO_2$  دی نیتروفلن از طرف سازمان حفاظت محیط زیست

**مؤلف مسئول:** یوسف دادبان شهامت - گرگان: دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی گلستان E-mail: ydadban@gmail.com

۱. کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گلستان، گرگان، ایران

۲. استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۳. استادیار، مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی گلستان، گرگان، ایران

۴. کارشناس ارشد شیمی تجزیه، دانشگاه علوم پزشکی گلستان، گرگان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۸/۱۱ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۴/۸/۲۵ تاریخ تصویب: ۱۳۹۴/۹/۲۲

آمریکا به عنوان یکی از آلاینده‌های دارای تقدم معرفی شده است و مقدار آن در آب‌های طبیعی باید کم‌تر از  $10 \text{ ng/L}$  باشد (۲). دی نیتروفل (مخلوط تجاری ایزومر ۳۰۲ - ۶۰۲ و به‌طور عمده ایزومر ۴۰۲) مهم‌ترین ترکیب نیتروفل است که به‌طور گسترده برای تولید رنگ‌های نیتروز و مشتقات آن، اسید پیکریک، اسید پیکرامیک، دی آمینوفل دی هیدروکلراید، چسب و مواد نگهدارنده چوب، حلال‌ها، پلاستی سائزرها، مواد قابل انفجار، آفت کش‌هایی نظیر پاراتیون و نیتروفل استفاده می‌شود (۳). با وجود عدم اجماع در مورد سرطان زا بودن این ترکیبات، تماس طولانی مدت با نیتروفل در انسان و حیوان از طریق استنشاق یا جذب پوستی از راه تاثیر بر مغز استخوان، سیستم اعصاب مرکزی و سیستم قلبی-عروقی باعث ایجاد کاتاراکت، تورم غدد لنفاوی، اگرما، از بین رفتن ناخن‌ها، افزایش نرخ متابولیسم، افزایش دمای بدن، سردرد، تعریق شدید، تشنگی و خستگی می‌شود (۴). به منظور حذف و یا کاهش غلظت این ماده در فاضلاب صنایع، روش‌های مختلفی برای تصفیه معرفی شده است. این روش‌ها شامل: جذب، اکسیداسیون شیمیایی، ترسیب، تغلیظ، تبخیر و سوزاندن می‌باشد (۵-۷). هم‌چنین مطالعات زیادی جهت استفاده از روش‌های بیوتکنولوژی در زمینه حذف این ترکیبات با استفاده از ارگانیسم‌های مختلف مانند باکتری‌ها و قارچ‌ها انجام شده است (۸). روش جذب به دلیل کاربرد راحت و هزینه‌های کم‌تر مرسوم‌تر است. مطالعات زیادی روی جاذب‌های مختلف با هدف پیدا کردن جاذب موثر برای حذف ترکیبات فنلی از محلول‌های آبی صورت گرفته است. مهم‌ترین ترکیباتی که مورد استفاده قرار گرفته‌اند شامل: کربن فعال (۹، ۱۰)، سیلیکا (۱۱)، مونت موریلونیت (۱۲) و خاک رس هستند (۱۳، ۱۴).

در سال‌های اخیر ترکیبات جامد با ابعاد نانومتر به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی خاص خود به عنوان جاذب مورد توجه قرار گرفته‌اند. آنچه با عث ظهور نانو فناوری شده، نسبت سطح به حجم بالای نانو مواد است.

مواد نانو حفره به عنوان زیر مجموعه‌ای از نانو مواد، با دارا بودن حفراتی در مقیاس نانو و مساحت درونی زیاد، قابلیت بسیار بالایی در جذب و برهم‌کنش با اتم‌ها، مولکول‌ها و یون‌ها دارند. این مواد دارای ضریب تخلخلی بالاتر از ۰/۴ و اندازه منافذ ۱-۱۰۰ نانومتر می‌باشند. تعدادی از نانوجاذب‌هایی که تاکنون توسط محققان مورد استفاده قرار گرفته‌اند عبارتند از نانوکامپوزیت  $\text{LB}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ، نانو  $\text{TiO}_2$ ، نانو لوله‌های کربنی، نانوذرات مغناطیسی (۱۵، ۱۶). در این تحقیق نانو حفره کربنی CMK-3 با استفاده از نانو حفره سیلیسی SBA-15 ساخته شد و به عنوان جاذب برای حذف ۴۰۲ دی نیتروفل از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفت.

## مواد و روش‌ها

در این مطالعه تجربی آزمایشگاهی که به‌طور ناپیوسته در ارلن‌هایی به حجم ۱۰۰ میلی لیتر انجام شد، از نانو حفره کربنی CMK-3 به عنوان جاذب استفاده شد که مراحل سنتز جاذب و طراحی آزمایش‌ها به شرح زیر انجام شد.

