ORIGINAL ARTICLE

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

Hadi Rahimzadeh Barzoki[1],
Alireza Rahmani[2],
Yousef Dadban Shahamat[3],
Somayeh Beirami[4]

[1] MSc in Environmental Health Engineering, Environmental Health Research Center, Faculty of Health, Golestan University of Medical Sciences, Gorgan, Iran
[2] Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Hamedan University of Medical Sciences, Hamedan, Iran
[3] Assistant Professor, Environmental Health Research Center, Golestan University of Medical Sciences, Gorgan, Iran
[4] 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).

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-03-29]

پژوهشی

مجله دانشگاه علوم پزشکی مازندران
دوره بیست و ششم شماره ۱۳۵ فروردین سال ۱۳۹۵ (۱۲۹-۱۱۹)

جذب ۲و۴ دی نیتروفنل از محلول های آبی با استفاده از نانوحفره کربنی CMK-3

هادی رحیم زاده برزکی[۱]
علیرضا رحمانی[۲]
یوسف دادبان شهامت[۳]
سمیه بیرامی[۴]

چکیده

سابقه و هدف: ۲و۴ دی نیتروفنل به طور گسترده برای تولید رنگ، چسب و مواد نگهدارنده چوب، حلال‌ها، مواد قابل انفجارو آفت‌کش‌ها استفاده می‌شود. 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 ۲و ۴ دی نیتروفنل از محلول‌های آبی است.

مواد و روش‌ها: این پژوهش یک مطالعه تجربی است. ابتدا نانوحفره سیلیسی SBA-15 سنتز شد وجهت سنتز نانو حفره کربنی CMK-3 مورد استفاده قرار گرفت و از آن برای مطالعات جذب ۲و ۴ دی نیتروفنل از محلول‌های آبی در یک رآکتور ناپیوسته استفاده گردید. برای تعیین مشخصات ساختاری ترکیبات سنتز شده از روش‌های BET، XRD و TEM استفاده شد. تاثیر پارامترهای pH (۳-۱۱) ، زمان تماس (۲۰-۱۸۰ دقیقه)، غلظت اولیه۲و۴ دی نیتروفنل (۱۰ تا ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر) و دوز جاذب (۰/۲ تا ۱/۲گرم در لیتر) مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج نشان داد با کاهش pH و غلظت اولیه ۲و۴ دی نیتروفنل و افزایش زمان تماس و دوز جاذب، کارایی حذف افزایش پیدا می‌کند. 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 ۲و۴ دی نیتروفنل توسط CMK-3، ۱۹۴ میلی‌گرم بر گرم محاسبه شد.

استنتاج: به طور کلی نانو حفره کربنی CMK-3 از ظرفیت جذب بالایی در حذف ۲و۴ دی نیتروفنل از محلول‌های آبی برخوردار است. در صورت تولید این ماده در سطح تجاری، تولید می‌توان از آن در تصفیه کامل پساب‌های آلوده به نیتروفنل استفاده کرد.

واژه های کلیدی: نانوحفره کربنی CMK-3، ۲و۴ دی نیتروفنل، جذب، محلول های آبی

مقدمه

ترکیبات نیتروفنل از مشتقات فنل می‌باشند و از دسته مواد آلی به شمار می‌روند که به مقدار زیاد در صنایع مختلف کاربرد دارند(۱). با توجه به سمیت زیاد، ۲و۴ دی نیتروفنل از طرف سازمان حفاظت محیط زیست

مولف 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

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-03-29]

آمریکا به عنوان یکی از آلاینده‌های دارای تقدم معرفی شده است و مقدارآن در آب‌های طبیعی باید کم‌تر از ۱۰ng/L باشد(۲). دی نیتروفنل (مخلوط تجاری ایزومر ۲و۳ - ۲و۶ و به‌طور عمده ایزومر ۲و۴) مهم‌ترین ترکیب نیتروفنل است که به طور گسترده برای تولید رنگ‌های نیتروز و مشتقات آن، اسید پیکریک، اسید پیکرامیک، دی آمینوفنل دی هیدروکلراید، چسب و مواد نگهدارنده چوب، حلال‌ها، پلاستی سایزرها، مواد قابل انفجار، آفت‌کش‌هایی نظیر پاراتیون و نیتروفن استفاده می‌شود(۳). با وجود عدم اجماع در مورد سرطان زا بودن این ترکیبات، تماس طولانی مدت با نیتروفنل 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، اگزما، از بین رفتن ناخن ها، 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(۷-۵). 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(۱۰،۹)، سیلیکا (۱۱)، مونت موریلونیت(۱۲) و خاک رس هستند (۱۴،۱۳).

