

بررسی کارایی مزوپور MCM-41 با ساختار نانو حفره در حذف آلاینده فنل از آب

کیومرث آقاپور^۴

خسرو جدیدی^۲

سید حسین هاشمی^۲

نسترن رازقی^۱

پذیرش ۹۲/۹/۹

(دریافت ۹۲/۴/۲۵)

چکیده

برخی از آلاینده‌های آب و پساب با استفاده از روش‌های معمول و سنتی تصفیه از بین نمی‌روند؛ لذا استفاده از روش‌های نوین با کارایی بالاتر و هم‌سویی بیشتر با محیط زیست، مورد توجه محققان قرار گرفته است. هدف اصلی این پژوهش، بررسی کارایی حذف فنل از آب با استفاده از مواد کریستالی موبیل (MCM-41) عامل دار MCM-SiC₃H₆NH₂، Fe-MCM-41، Ti-MCM-41 و Mo-MCM-41 و ماده MCM-41 بدون عامل کلسینه شده و نشده بود. در این پژوهش ماده MCM-41 به روش هیدروترمال سنتز شد. برای شناسایی جاذب‌های سنتز شده، آنالیزهای SEM، XRD و FTIR صورت گرفت و میزان جذب آلاینده آلی فنل بررسی شد. آزمایش‌های جذب بر روی جاذب، درون راکتور ناپیوسته به صورت اندازه‌گیری جذب سطحی انجام شد و اثر پارامترهای تأثیرگذار بر فرایند جذب مانند مقدار جاذب، دانه‌بندی ذرات جاذب و pH با نرم‌افزار آماری استاتیستیکس بررسی شد. نتایج نشان داد، مقدار جاذب و pH دارای بیشترین اثر بر جذب است. نتایج این پژوهش نشان داد که MCM-41 بدون عامل، دارای ظرفیت بالایی برای حذف فنل از آب است و بهترین مقدار جاذب برای حذف حدود ۹۵ درصدی فنل، ۱ گرم از جاذب در ۵۰ میلی‌گرم در لیتر فنل، با اندازه ذرات جاذب کمتر از ۰/۰۱۸ میلی‌متر و در pH ۷ تا ۹ است.

واژه‌های کلیدی: فنل، مزوپور MCM-41، جذب سطحی، سورفاکتانت، ایزوترم های جذب

Performance of Mesopore MCM-41 with a Nanoporous Structure in Removing Phenol from Water

N. Razeghi¹

S.H. Hashemi²

Kh. Jadidi³

K. Aghapoor⁴

(Received July 16, 2013 Accepted Nov. 30, 2013)

Abstract

Some water and wastewater pollutants cannot be eliminated by traditional treatment methods. This has encouraged workers to focus on high performance and environmentally friendly methods for their removal. The main objective of this study was to evaluate the performance of the modified mobile crystalline matter (MCM-41) including Ti-MCM-41, Fe-MCM-41, MCM-SiC₃H₆NH₂, Mo-MCM-41, and unmodified MCM-41 in phenol removal from water. For the purposes of this study, MCM-41 was synthesized by hydrothermal methods. SEM, XRD, and FTIR analyses were used to determine phenol adsorption. Adsorption was measured in a batch reactor and the parameters affecting the adsorption process such as sorbent quantity, sorbent particle size, and pH were studied using the Statistix statistical software. The results showed that the unmodified MCM-14 has a great potential as a phenol adsorbent from water. The optimum amount of adsorbent for a phenol removal efficiency of about 95% was found to be 1 g of MCM-41 with a pore diameter of below 0.018 mm in 50 ml of phenol and a pH range of 7-9.

Keywords: Phenol, MCM-41 Mesopore, Adsorption, Surfactants, Adsorption Isotherms.