### مواد و تجهیزات

برای سنتز CMK-3 از تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) به عنوان منبع سیلیس و پلورونیک ۱۲۳ (p123) به عنوان سورفاکتانت ساخت شرکت سیگما آلد ریچ استفاده شد. ساکارز، اسید سولفوریک و متانول و اتانول از شرکت مرک تهیه شد. برای انجام آزمایشات جذب از ۴۰۲ دی نیتروفل با خلوص بالای ۹۸ درصد، اسید کلریدریک و سود ساخت شرکت مرک استفاده شد. برای همه محلول‌سازی‌ها از آب یون‌زدایی شده استفاده شد. همه ظروف شیشه‌ای قبل از به‌کارگیری ابتدا با اسیدنیتریک شستشو شده و سپس با آب مقطر آب‌کشی شدند. همه استانداردها از رقیق‌سازی مرحله‌ای استاندارد اولیه ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر ۴۰۲ دی نیتروفل در آب مقطر تهیه شدند. برای تهیه اسید رقیق در تنظیم pH، از

اسید هیدروکلریک ۳۷ درصد و برای تهیه محلول رقیق سود در تنظیم pH، از سود ۹۹/۹ درصد، استفاده شد. برای توزین مواد از ترازوی دیجیتالی Mettler Toledo مدل JB1603-C/FACT با دقت یک ده هزارم گرم و برای اندازه گیری pH محلول‌ها، از pH متر دیجیتالی Metrohm827 استفاده شد. از هم‌زن مغناطیسی LABINCOL-82 مدل YZ1515X-A و آون الکتریکی شرکت ایران خودساز و کوره الکتریکی مدل FINE TECH و کوره افقی Novertherm جهت ستر جاذب استفاده گردید. برای سنجش مقدار ۴ و ۲ دی نیتروفلن از اسپکتروفتومتر Jennway-RS232 استفاده شد.

*ستتر نانوحفره سیلیسی SBA-15 و نانوحفره کربنی CMK-3*  
ستتر نانوحفره SBA-15 طبق روش اصلاح شده Zhao و همکاران (۱۷) در شرایط بسیار اسیدی و با استفاده از تترااتیل‌اورتوسیلیکات (TEOS) به‌عنوان منبع سیلیس انجام شد. بطور خلاصه ۲ گرم از پلورونیک P123 در ۶۰ گرم اسید کلریدریک ۲ مولار و ۱۵ گرم آب مقطر در یک رآکتور مناسب به کمک هم‌زن مکانیکی حل شد. سپس ۴/۲۵ گرم TEOS به محلول اضافه و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد هم‌زده شد. مخلوط حاصل را به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به حالت سکون قرار داده، پس از رسیدن به دمای محیط، مخلوط توسط صافی با منافذ ۰/۴۲ میکرون ساخت شرکت واتمن صاف شد. ابتدا چندین مرحله به‌طور کامل با آب مقطر شستشو داده شد، سپس با اتانول ۲۵ درصد شستشو داده شد و مجدداً با آب مقطر آب‌کشی شد، سپس در دمای محیط خشک شد و در کوره الکتریکی با افزایش دمای تدریجی طی ۱۲ ساعت به ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد رسید و به مدت ۱۲ ساعت دیگر در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد باقی ماند تا قالب سورفاکتانتی خارج شود. پودر جامد سفید رنگی به‌دست آمد که همان نانوحفره SBA-15 است (۱۷).

ستتر نانوحفره کربنی CMK-3 مطابق روش اصلاح شده Jun و همکاران انجام شد (۱۸). ابتدا ۱/۲۵ گرم ساکاروز به محلول اسیدی که در آن ۰/۱۴ گرم اسیدسولفوریک ۹۸ درصد در ۵ گرم آب حل شده، اضافه و هم‌زده شد تا تمامی ساکاروز در محلول اسیدی حل شود. سپس ۱ گرم ترکیب نانوحفره سیلیسی SBA-15 را به محلول اضافه نموده و مخلوط حاصل در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت درون آون خشک گردید. در ادامه فرایند کربنی کردن اولیه در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد درون آون به مدت ۶ ساعت ادامه یافت. در مرحله بعد ۰/۸ گرم ساکاروز به ۰/۰۹ گرم اسید سولفوریک و ۵ گرم آب به نمونه جامد مرحله قبل اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت ۶ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و در ادامه نیز به مدت ۶ ساعت در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد درون آون قرار گرفت. سپس پودر حاصل برای انجام فرایند پیرولیز در شرایط اتمسفر گاز آرگون با خلوص ۹۹/۹۹۹ (جریان ۳۰ تا ۵۰ میلی‌لیتر بر دقیقه) در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. در نهایت پودر سیاه رنگ حاصل درون محلول ۱ مولار سود، دارای نسبت ۱ به ۱ آب و اتانول ریخته شد و برای مدت ۳ ساعت در ۹۰ درجه سانتی‌گراد هم‌زده شد تا سیلیس آن خارج شود (دو بار تکرار شد) و در ادامه در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت خشک گردید. برای تعیین مشخصات ساختاری ترکیبات ستتر شده از روش‌های BET، XRD و TEM استفاده شد. هم‌چنین pH<sub>pzc</sub> (pH of point of zero charge) به روش pH Drift محاسبه شد (۱۹). برای این کار به ۱۰ ارلن ۱۰۰ میلی‌لیتری به هر کدام ۵۰ میلی‌لیتر از محلول ۰/۱ مول بر لیتر کلرور سدیم اضافه شد. pH محلول‌ها به ترتیب از ۳ تا ۱۲ بوسیله محلول‌های ۰/۱ مولار اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم تنظیم شد. به تمامی محلول‌ها به مقدار یکسان از جاذب نانو حفره کربنی CMK-3 (۲۰ میلی گرم) اضافه شد و محلول‌ها به مدت ۴۸ ساعت

روی شیکر با سرعت ۱۰۰ دور در دقیقه در دمای آزمایشگاه قرار داده شدند. سپس محلول‌ها با صافی واتمن شماره ۴۲ صاف شدند و pH آن‌ها اندازه‌گیری شد. به منظور تعیین  $pH_{pzc}$  نانو حفره کربنی CMK-3، pH اولیه محلول‌ها در برابر pH نهایی آن‌ها رسم شد. به منظور انجام آزمایش‌ها، ابتدا محلول استوک از ۴ و ۲ دی نیتروفل با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر تهیه شد و در ظرف تیره در یخچال نگهداری شد و برای تهیه محلول‌های استاندارد از محلول استوک استفاده شد. جهت رسم منحنی استاندارد برای ۴ و ۲ دی نیتروفل نمونه‌هایی با غلظت‌های (صفر تا ۲۰ میلی گرم در لیتر) و (۵۰ تا ۵۰۰ میلی گرم در لیتر) تهیه شد. سنجش غلظت نیتروفل در نمونه‌های استاندارد و مجهول با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-VIS، در طول موج ۳۷۰ نانومتر انجام شد (۲۰).