در سال‌های اخیر ترکیبات جامد با ابعاد نانومتر به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی خاص خود به عنوان جاذب مورد توجه قرارگرفته‌اند. 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 بر هم‌کنش 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 LB_2O_3/TiO_2، نانو TiO_2، نانو لوله‌های کربنی، نانوذرات مغناطیسی(۱۶،۱۵). در این تحقیق نانوحفره کربنی CMK-3 با استفاده از نانوحفره سیلیسی SBA-15 ساخته شد و به عنوان جاذب برای حذف۲و۴ دی‌نیترو فنل از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفت.

مواد و روش ها

در این مطالعه تجربی آزمایشگاهی که به‌طور ناپیوسته در ارلن‌هایی به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر انجام شد، از نانوحفره 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) به‌عنوان منبع سیلیس و پلورونیک ۱۲۳ (p123) به عنوان سورفاکتانت ساخت شرکت سیگما آلدریچ استفاده شد. ساکارز، اسید سولفوریک و متانول و اتانول از شرکت مرک تهیه شد. برای انجام آزمایشات جذب از ۲و۴ دی نیتروفنل 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 میلی‌گرم در لیتر ۲و۴ دی نیتروفنل در آب مقطر تهیه شدند. برای تهیه اسید رقیق در تنظیم pH، از

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-03-29]

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 دهزارم گرم و برای اندازه‌گیری 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 سنتز جاذب استفاده گردید. برای سنجش مقدار ۲و۴ دی نیتروفنل از اسپکتروفوتومتر Jennwey-RS232 استفاده شد.

سنتز نانوحفره سیلیسی SBA-15 و نانوحفره کربنی CMK-3

سنتز نانوحفره SBA-15 طبق روش اصلاح شده Zhao و همکاران(۱۷) در شرایط بسیار اسیدی و با استفاده از تتراتیل‌اورتوسیلیکات (TEOS) به‌عنوان منبع سیلیس انجام شد. بطور خلاصه ۲ گرم از پلورونیک P123 در ۶۰ گرم اسیدکلریدریک ۲ مولار و ۱۵گرم 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 مجدد 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).

سنتز 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 هم زده 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 هم زده 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 سنتز شده از روش‌های BET، XRDو TEM استفاده شد. هم‌چنین pH_{pzc} (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 میلی‌گرم) اضافه شد و محلول‌ها به مدت ۴۸ ساعت

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-03-29]

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 ۲و۴ دی نیتروفنل با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم 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 ۲و۴ دی نیتروفنل نمونه‌هایی با غلظت‌های (صفرتا ۲۰ میلی‌گرم در لیتر) و (۵۰ تا ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر) تهیه شد. سنجش غلظت نیتروفنل در نمونه‌های استاندارد و مجهول با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر 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 ۲و۴ دی‌نیتروفنل (۱۰-۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر) و دوز جاذب (۰/۲-۱/۲ گرم در لیتر) در فرایند جذب مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌های جذب در ارلن‌های ۱۰۰ میلی‌لیتری، با ۵۰ میلی‌لیتر از محلول ۲و۴ دی‌نیتروفنل انجام شد. در این آزمایش‌ها ۵۰ میلی‌لیتراز محلول ۲و۴دی نیترو فنل 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 اسپکتروفوتومتر در طول موج ۳۷۰ nm جذب قرائت شد.

بررسی تاثیر پارامتر های موثر بر جذب

به منظور تعیین pH بهینه ابتدا با ثابت نگه داشتن غلظت اولیه آلاینده (۱۰۰میلی‌گرم در لیتر)، دوز جاذب (۰/۴ گرم در لیتر) و زمان تماس (۱۵۰دقیقه) pH در محدوده ۳ تا ۱۱در 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 به‌دست آوردن زمان تماس بهینه با ثابت نگه داشتنpH(۵)، دوز جاذب (۰/۴گرم در لیتر) و غلظت اولیه آلاینده (۱۰۰میلی گرم در لیتر) و زمان تماس‌های متفاوت (۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰، ۱۵۰، و۱۸۰ 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 میلی‌گرم 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 (۱۰۰دقیقه) و دوز جاذب (۰/۴ گرم در لیتر)، محلول‌هایی با غلظت های متفاوت از ۲و۴ دی نیتروفنل (۱۰-۲۰-۵۰-۱۰۰-۱۵۰-۲۰۰-۲۵۰-۳۰۰-۴۰۰ و ۵۰۰) ساخته و آزمایشات جذب انجام شد.