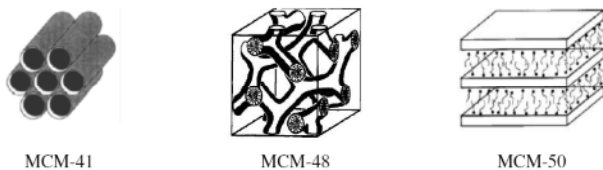
1. M.Sc. of Environmental Resources Eng., Environmental Sciences Research Institute (ESRI), Dept. of Environmental Pollutants, Shahid Beheshti University, Tehran
2. Assist. Prof. of Environmental Sciences Research Institute (ESRI), Dept. of Environmental Pollutants, Shahid Beheshti University, Tehran (Corresponding Author) (+98 21) 22431971 h_hashemi@sbu.ac.ir
3. Assoc. Prof., Faculty of Chemistry, Shahid Beheshti University, Tehran
4. Researcher of Chemistry and Chemical Eng., Research Center of Iran, Tehran

- ۱- کارشناس ارشد مهندسی منابع طبیعی، پژوهشکده علوم محیطی، گروه مطالعات آلاینده‌ها، دانشگاه شهید بهشتی، تهران
- ۲- استادیار پژوهشکده علوم محیطی، گروه مطالعات آلاینده‌ها، دانشگاه شهید بهشتی، تهران (نویسنده مسئول) ۲۲۴۳۱۹۷۱ (+۹۸ ۲۱) h_hashemi@sbu.ac.ir
- ۳- دانشیار، دانشکده شیمی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران
- ۴- محقق پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران

علائمی نظیر خشکی دهان، تیره شدن رنگ ادرار و تخریب اندام‌های ماهیچه است. تماس طولانی مدت با بخارات فنل موجب کم اشتها، کاهش وزن بدن، ضعف، سردرد، درد ماهیچه و یرقان می‌شود [۵]. به دلیل قدرت جذب بالای فنل از طریق پوست (۶۰ تا ۹۰ درصد)، تماس دست یا پیشانی با محلول فنل در غلظت‌های بالا می‌تواند موجب مرگ شود.

روش‌های مختلفی مانند اکسیداسیون، تجزیه بیولوژیکی، انعقاد و لخته‌سازی و استفاده از جاذب‌های گوناگون نظیر کربن فعال، از تکنولوژی‌های به‌کار رفته در حذف فنل از آب و پساب می‌باشند که هر کدام از آن‌ها دارای معایبی هستند [۱۰-۶]. از جمله این کاستی‌ها می‌توان به هزینه بالا و نیاز به احیای کربن در روش استفاده از کربن فعال و عدم مقاومت برخی از ارگانیک‌های تجزیه کننده در روش تجزیه بیولوژیکی اشاره نمود. ترکیبات فنلی به شدت از لحاظ تجزیه زیستی پایدارند و می‌توانند موجب مسمومیت این موجودات شوند [۱۱]. از معایب روش انعقاد و لخته‌سازی نیز می‌توان نیاز به مصرف مواد شیمیایی بالا و تولید لجن را برشمرد.

یکی از روش‌های نوین در جذب، استفاده از بست‌های معدنی متخلخل است. مطالعات متعددی بر روی جاذب‌های گوناگون نظیر کربن فعال، ژئولیت، جاذب‌های زیستی و غیره به صورت ماده عامل‌دار شده صورت گرفته است. از این میان، یک دسته از مواد جاذب، مواد کریستالی با ساختار متشکل از SiO_2 تحت عنوان خانواده M41S است که سنتز این مواد با ایجاد میسل در سیستم آب-سورفاکتانت همراه است و در ساختار این مواد، از سورفاکتانت به عنوان قالب برای ساخت ماده استفاده می‌شود. شکل ۱ ساختار این مواد مشاهده می‌شود.



شکل ۱- ساختار خانواده M41S [۱۲]

از تحقیقات بین‌المللی و ملی در زمینه کاربرد مواد کریستالی در زمینه علوم محیط زیست می‌توان به موارد زیر اشاره نمود: اوشیما و همکاران، در سال ۲۰۰۶، جذب آلاینده کادمیم و سرب توسط ماده میان حفره MCM-41^۲ کلسینه شده را مورد بررسی قرار دادند [۱۳]. موناخ و همکاران، در سال ۲۰۰۸، جذب رنگ متیلن بلو توسط MCM-41 کلسینه شده و تیان و همکاران، در سال

تنها بخشی کوچکی از چرخه عظیم آب در طبیعت، به عنوان منبع تأمین آب آشامیدنی جمعیت در حال رشد بشر در دنیا استفاده می‌شود. این امر در حالی است که افزایش آلاینده‌های مختلف که در اثر فعالیت‌های انسان تولید می‌شوند، به همراه بسیاری از آلودگی‌های طبیعی، سلامت انسان و سایر موجودات زنده را تهدید می‌کنند که تخریب محیط زیست و کاهش کمیّت و کیفیت منابع آب را نیز در پی دارد.