در این مطالعه تاثیر پارامترهای مختلف از جمله pH (۳-۱۱)، زمان تماس (۲۰-۱۸۰ دقیقه)، غلظت اولیه ۴ و ۲ دی نیتروفل (۱۰-۵۰۰ میلی گرم در لیتر) و دوز جاذب (۱/۲-۰/۲ گرم در لیتر) در فرایند جذب مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌های جذب در ارلن‌های ۱۰۰ میلی لیتری، با ۵۰ میلی لیتر از محلول ۴ و ۲ دی نیتروفل انجام شد. در این آزمایش‌ها ۵۰ میلی لیتر از محلول ۴ و ۲ دی نیتروفل با غلظت معین در هر ارلن ریخته شد، بعد از تنظیم pH، دوز جاذب مورد نظر را اضافه کرده و روی شیکر با سرعت ۱۰۰ دور در دقیقه در زمان مشخص قرار داده شد. پس از این مرحله محتویات ارلن را از صافی واتمن شماره ۴۲ عبور داده و با دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۳۷۰ nm جذب قرائت شد.

#### بررسی تاثیر پارامترهای موثر بر جذب

به منظور تعیین pH بهینه ابتدا با ثابت نگه داشتن غلظت اولیه آلاینده (۱۰۰ میلی گرم در لیتر)، دوز جاذب (۰/۴ گرم در لیتر) و زمان تماس (۱۵۰ دقیقه) pH در محدوده ۳ تا ۱۱ در نظر گرفته شد و بقیه مراحل آزمایش

مانند آن‌چه قبلاً توضیح داده شد، انجام شد. pH که در آن بیش‌ترین حذف صورت گرفته بود به عنوان pH بهینه برای ادامه آزمایشات در نظر گرفته شد. پس از مشخص شدن pH بهینه به منظور به دست آوردن زمان تماس بهینه با ثابت نگه داشتن pH (۵)، دوز جاذب (۰/۴ گرم در لیتر) و غلظت اولیه آلاینده (۱۰۰ میلی گرم در لیتر) و زمان تماس‌های متفاوت (۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰، ۱۵۰، و ۱۸۰ دقیقه)، مدت زمانی که از آن به بعد افزایشی در میزان جذب مشاهده نشد، به عنوان زمان تعادل در نظر گرفته شد. در ادامه برای تعیین اثر دوز جاذب بر فرایند جذب با ثابت نگه داشتن pH (۵)، زمان تماس (۱۰۰ دقیقه) و غلظت اولیه آلاینده (۱۰۰ میلی گرم در لیتر) و در نظر گرفتن مقادیر متفاوت از جاذب (۰/۲-۰/۴-۰/۸ و ۱/۲ گرم در لیتر) اثر دوز جاذب بررسی شد. در نهایت به منظور مشخص کردن اثر غلظت اولیه آلاینده در فرایند جذب با ثابت نگه داشتن pH (۵)، زمان تماس (۱۰۰ دقیقه) و دوز جاذب (۰/۴ گرم در لیتر)، محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت از ۴ و ۲ دی نیتروفل (۱۰-۲۰-۵۰-۱۰۰-۱۵۰-۲۰۰-۲۵۰-۳۰۰-۴۰۰ و ۵۰۰) ساخته و آزمایشات جذب انجام شد.

## یافته‌ها

### مشخصات ساختاری مواد سنتز شده

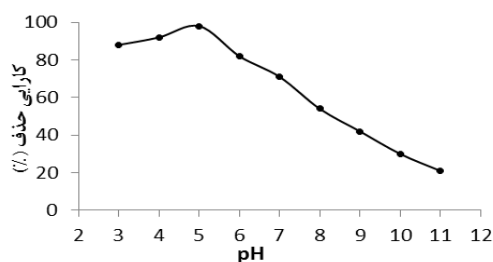
نتایج حاصل از سنتز نانوحفره سیلیسی SBA-15 و نانوحفره کربنی CMK-3 توسط پراش اشعه X در تصویر شماره ۱، آنالیز BET در تصویر شماره ۲ و جدول شماره ۱ و تصاویر TEM در تصویر شماره ۳ نشان داده شده است.