یافته ها

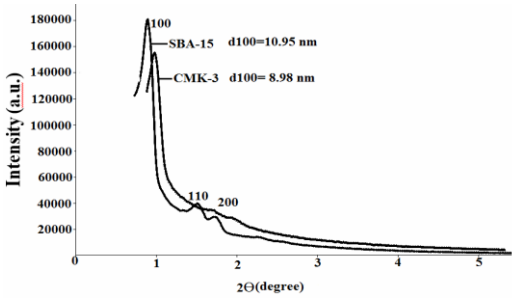
مشخصات ساختاری مواد سنتز شده

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.

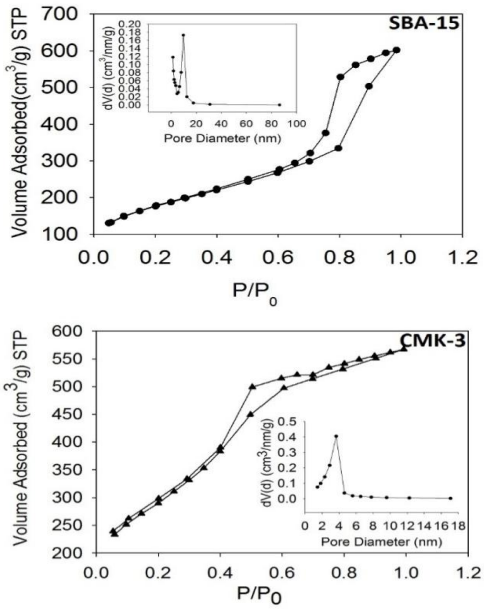
جدول شماره ۱: خصوصیات ساختاری نانوحفره سیلیسی SBA-15 و نانوحفره کربنی CMK-3

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

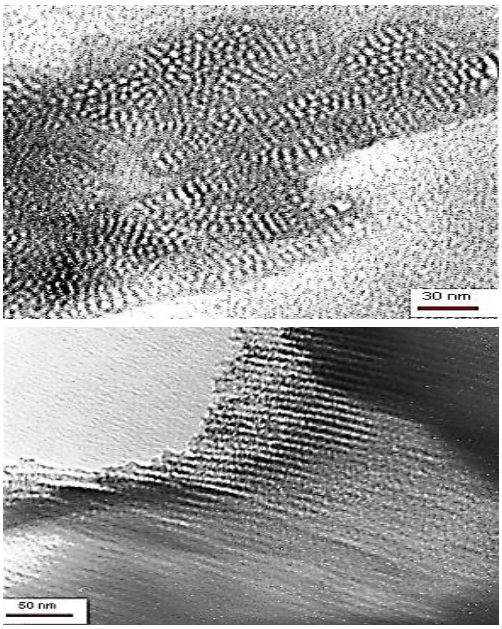
[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-03-29]



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



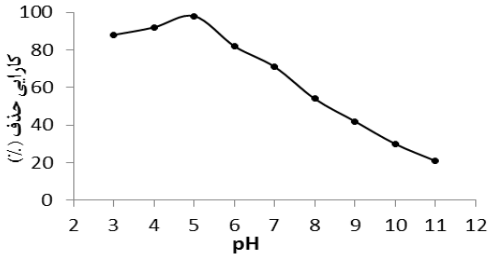
تصویر شماره ۲: ایزوترم جذب– واجذب نیتروژن SBA-15 و CMK-3 (توزیع اندازه حفرات SBA-15 و CMK-3 داخل شکل)



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

بررسی تاثیر pH بر کارایی فرایند

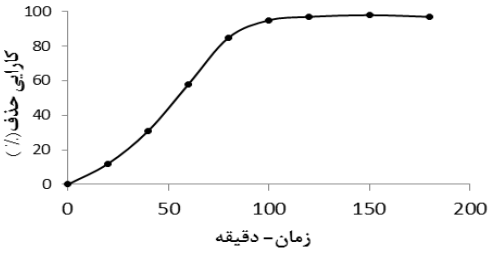
نمودار شماره ۱ تاثیر pH را بر کارایی جذب ۲و۴ دی نیترو فنل توسط CMK-3 نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است با افزایش pH کارایی حذف کاهش پیدا می‌کند. بیش‌ترین کارایی جذب مربوط به pH ۵ و ۹۸درصد بوده و کم‌ترین کارایی جذب در pH ۱۱و ۲۱درصد بوده است.