آلاینده‌های متعددی مانند عوامل بیماری‌زا، ترکیبات نفتی، مواد رادیواکتیو و ترکیبات آلی و معدنی می‌توانند موجب آلودگی منابع آب شوند، لذا تصفیه مؤثر منابع آب آشامیدنی آلوده و پساب‌ها و فاضلاب‌های صنعتی، از اهمیت بالایی در جهان برخوردار است.

یکی از آلاینده‌های آلی آب که در نتیجه صنعتی شدن زندگی بشر ایجاد می‌شود، فنل است. فنل یک الکل آروماتیک با فرمول مولکولی C_6H_5OH و وزن مولکولی ۹۴/۱۱ گرم بر مول و ساده‌ترین عضو از مشتقات هیدروکسیل بنزن است که شامل یک گروه هیدروکسیل متصل به یک حلقه بنزن است.

نام فنل در فهرست آلاینده‌های دارای اولویت سازمان حفاظت از محیط زیست آمریکا^۱ ذکر شده است [۱]. در بین ترکیبات شیمیایی آلی موجود در پساب‌های صنعتی، فنل و مشتقات آن یکی از ترکیبات فراگیر وارد شونده به منابع آب است که با توجه به ساختمان فیزیکی در بسیاری از ترکیبات شیمیایی، حتی در فاضلاب‌های شهری نیز وجود دارد و به دلیل انحلال در آب و مشکلات بهداشتی مورد توجه است [۲]. از منابع انسان ساخت فنل و مشتقات آن می‌توان صنایع متعددی از جمله صنایع تولید رزین و پلاستیک، داروسازی، پالایشگاه‌های نفت، صنایع پتروشیمی، معادن ذغال سنگ، صنایع فولاد و آلومینیوم و سرب، شوینده‌ها، منسوجات مصنوعی و چرم‌سازی و آفت‌کش‌ها را نام برد. همچنین می‌توان آن را در محصولات آرایشی و پزشکی نظیر روغن‌های نرم کننده، پمادهای روغنی، اسپری و لوسیون‌ها، قطره چشم و گوش، صنایع الکترونیکی، کارخانه پشم شیشه، مواد منفجره و مواد نگهدارنده چوب یافت [۳].

ترکیبات فنل در حضور کلر در آب، کمپلکس‌هایی با طعم و بوی محسوس تشکیل می‌دهد. این عمل جان‌شینی کلر نه تنها موجب افزایش طعم و بو می‌شود، بلکه دارای اثرات سمّی نیز هست [۴]. طیف وسیعی از اثرات نامطلوب فنل از طریق تماس‌های پوستی، دهانی و استنشاقی گزارش شده است. مسمومیت حاد با فنل دارای

² Mobil Crystal Material (MCM)

¹ US. Environmental Protection Agency (USEPA)

۲۰۱۱ حذف کروم شش ظرفیتی توسط MCM-41 کلسینه شده را مورد آزمایش و مطالعه قرار دادند [۱۴ و ۱۵]. مطالعاتی در داخل کشور توسط لشگری در سال ۱۳۷۸، حیدری در سال ۱۳۸۹ و ابراهیمی گتکش در سال ۱۳۹۰ در این زمینه صورت گرفته و برای حذف آلاینده‌های کلروفنل، کادمیم-نیکل-سرب و آنیون‌های نیترات از MCM‌های عامل‌دار استفاده شده است [۱۶، ۱۷ و ۱۸]. با وجود مطالعات نسبتاً گسترده، پژوهش‌های صورت گرفته بر روی MCM بدون عامل و تأثیر آن، نادر است. در این پژوهش کارایی MCM-41 عامل‌دار و غیر عامل‌دار برای حذف آلاینده فنل بررسی شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

مواد مورد استفاده در این پژوهش شامل فنل ۹۹ درصد، پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات ۹۹/۵ درصد، دی‌پتاسیم فسفات ۹۹ درصد و پتاسیم فری سیانید ۹۹ درصد همگی با درجه‌بندی استفاده در آزمایشگاه، از شرکت بلژیکی کمبل^۱ خریداری شد. تترا دیسیل تری متیل آمونیوم بروماید، سدیم سیلیکات، سولفوریک اسید ۹۹/۹۷ درصد، کلریک اسید ۳۷ درصد، سدیم هیدروکسید ۹۷ درصد و آمونیم هیدروکسید ۲۵ درصد از شرکت آلمانی مرک^۲ و ۴-آمینو آنتی پیرین ۹۸ درصد از شرکت اسپانیایی پانراک سینتسیس^۳ خریداری شد. MCM-41 های عامل‌دار از پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران تهیه شد.