جدول شماره ۱: خصوصیات ساختاری نانوحفره سیلیسی SBA-15 و نانوحفره کربنی CMK-3

| نانو ساختار | اندازه حفره (nm) | مساحت سطحی (m <sup>2</sup> /g) BET | حجم حفره (cm <sup>3</sup> /g) |
|-------------|------------------|------------------------------------|-------------------------------|
| SBA-15      | ۹/۷              | ۶۵۷/۵                              | ۰/۹۲                          |
| CMK-3       | ۳/۶۵۱            | ۹۴۰/۸۲                             | ۰/۷۸                          |

### بررسی تاثیر pH بر کارایی فرایند

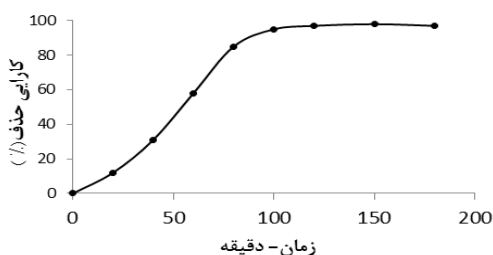
نمودار شماره ۱: تاثیر pH بر کارایی جذب ۴و۲ دی نیترو فیل توسط CMK-3 نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است با افزایش pH کارایی حذف کاهش پیدا می‌کند. بیش‌ترین کارایی جذب مربوط به pH ۵ و ۹۸ درصد بوده و کم‌ترین کارایی جذب در pH ۱۱ و ۲۱ درصد بوده است.



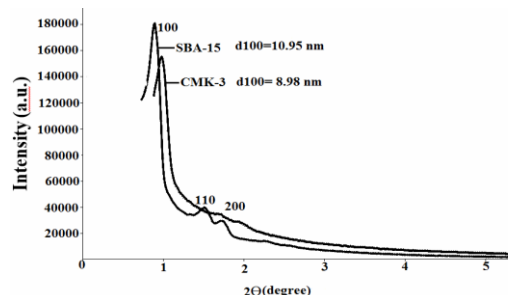
نمودار شماره ۱: تاثیر pH بر کارایی جذب ۴و۲ دی نیترو فیل توسط CMK-3 (غلظت ۴و۲ دی نیترو فیل ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، زمان تماس ۱۸۰ دقیقه و دوز جاذب ۰/۶ گرم در لیتر)

### بررسی تاثیر زمان تماس بر کارایی فرایند

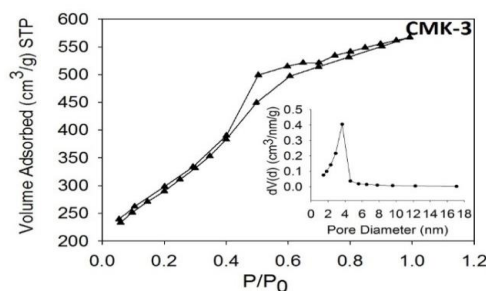
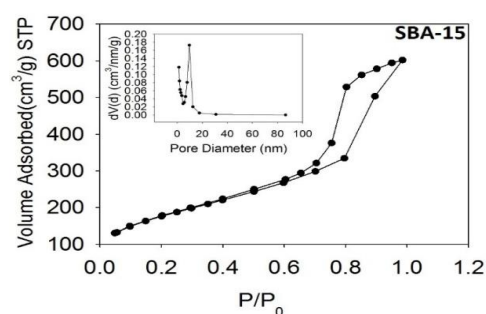
نمودار شماره ۲: تاثیر زمان تماس بر کارایی جذب ۴و۲ دی نیترو فیل توسط CMK-3 نشان می‌دهد. همان‌طور که از روی تصویر مشخص است با افزایش زمان تماس کارایی فرایند افزایش پیدا می‌کند و تا زمان ۱۵۰ دقیقه این روند ادامه دارد و کارایی حذف در این زمان به ۹۸ درصد می‌رسد. پس از این زمان مشاهده شد که افزایش بیش‌تر زمان تاثیری بر بیش‌تر شدن کارایی فرایند ندارد، بنابراین زمان تماس ۱۵۰ دقیقه به عنوان زمان تعادل در نظر گرفته شد.



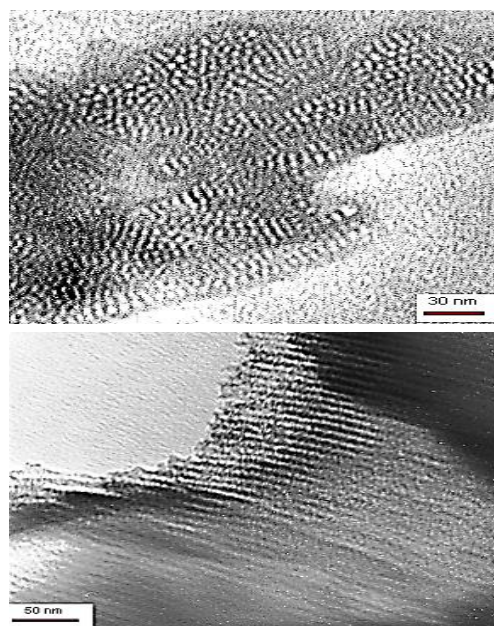
نمودار شماره ۲: تاثیر زمان تماس بر کارایی جذب ۴و۲ دی نیترو فیل توسط CMK-3 (غلظت ۴و۲ دی نیترو فیل ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، pH=۵ و دوز جاذب ۰/۶ گرم در لیتر)



سویر شماره ۱: الگوی پراش پرتو ایکس نانوحفره سیلیسی SBA-15 و نانوحفره کربنی CMK-3



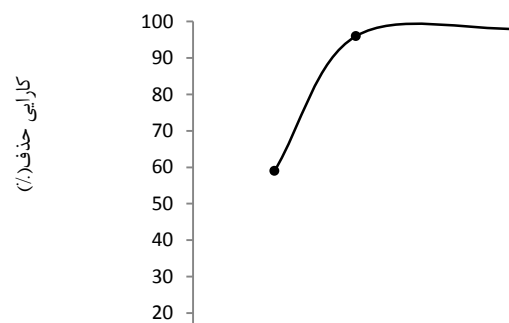
تصویر شماره ۲: ایزوترم جذب-واحد نیتروژن SBA-15 و CMK-3 (توزیع اندازه حفرات SBA-15 و CMK-3 داخل شکل)