نمودار شماره ۱: تاثیر pH بر کارایی جذب ۲و۴ دی نیترو فنل توسط CMK-3 (غلظت ۲و۴ دی نیترو فنل 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 را بر کارایی جذب ۲و۴ دی نیترو فنل 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 ۹۸درصد 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.

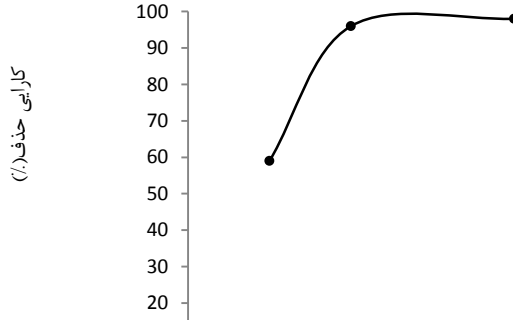


نمودار شماره ۲: تاثیر زمان تماس بر کارایی جذب ۲و۴ دی نیترو فنل توسط CMK-3 (غلظت ۲و۴ دی نیتروفنل ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، pH= ۵ و دوز جاذب ۰/۶ گرم در لیتر)

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-03-29]

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 میلی‌گرم در لیتر ۲و۴ دی نیتروفنل 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 ۲و۴ دی نیترو فنل توسط CMK-3 (غلظت ۲و۴ دی نیترو فنل ۱۰۰میلی گرم، زمان تماس ۱۰۰دقیقه، pH= ۵)

بررسی تاثیر غلظت اولیه۲و۴ دی نیتروفنل بر کارایی فرایند

در مرحله آخر با توجه به آزمایشات قبل و با مشخص شدن pH بهینه که مقدار آن ۵ به‌دست آمد و زمان تعادل که ۱۰۰ دقیقه محاسبه شد، دوز جاذب که ۰/۴ گرم در لیتر محاسبه شد، تعداد ۱۰ محلول ۲و۴ دی نیتروفنل با غلظت های متفاوت از ۱۰ تا ۵۰۰ میلی‌گرم 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 میلی‌گرم بر لیتر ۲و۴ دی نیتروفنل در محلول، کارایی جذب کاهش پیدا نکرده و حدود ۹۶ درصد بوده است. ولی در غلظت‌های بالای ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر کارایی جاذب کاهش پیدا کرده به‌طوری‌که در غلظت ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر، جاذب فقط ۲۸ درصدکارایی برای حذف ۲و۴ دی نیتروفنل داشته است. ضمناً در این آزمایشات حداکثر ظرفیت جاذب CMK-3 برای حذف ۲و۴ دی نیتروفنل تحت شرایط بهینه(pH=۵، دوز جاذب ۰/۴ گرم در لیتر و زمان تماس۱۰۰دقیقه)۱۹۴ میلی گرم بر گرم محاسبه شد.



نمودار شماره ۴: تاثیر غلظت اولیه ۲و۴ دی نیترو فنل بر فرآیند جذب (pH 5، دوز جاذب ۰/۴ گرم در لیتر و زمان تماس۱۰۰دقیقه)

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 ۲θ =۰/۹۳ 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 ۲θ =۱/۵۵ و ۲θ =۱/۷۷ 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

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-03-29]