۲-۲- روش سنتز MCM-41

در این پژوهش برای ساخت جاذب میان حفره MCM-41 از روش نونس و همکاران استفاده شد [۱۹].

۹/۹ گرم محلول سدیم سیلیکات با ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر مخلوط شد و به تدریج و قطره قطره به این محلول در حال هم خوردن، ۷/۴۸ گرم سورفاکتانت هگزادسیل تری متیل آمونیوم بروماید (HDTMABr)^۴ در ۸۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شد. رسوب سفید به سرعت تشکیل شد. پس از ۳۰ دقیقه هم خوردن، محلول سولفوریک اسید ۲ مولار، قطره قطره به مخلوط اضافه شد تا pH از ۱۲ به ۱۰ برسد. بعد از تنظیم pH اولیه، با گذشت ۳۰ دقیقه، مجدداً pH محلول کنترل شد. سپس محلول درون راکتور در ظرف تفلون ریخته شد و به مدت دو شبانه روز در آن با درجه حرارت ۱۰۰

درجه سلسیوس قرار گرفت. پس از آن ترکیب به دست آمده روی کاغذ صافی صاف و با آب مقطر تا رسیدن به pH خنثی شستشو داده شد. سپس نمونه در دمای محیط خشک شد. به منظور کلسینه کردن (سورفاکتانت زدایی) جاذب، از روش حرارت دهی استفاده شد. به این منظور، ماده سنتز شده به مدت ۴ ساعت در کوره با دمای ۶۵۰ درجه سلسیوس قرار گرفت و پس از خنک شدن، از کوره خارج شد.

۲-۳- روش انجام آزمایش‌های جذب

آزمایش‌های جذب بر روی جاذب، درون راکتور ناپیوسته^۵ و به صورت اندازه‌گیری جذب سطحی انجام شد. برای تعیین اثر مقدار اولیه جاذب، اندازه ذرات جاذب و pH بر روی راندمان حذف فنل، به ترتیب مقادیر ۱۰۰، ۲۰۰، ۱۰۰۰... تا ۱۰۰۰ میلی‌گرم از جاذب کلسینه نشده (MCM-HDTMABr) به محلول‌های ۵۰ میلی‌گرم در لیتر فنل اضافه شد. در آزمایشی دیگر، مقادیر ۰/۱ گرم از جاذب در سه اندازه ذرات < ۰/۱۸، ۰/۰۷۵-۰/۰۱۸، و < ۰/۰۷۵ میلی‌متر و پس از عبور از الک، به محلول‌های ۵۰ میلی‌گرم در لیتر از فنل افزوده شد. به منظور بررسی اثر pH، مقدار ۰/۱ گرم از جاذب MCM-41-HDTMABr در pH های اولیه ۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱ و ۱۳ به محلول ۵۰ میلی‌گرم در لیتر فنل اضافه شد. تغییر pH با اضافه نمودن محلول‌های سود و اسید کلریدریک صورت گرفت. کلیه نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه با دور ۱۴۰۰ دور در دقیقه بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفتند. سپس محلول از کاغذ صافی عبور داده شد و با اضافه کردن واکنشگرهای مورد نیاز برای قرائت فنل با دستگاه اسپکتروفتومتر مدل Hach 2800 visible و در طول موج ۵۰۰ نانومتر، میزان فنل اندازه‌گیری شد. برای کاهش خطای اندازه‌گیری و بررسی آماری نتایج حاصل شده، این آزمایش دو بار تکرار شد. به منظور بررسی آماری نتایج به دست آمده از آزمایش‌های مربوط به تأثیر مستقل مقدار اولیه جاذب بر روی راندمان جذب فنل توسط MCM-41 کلسینه نشده و با استفاده از نرم‌افزار آماری استاتستیکس^۶، محاسبات تجزیه واریانس در قالب طراحی کاملاً تصادفی^۷ و با دو تکرار صورت گرفت.