تصویر شماره ۳: تصاویر TEM نمونه CMK-3 سنتز شده

## بررسی تاثیر دوز جاذب بر کارایی فرایند

پس از تعیین pH بهینه و زمان تعادل، تاثیر دوزهای مختلف CMK-3 به عنوان جاذب در فرایند جذب مورد بررسی قرار گرفت. در این مرحله محلول‌هایی با غلظت ثابت ۱۰۰ میلی گرم در لیتر ۴و۲ دی نیتروفلن با pH ثابت ۵ تهیه شد و به ظروف واکنش مقادیر مختلفی از CMK-3 (۰/۲، ۰/۴، ۰/۸ و ۱/۲ گرم در لیتر) اضافه شد و به مدت ۱۰۰ دقیقه بر روی شیکر قرار داده شد که نتایج آن در نمودار شماره ۳ قابل ملاحظه است. نتایج نشان داد با افزایش دوز جاذب تا ۰/۴ گرم بر لیتر کارایی جذب افزایش می‌یابد ولی اضافه کردن مقدار جاذب بیش‌تر از این مقدار تاثیری در افزایش کارایی ندارد، بنابراین در آزمایشات بعدی دوز ۰/۴ گرم در لیتر از جاذب مورد استفاده قرار گرفت.

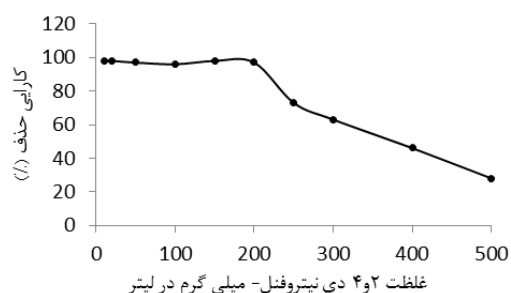


نمودار شماره ۳: تاثیر دوز جاذب بر کارایی حذف ۴و۲ دی نیترو فلن توسط CMK-3 (غلظت ۴و۲ دی نیترو فلن ۱۰۰ میلی گرم، زمان تماس ۱۰۰ دقیقه، pH=۵)

## بررسی تاثیر غلظت اولیه ۴و۲ دی نیتروفلن بر کارایی فرایند

در مرحله آخر با توجه به آزمایشات قبل و با مشخص شدن pH بهینه که مقدار آن ۵ به دست آمد و زمان تعادل که ۱۰۰ دقیقه محاسبه شد، دوز جاذب که ۰/۴ گرم در لیتر محاسبه شد، تعداد ۱۰ محلول ۴و۲ دی نیتروفلن با غلظت‌های متفاوت از ۱۰ تا ۵۰۰ میلی گرم در لیتر تهیه شد و روی شیکر قرار داده شد و پس از سپری شدن زمان فوق نتایج با دستگاه اسپکتروفوتومتر قرائت شد که نتایج آن در نمودار شماره ۴ قابل ملاحظه

است. همان‌طور که مشخص است تا غلظت ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر ۴و۲ دی نیتروفلن در محلول، کارایی جذب کاهش پیدا نکرده و حدود ۹۶ درصد بوده است. ولی در غلظت‌های بالای ۲۰۰ میلی گرم در لیتر کارایی جذب کاهش پیدا کرده به‌طوری که در غلظت ۵۰۰ میلی گرم در لیتر، جاذب فقط ۲۸ درصد کارایی حذف ۴و۲ دی نیتروفلن داشته است. ضمناً در این آزمایشات حداکثر ظرفیت جاذب CMK-3 برای حذف ۴و۲ دی نیتروفلن تحت شرایط بهینه (pH=۵، دوز جاذب ۰/۴ گرم در لیتر و زمان تماس ۱۰۰ دقیقه) ۱۹۴ میلی گرم بر گرم محاسبه شد.



نمودار شماره ۴: تاثیر غلظت اولیه ۴و۲ دی نیترو فلن بر کارایی جذب (pH 5، دوز جاذب ۰/۴ گرم در لیتر و زمان تماس ۱۰۰ دقیقه)

## بحث

تصویر شماره ۱ الگوی پراش پرتو ایکس را برای SBA-15 و CMK-3 نشان می‌دهد. در الگوی مربوط به SBA-15 سه پیک اصلی در این شکل قابل تشخیص است که مربوط به پراش پرتو ایکس از صفحات بلوری ۱۰۰، ۱۱۰ و ۲۰۰ در ساختار SBA-15 است. شدیدترین پیک در  $2\theta = 9.3^\circ$  مشاهده گردید که مربوط به پراش پرتو ایکس از صفحه بلوری ۱۰۰ است و بیانگر ساختار نانوحفره است. هم‌چنین حضور دو پیک دیگر با شدت کم در  $2\theta = 1.55^\circ$  و  $2\theta = 1.77^\circ$  به ترتیب مربوط به پراش پرتو ایکس از صفحه‌های بلوری ۱۱۰ و ۲۰۰ است. مشاهده سه پیک مذکور بیانگر ساختار نانوحفره‌ای دو بعدی شش وجهی (p6mm) است (۲۱، ۱۸) که در آن واحدهای سلولی شش وجهی در ساختار

بلوری با نظم زیادی تکرار شده‌اند. با مقایسه الگوی پراش SBA-15 سنتز شده در این تحقیق با آن چه در منابع علمی معتبر گزارش شده است، میان حفره سنتز شده از نظر ساختار بلوری با ساختار میان حفره‌ای منظم دو بعدی شش وجهی گزارش شده در SBA-15 مطابقت دارد (۲۳، ۲۲).