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 وپین و همکاران به طور مشابه در هنگام ساخت میان‌حفره کربنی با استفاده از قالب SBA-16 دریافتند، پیک‌های میان‌حفره‌های کربنی مانند میان‌حفره‌های سیلیسی خیلی واضح نیستند(۲۴). شدیدترین پیک در $2\theta = 0/97$ 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، نانوحفره سنتز شده از نظر ساختار بلوری با ساختار نانوحفره‌ای منظم دو بعدی شش وجهی گزارش شده در CMK-3 مطابقت دارد(۲۵). نتایج هم دمای جذب–واجذب نیتروژن نانوحفره سیلیسی SBA-15 نانوحفره کربنیCMK-3 سنتز شده در تصویر شماره ۲ نشان داده شده است. طبق طبقه‌بندی آیوپاک شکل این هم دما برای هر دو نانوحفره سنتز شده از نوع نانوحفره 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 تاکیدکننده ساختار نانوحفره‌ای در SBA-15 وCMK-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 برایSBA-15، ۹/۷ nm و برای CMK-3، ۳/۶۵۱nm به‌دست آمد. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نشان داده شده در تصویر شماره ۳ ساختار CMK-3 سنتز شده را نشان می‌دهد. همان‌طورکه در تصویر مشخص است، وجود ساختار شش وجهی منظم تاییدکننده 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 آلاینده 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 می شود. علت این نتیجه به ساختار ۲و۴ دی نیتروفنل و pH_{pzc} جاذب CMK-3 بر می‌گردد pH_{pzc} نقطه‌ای است که در آن بار در سطح جاذب صفر است و در pHهای بالاتر از آن بار در سطح جاذب منفی است و در pHهای پایین‌تر از آن سطح جاذب دارای بار مثبت است(۲۷). در این مطالعه pH_{pzc} نانوحفره کربنی CMK-3، ۶/۳۷ محاسبه شد. با توجه به این‌که ثابت اسید و باز ۲و۴ دی نیتروفنل(p_{Ka}) معادل ۴/۱۱ است یا به عبارتی در pH بالاتر از این مقدار به صورت آنیون‌های ۲و۴- دی نیتروفنوکسی می‌باشد(۲۸)، بهترین pH جذب، محدوده (pH_{pzc} تا p_{Ka}) یا ۶/۳۷ تا ۴/۱۱ یا همان pH معادل ۵ می اشد. به عبارت دیگر ۲و۴ دی نیتروفنل 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 تاییدشده است. درمطالعه Lazo-Cannata و همکارانش(۲۹) که به بررسی اثر pH و قدرت یونی درحذف فنل و

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-03-29]

نیتروفنل 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 ۲و۴ دی نیتروفنل 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، جاذب CMK-3 به حداکثر کارایی خود در حذف ۲و۴ دی نیتروفنل 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 نیتروفنل با استفاده از هیدروکسیدهای دولایه آلومینیوم و منیزیوم و ترکیبات کلسینه شده این ترکیبات انجام شده مطابقت دارد(۳۲). یکی از پارامترهای مهم در مطالعات جذب تعیین دوز بهینه جاذب می‌باشد و در واقع این یک کار اقتصادی محسوب می‌شود و باید بتوان با کم‌ترین مقدار جاذب بیش‌ترین کارایی را در حذف به دست آورد. با توجه به نمودار شماره ۳ با افزایش دوز جاذب از ۰/۲ گرم بر لیتر تا ۰/۴ گرم بر لیتر کارایی جذب افزایش پیدا می‌کند و راندمان حذف از ۵۹درصد به ۹۶درصد می‌رسد. اما با اضافه کردن مقدار جاذب بیش‌تر از این حد افزایشی در جذب مشاهده نشد و مقدار ۰/۴ گرم بر لیتر به عنوان دوز بهینه درنظر گرفته شد. در واقع با بیش‌تر شدن مقدار جاذب سطح بزرگ‌تری برای جذب در دسترس قرار می‌گیرد و به همین خاطر راندمان جذب آلاینده بیش‌تر می‌شود. نتایج این مطالعه نشان داد کارایی حذف ۲و۴ دی نیتروفنل توسط CMK-3 تابعی از غلظت اولیه آن می‌باشد. به طوری‌که در غلظت‌های ۱۰تا۲۰۰ میلی‌گرم 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 ۲و۴ دی نیتروفنل 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 میلی‌گرم 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 ۲و۴ دی نیتروفنل توسط CMK-3 ۱۹۴ میلی‌گرم 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

1. 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.

2. 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

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-03-29]

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, Nasseri 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, Blokhus 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 1thed National Conference on Modern Agricultural Sciences & Technologies (MAST); 2011, Sep 10-12; Iran, Zanjan.
20. Carvajal-Bernal AM, Gómez F, Giraldo L,

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-03-29]

Moreno-Pirajᾶn 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, Nevskaia 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 changedwhen 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.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-03-29]