به منظور قرائت غلظت فنل با دستگاه اسپکت، ۱۰ میلی‌لیتر از نمونه برداشته شد و سپس در بالن ۱۰۰ میلی‌لیتر به حجم رسید و به این صورت ۱۰ برابر رقیق شد. در یک بالن ۱۰۰ میلی‌لیتر دیگر، از آب مقطر به عنوان نمونه شاهد استفاده شد. سپس معرف‌ها برای تعیین غلظت فنل طبق روش استاندارد برای آزمایش آب و

¹ Chem Lab

² Merck

³ Panreac Sintesis

⁴ Hexa Decyl Trimethylammonium Bromide (HDTMABr)

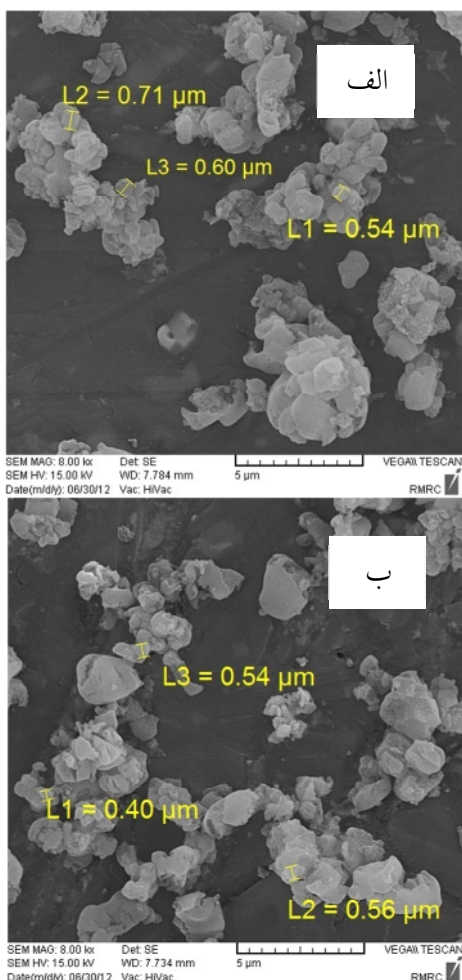
⁵ Batch

⁶ Statistix

⁷ Completely Randomized Design (CRD)

شده از نظر تعداد و جایگاه پیک‌ها تقریباً مشابه هم هستند و فقط در شدت پیک‌ها با یکدیگر اختلاف دارند که حاکی از کاهش نظم حفرات شش‌گوشه‌ای ماده مزوپور MCM-41 کلسینه نشده نسبت به کلسینه شده است. چهار پیک مشاهده شده در زوایای ۵/۷۹، ۴/۳۵، ۳/۷۷، ۲/۲۰ برای صفحات بلوری (۱۰۰)، (۱۱۰)، (۲۰۰) و (۲۱۰) نشان‌دهنده توزیع تقارن شش‌وجهی با ساختار هگزاگونالی است.

شکل شناسی و تعیین اندازه ذرات با توجه به عکس‌های گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل ۳ نشان می‌دهد، ابعاد ذرات سنتز شده به وسیله دستگاه مدل Vega Tescan به صورت MCM-41 کلسینه شده و کلسینه نشده در ابعاد نانومتری است.



شکل ۳- میکروگراف SEM (الف) مزوپور MCM-41 کلسینه شده (ب) مزوپور MCM-41 کلسینه نشده

طیف سنجی مادون قرمز نشان دهنده ساختار ماده سنتز شده است. طبق الگوی طیف سنجی مادون قرمز گرفته شده با دستگاه مدل