در الگوی مربوط به CMK-3 فقط پیک مربوط به صفحه ۱۰۰ به خوبی قابل تشخیص است و دو پیک دیگر مانند SBA-15 به وضوح قابل تشخیص نیستند. دلیل این امر می‌تواند تنگ‌شدگی سایز حفرات یا پهن‌شدگی در توزیع سایز حفرات در طی فرایند نانو کستینگ باشد. با این وجود این امری غیر عادی برای نانو حفره‌های کربنی نیست به عنوان مثال ساینی و یپین و همکاران به طور مشابه در هنگام ساخت میان حفره کربنی با استفاده از قالب SBA-16 دریافتند، پیک‌های میان حفره‌های کربنی مانند میان حفره‌های سیلیسی خیلی واضح نیستند (۲۴). شدیدترین پیک در  $2\theta = 0.97^\circ$  مشاهده گردید که مربوط به پراش پرتو ایکس از صفحه بلوری ۱۰۰ است و بیانگر ساختار نانو حفره است. با مقایسه الگوی پراش CMK-3 سنتز شده در این تحقیق با آن چه در منابع علمی معتبر گزارش شده است، نانو حفره سنتز شده از نظر ساختار بلوری با ساختار نانو حفره‌ای منظم دو بعدی شش وجهی گزارش شده در CMK-3 مطابقت دارد (۲۵). نتایج هم‌دمای جذب-واجذب نیتروژن نانو حفره سیلیسی SBA-15 نانو حفره کربنی CMK-3 سنتز شده در تصویر شماره ۲ نشان داده شده است. طبق طبقه‌بندی آیوپاک شکل این هم‌دما برای هر دو نانو حفره سنتز شده از نوع نانو حفره با اندازه حفرات ۲ تا ۵۰ نانومتر است (۲۵).

با مقایسه نمونه سنتز شده در این تحقیق و نمونه مشابه سنتز شده توسط زائو و همکاران، به خوبی مشخص است که نتایج آنالیز BET با نتایج مطالعات صورت گرفته در این زمینه مطابقت داشته و تاکید کننده ساختار نانو حفره‌ای در SBA-15 و CMK-3 سنتز شده

می‌باشد (۱۷). نمودار BJH که در تصویر شماره ۲ (داخل تصویر) آورده شده است، به صورت لگاریتمی توزیع اندازه حفرات را در SBA-15 و CMK-3 سنتز شده نشان می‌دهد. با استفاده از معادله BJH، میانگین قطر حفره‌ها برای SBA-15،  $9.7 \text{ nm}$  و برای CMK-3،  $3.651 \text{ nm}$  به دست آمد. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نشان داده شده در تصویر شماره ۳ ساختار CMK-3 سنتز شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که در تصویر مشخص است، وجود ساختار شش وجهی منظم تایید کننده ساختار این ترکیب است. تصویر گرفته شده در این مطالعه با مطالعه جون و همکاران مشابهت دارد (۲۵).

#### تاثیر pH بر کارایی فرایند

pH هم از طریق تاثیر بر آلایند و هم تاثیر بر سطح جاذب بر فرایند جذب موثر است (۲۷). نتایج نشان داد بیش‌ترین کارایی حذف در pH ۵ بوده و از pH ۵ به بالا از کارایی حذف کم می‌شود. علت این نتیجه به ساختار ۲ و ۴ دی نیتروفل و  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  جاذب CMK-3 بر می‌گردد  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  نقطه‌ای است که در آن بار در سطح جاذب صفر است و در pH های بالاتر از آن بار در سطح جاذب منفی است و در pH های پایین‌تر از آن سطح جاذب دارای بار مثبت است (۲۷). در این مطالعه  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  نانو حفره کربنی CMK-3، ۶/۳۷ محاسبه شد. با توجه به این که ثابت اسید و باز ۴ و ۲ دی نیتروفل ( $\text{pK}_a$ ) معادل ۴/۱۱ است یا به عبارتی در pH بالاتر از این مقدار به صورت آنیون‌های ۴ و ۲ دی نیتروفلو کسی می‌باشد (۲۸)، بهترین pH جذب، محدوده  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  تا  $\text{pK}_a$  یا ۶/۳۷ تا ۴/۱۱ یا همان pH معادل ۵ می‌اشد. به عبارت دیگر ۴ و ۲ دی نیتروفل به صورت خنثی و یا دارای بار منفی بوده و سطح جاذب دارای بار مثبت می‌باشد و این دو همدیگر را به شدت جذب می‌کنند (۲۰). این مساله در مطالعات دیگران نیز تایید شده است. در مطالعه Lazo-Cannata و همکارانش (۲۹) که به بررسی اثر pH و قدرت یونی در حذف فل و

نیتروفل توسط نانو کره‌های کربنی پرداختند، نیز این مطلب تایید شده است. هم‌چنین در مطالعه peng و همکارانش که حذف رنگ توسط نانوحفره کربنی CMK-3 بررسی شده نیز با افزایش pH کارایی حذف رنگ کاهش پیدا کرده است (۳۰).

در مطالعه‌ای که توسط Kim و همکارانش بر روی حذف ۴و۲ دی نیتروفل توسط کربن فعال انجام شد نیز با افزایش pH کارایی حذف کاهش پیدا کرد (۳۱). با افزایش زمان تماس کارایی جذب افزایش پیدا کرد و با افزایش زمان تا ۱۰۰ دقیقه، جذب CMK-3 به حداکثر کارایی خود در حذف ۴و۲ دی نیتروفل رسید و بعد از این زمان مقدار جذب ثابت باقی ماند و افزایشی در آن مشاهده نشد. نتایج مطالعه ما با مطالعه Chaara و همکاران که بر روی حذف نیتروفل با استفاده از هیدروکسیدهای دولایه آلومینیوم و منیزیم و ترکیبات کلسینه شده این ترکیبات انجام شده مطابقت دارد (۳۲). یکی از پارامترهای مهم در مطالعات جذب تعیین دوز بهینه جذب می‌باشد و در واقع این یک کار اقتصادی محسوب می‌شود و باید بتوان با کم‌ترین مقدار جذب بیش‌ترین کارایی را در حذف به دست آورد. با توجه به نمودار شماره ۳ با افزایش دوز جذب از ۰/۲ گرم بر لیتر تا ۰/۴ گرم بر لیتر کارایی جذب افزایش پیدا می‌کند و راندمان حذف از ۵۹ درصد به ۹۶ درصد می‌رسد. اما با اضافه کردن مقدار جذب بیش‌تر از این حد افزایشی در جذب مشاهده نشد و مقدار ۰/۴ گرم بر لیتر به عنوان دوز بهینه در نظر گرفته شد. در واقع با بیش‌تر شدن مقدار جذب سطح بزرگتری برای جذب در دسترس قرار می‌گیرد و به همین خاطر راندمان جذب آلاینده بیش‌تر می‌شود. نتایج این مطالعه

نشان داد کارایی حذف ۴و۲ دی نیتروفل توسط CMK-3 تابعی از غلظت اولیه آن می‌باشد. به طوری که در غلظت‌های ۱۰ تا ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر کارایی حذف کاهش پیدا نکرد اما در غلظت‌های بالاتر کارایی حذف کاهش پیدا کرد. دلیل این پدیده این است که ظرفیت مکان‌های فعال جذب در جاذب پر می‌شود و در غلظت‌های بالاتر جاذب دیگر محل‌های خالی برای جذب بیش‌تر ندارد. نتایج این مطالعه با مطالعه رحمانی مطابقت دارد (۲۷). نتایج این مطالعه نشان داد سنتز نانو حفره‌های SBA-15 و CMK-3 به خوبی انجام شده است. هم‌چنین نانو حفره کربنی CMK-3 یک جاذب با ظرفیت جذب بالا برای حذف ۴و۲ دی نیتروفل می‌باشد. نتایج نشان داد با کاهش pH و افزایش زمان تماس، کارایی حذف افزایش پیدا می‌کند. هم‌چنین با افزایش دوز جاذب راندمان حذف افزایش می‌یابد. با این دوز از جاذب تا غلظت‌های اولیه ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر کارایی حذف در حد مطلوب حفظ می‌شود و در غلظت‌های بیش‌تر راندمان کاهش چشمگیر دارد. pH بهینه و زمان تعادل در فرایند جذب به ترتیب، ۵ و ۱۰۰ دقیقه محاسبه شد. دوز بهینه جاذب ۰/۴ گرم در لیتر محاسبه شد. در شرایط بهینه ظرفیت جذب ۴و۲ دی نیتروفل توسط CMK-3 ۱۹۴ میلی گرم بر گرم محاسبه شد.

## سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از معاونت محترم تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی گلستان که حمایت مالی این تحقیق را انجام داده است، کمال تشکر را دارند.

## References

- Shiyun Z, Xuesong Z, Daotang L. Ozonation of naphthalene sulfonic acids in aqueous solutions. Part I: elimination of COD, TOC and increase of their biodegradability. Water Res 2002; 36(5): 1237-1243.
- Dadban Shahamat Y, Sadeghi M, Shahryari A, Okhovat N, Bahrami Asl F, Baneshi MM. Heterogeneous catalytic ozonation of 2, 4-dinitrophenol in aqueous solution by magnetic carbonaceous nanocomposite: catalytic activity