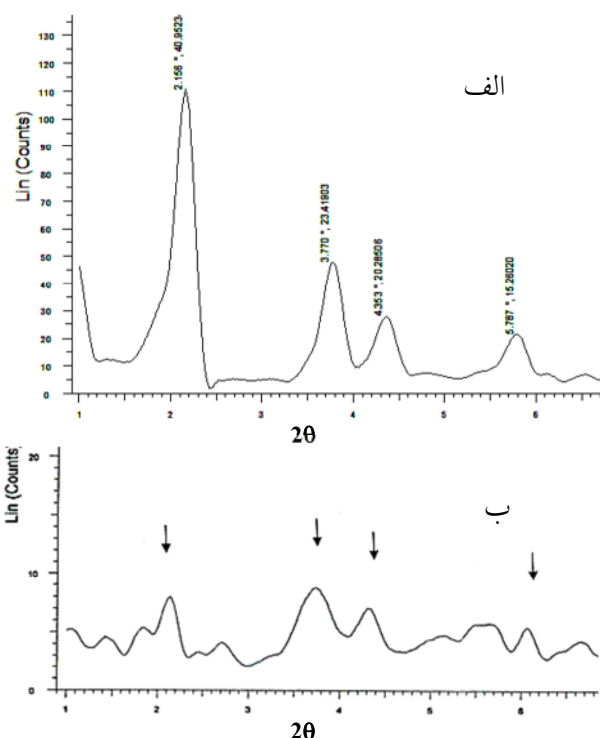
پساب^۱، اضافه شدند. در روش D ۵۵۳۰ کتاب روش‌های استاندارد، در طول موج ۵۰۰ نانومتر، از واکنش فنل و ۴-آمینوآنتی پیرین در حضور پتاسیم فری سیانید به‌عنوان سوبسترای تولید کننده استفاده شده است [۲۰].
به‌منظور اندازه‌گیری میزان جذب، رابطه ۱ به‌کار گرفته شد

$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

که در این رابطه R درصد حذف، C غلظت اولیه فنل بر حسب میلی‌گرم در لیتر و C_e غلظت فنل پس از تماس با جاذب بر حسب میلی‌گرم در لیتر است.

۳- نتایج و یافته‌ها

۳-۱- آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲، الگوی پراش پرتوی ایکس^۳ و طیف سنجی مادون قرمز^۴ الگوی پراش پرتو ایکس مواد مزوپور MCM-41 کلسینه شده و کلسینه نشده در شکل ۲ نشان می‌دهد که هر دو ماده مزوپور سنتز



شکل ۲- الگوی XRD (الف) مزوپور MCM-41 کلسینه شده (ب) مزوپور MCM-41 کلسینه نشده

¹ Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater
² Scanning Electron Microscopy (SEM)
³ X-ray Diffraction (XRD)
⁴ Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

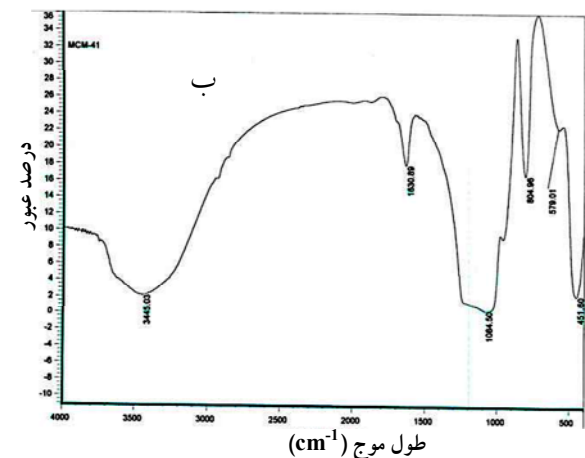
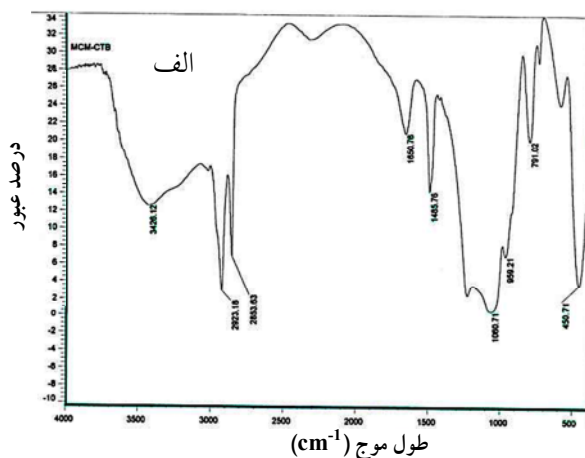
MCM-41-HDTMABr بدون عامل، ۵۰ میلی لیتر از محلول فنل ۵۰ میلی گرم در لیتر تهیه شد [۲۱، ۲۵، ۲۶ و ۲۷]. سپس ۰/۱ گرم از جاذب‌های مذکور پس از وزن شدن به آن اضافه شد. ظروف به مدت ۳۰ دقیقه با دور ۱۴۰۰ دور در دقیقه و در دمای محیط و در pH نزدیک به خنثی، بر روی دستگاه همزن مغناطیسی قرار گرفت. سپس نمونه از کاغذ صافی عبور داده شد و میزان جذب فنل مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. درصد حذف برای جاذب‌های Ti-MCM-41، Mo-MCM-41، Fe-MCM-41، MCM-41 بدون عامل به ترتیب عبارت بود از ۲/۰۸، ۱/۶۷، ۲/۵، ۱/۰۴، ۵۲/۲ و ۱/۸۷ درصد. طبق نتایج حاصل از این آزمایش بهترین جاذب، MCM-41-HDTMABr با درصد حذف ۵۲/۲ درصد است.