- and mechanism. *Desalination Water Treat* 2015; 1-10.
3. Shabani M. Study of groundwater quality variation in arsanjan plain. *Journal of Physical Geography* 2007; 1(3): 71-82 (Persian).
  4. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Addendum to the Toxicological Profile for Dinitrophenols. Atlanta: Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, 1995.
  5. Ahmadimoghaddam M, Mesdaghinia A, Naddafi K, Nasser S, Mahvi A, Vaezi F, et al. Degradation of 2, 4-dinitrophenol by photo fenton process. *Asian J Chem* 2010; 22(2): 1009-1016.
  6. Zazouli MA, Veisi F, Veisi A. Modeling Bisphenol A Removal from Aqueous Solution by Activated Carbon and Eggshell. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2013; 22(2): 129-138 (Persian).
  7. Dyanati-Tilaki R-A, Zazooli M-A, Yazdani J, Alam-Ghaliloo M, Rostamali E. Degradation of 4-chlorophenol by sunlight using catalyst of zinc oxide. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2014; 23(2): 196-201 (Persian).
  8. Solaimani-Sardo M, Vali AA, Ghazavi R, Saidi-Goraghan HR. Trend Analysis of Chemical Water Quality Parameters; Case study Cham Anjir River. *Irrigation & Water Engineerin* 2013; 3(12): 95-106.
  9. Mukherjee S, Kumar S, Misra AK, Fan M. Removal of phenols from water environment by activated carbon, bagasse ash and wood charcoal. *Chem Eng J* 2007; 129(1): 133-142.
  10. Nakagawa K, Namba A, Mukai SR, Tamon H, Ariyadejwanich P, Tanthapanichakoon W. Adsorption of phenol and reactive dye from aqueous solution on activated carbons derived from solid wastes. *Water Res* 2004; 38(7): 1791-1798.
  11. Førland GM, Blokhuis AM. Adsorption of phenol and benzyl alcohol onto surfactant modified silica. *J Colloid Interf Sci* 2007; 310(2): 431-435.
  12. Yapar S, Yilmaz M. Removal of phenol by using montmorillonite, clinoptilolite and hydrotalcite. *Adsorption* 2005; 10(4): 287-298.
  13. Navarro AE, Cuizano NA, Lazo JC, Sun-Kou MR, Llanos BP. Comparative study of the removal of phenolic compounds by biological and non-biological adsorbents. *J Hazard Mater* 2009; 164(2): 1439-1446.
  14. Boyd SA, Shaobai S, Lee J-F, Mortland MM. Pentachlorophenol sorption by organo-clays. *Clays Clay Miner* 1988; 36(2): 125-130
  15. Anbia M, Lashgari M. Synthesis of amino-modified ordered mesoporous silica as a new nano sorbent for the removal of chlorophenols from aqueous media. *Chem Eng J* 2009; 150(2-3): 555-560.
  16. Simpson NJK. *Solid-Phase Extraction: Principles, Techniques, and Applications*. Florida: CRC Press; 2000.
  17. Zhao D, Feng J, Huo Q, Melosh N, Fredrickson GH, Chmelka BF, et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Scienc* 1998; 279(5350): 548-552.
  18. Jun S, Joo SH, Ryoo R, Kruk M, Jaroniec M, Liu Z, et al. Synthesis of new, nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure. *J Am Chem Soc* 2000; 122(43): 10712-10713.
  19. Safari N, MeftahHlghy M. Review and zoning basingroundwater quality Gorgan-Gharehsou to devote to agriculture. *Proceedings of the 1<sup>th</sup>ed National Conference on Modern Agricultural Sciences & Technologies (MAST)*; 2011, Sep 10-12; Iran, Zanjan.
  20. Carvajal-Bernal AM, Gómez F, Giraldo L,

- Moreno-Piraján JC. Adsorption of phenol and 2, 4-dinitrophenol on activated carbons with surface modifications. *Microporous Mesoporous Mater* 2015; 209: 150-156.
21. Lee JS, Joo SH, Ryoo R. Synthesis of mesoporous silicas of controlled pore wall thickness and their replication to ordered nanoporous carbons with various pore diameters. *J Am Chem Soc* 2002; 124(7): 1156-1157.
  22. Kruk M, Jaroniec M, Ryoo R, Joo SH. Characterization of ordered mesoporous carbons synthesized using MCM-48 silicas as templates. *J Phys Chem B* 2000; 104(33): 7960-7968.
  23. Fuertes AB, Nevskaya DM. Control of mesoporous structure of carbons synthesised using a mesostructured silica as template. *Micropor Mesopor Mat* 2003; 62(3): 177-190.
  24. Saini VK, Andrade M, Pinto ML, Carvalho AP, Pires J. How the adsorption properties get changed when going from SBA-15 to its CMK-3 carbon replica. *Sep Purif Technol* 2010; 75(3): 366-376.
  25. Fuertes AB. Synthesis of ordered nanoporous carbons of tunable mesopore size by templating SBA-15 silica materials. *Microporous Mesoporous Mater* 2004; 67(2): 273-281.
  26. Peng X, Hu F, Lam FL, Wang Y, Liu Z, Dai H. Adsorption behavior and mechanisms of ciprofloxacin from aqueous solution by ordered mesoporous carbon and bamboo-based carbon. *J Colloid Interface Sci* 2015; 460: 349-60.
  27. Rahmani A, Gh A, Barjasteh Asgari F, Hedayati Kamran E, Alijani F. Investigation of Phenol Removal from Aqueous Solutions Using Copper-Impregnated Pumice. *J Hamadan Univ Med Sci* 2011; 17(4): 50-56 (Persian).
  28. Wei X, Zhou Z, Hao T, Li H, Zhu Y, Gao L, et al. A novel molecularly imprinted polymer thin film at surface of ZnO nanorods for selective fluorescence detection of para-nitrophenol. *RSC Advances* 2015; 5(55): 44088-44095.
  29. Lazo-Cannata JC, Nieto-Márquez A, Jacoby A, Paredes-Doig AL, Romero A, Sun-Kou MR, et al. Adsorption of phenol and nitrophenols by carbon nanospheres: Effect of pH and ionic strength. *Sep Purif Technol* 2011; 80(2): 217-224.
  30. Peng X, Huang D, Odoom-Wubah T, Fu D, Huang J, Qin Q. Adsorption of anionic and cationic dyes on ferromagnetic ordered mesoporous carbon from aqueous solution: Equilibrium, thermodynamic and kinetics. *J Colloid Interface Sci* 2014; 430: 272-282.
  31. Kim SJ, Shim WG, Kim TY, Moon H, Kim SJ, Cho SY. Adsorption equilibrium characteristics of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid and 2, 4-dinitrophenol on granular activated carbons. *Korean J Chem Eng* 2002; 19(6): 967-977.
  32. Chaara D, Pavlovic I, Bruna F, Ulibarri M, Draoui K, Barriga C. Removal of nitrophenol pesticides from aqueous solutions by layered double hydroxides and their calcined products. *Appl Clay Sci* 2010; 50(3): 292-298.