۳-۳- بررسی آماری تاثیر مقدار اولیه جاذب، اندازه ذرات جاذب و pH بر راندمان حذف فنل توسط MCM-41-HDTMABr
نتایج حاصل از انجام آزمایش‌های بررسی تأثیر مقدار اولیه جاذب، اندازه ذرات جاذب و pH بر راندمان حذف فنل توسط MCM-41-HDTMABr به ترتیب در شکل‌های ۵، ۶ و ۷ قابل مشاهده است. با توجه به نتایج آزمایش‌های مربوط به بررسی کارایی جذب آلاینده فنل بر روی جاذب‌های عامل دار و بدون عامل Ti-MCM-41، Mo-MCM-41، Fe-MCM-41، MCM-41-HDTMABr و MCM-41 کلسینه شده، بهترین کارایی جذب فنل، با اختلاف چشمگیری مربوط به MCM-41-HDTMABr است. علت اصلی این تفاوت در خصوصیات شیمیایی سطحی MCM کلسینه نشده به دلیل حضور سورفاکتانت است و این امر بر توانایی جذب این ماده تأثیرگذار است. برای تبیین این پدیده

Bomem mb series برای MCM-41 کلسینه شده در شکل ۴ الف، پیک مشاهده شده در حوالی ۱۰۸۳ یک بر سانتی متر مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن Si-O گروه سیلوکسان (Si-O-Si) است. پیک کوچکی که در حوالی ۹۵۰ یک بر سانتی متر مشاهده می‌شود مربوط به ارتعاشات خمشی گروه‌های سیلانول (Si-OH) سطحی است. حضور پیک پهن مشاهده شده در محدوده ۳۱۰۰ تا ۳۶۰۰ یک بر سانتی متر مربوط به جذب مولکول‌های آب و هیدروکسیدهای موجود در سطح MCM-41 است. پیک مربوط به ارتعاش خمشی H-O-H در آب در ۱۶۲۰ تا ۱۶۴۰ یک بر سانتی متر مشاهده می‌شود [۲۱].

همان گونه که در شکل ۴-ب مشاهده می‌شود، حضور سورفاکتانت آلی منجر به ارتعاش کششی C-H می‌شود که در حوالی ۲۹۲۳ و ۲۸۵۳ یک بر سانتی متر قابل مشاهده است و مربوط به ارتعاش کششی CH_3 - و CH_2 - زنجیره کربنی سورفاکتانت است. پیک مشاهده شده در حوالی ۱۴۸۵ یک بر سانتی متر نیز مربوط به ارتعاشات آلکیل آمونیوم سورفاکتانت است [۲۲]. پس از کلسینه کردن جاذب و با حذف سورفاکتانت، این پیک‌ها حذف می‌شوند که در شکل ۴-ب قابل مشاهده است. ارتعاش کششی Si-O-Si و Si-OH نیز در حوالی ۱۰۶۰ و ۹۵۹ یک بر سانتی متر مشاهده می‌شود که با اعداد گزارش شده توسط سامانتا و همکاران و منگرولکار و همکاران قابل مقایسه است [۲۳ و ۲۴].

۳-۲- بررسی کارایی حذف فنل با استفاده از مزوپور MCM-41 عامل دار و بدون عامل
به منظور بررسی کارایی حذف فنل از آب با استفاده از جاذب مزوپور MCM-41 عامل دار Ti-MCM-41، Fe-MCM-41، Mo-MCM-41 و MCM-SiC₃H₆NH₂ و MCM-41

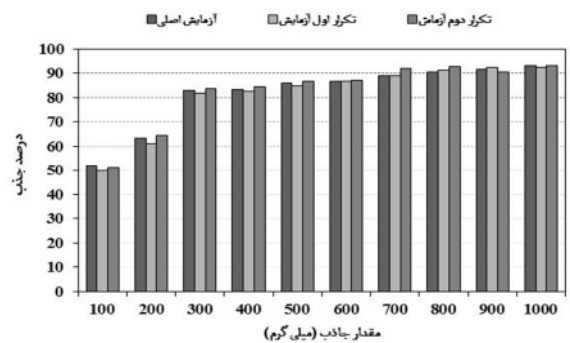


شکل ۴- طیف FT-IR (الف) مزوپور MCM-41 کلسینه شده و (ب) مزوپور MCM-41 کلسینه نشده

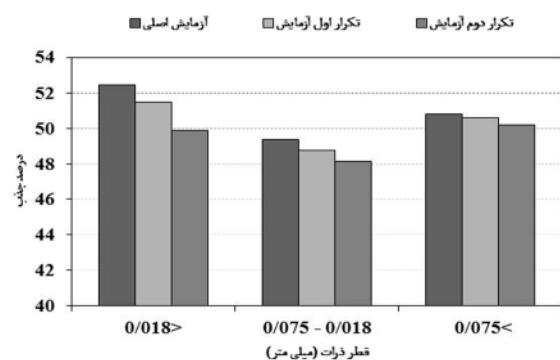
تشکیل می‌دهند، در فرایند جذب شرکت دارند و به دلیل خاصیت قطبی خود با قسمت قطبی فنل برهمکنش می‌دهند. قسمت آلی سورفاکتانت یعنی زنجیره هیدروکربنی نیز به دلیل ساختمان غیر قطبی خود با قسمت غیرقطبی فنل یا حلقه بنزنی برهمکنش نشان داده و به این صورت فنل را از دو طرف در دام می‌اندازند. وارد شدن مولکول فنل در داخل حفره MCM و برهمکنش‌های آن با نیروهای عنوان شده، موجب جذب قطعی این ماده می‌شود. علاوه بر موارد ذکر شده، آمین نوع چهارم با افزایش خاصیت آبریزی MCM موجب افزایش توانایی جذب فنل محلول در آب، بر روی این ساختار می‌شوند. نتایج حاصل از مطالعات منگروولکار و همکاران نیز مؤید این مسئله است [۲۴].

بررسی‌های آماری صورت گرفته بر روی اثر متغیرهای مقدار اولیه جاذب، اندازه ذرات جاذب و pH بر فرایند جذب بر اساس محاسبات تجزیه واریانس، نشان می‌دهد که با توجه به عدد معناداری p-Value به دست آمده که برابر صفر است، برای مقادیر جذب بر اساس مقدار اولیه جاذب طبق جدول ۱، اختلاف بین میانگین درصد جذب با توجه به مقدار مختلف جاذب، از نظر آماری در سطح ۰/۰۵ معنی دار است. این امر نشان دهنده تأثیر زیاد عامل مقدار اولیه جاذب بر فرایند جذب است.

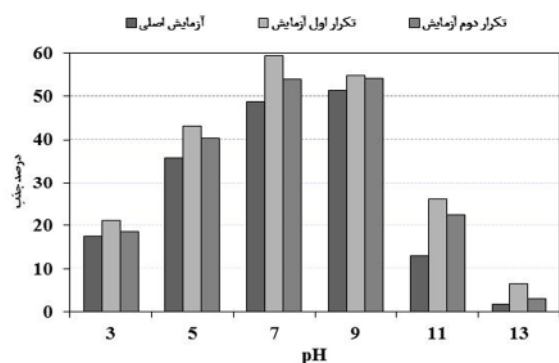
مطابق شکل ۵ با افزایش مقدار اولیه جاذب، میزان جذب فنل افزایش می‌یابد که به دلیل افزایش سایت‌های جذبی است.



شکل ۵- درصد جذب فنل در مقادیر مختلف جاذب



شکل ۶- درصد جذب فنل در اندازه ذرات گوناگون



شکل ۷- درصد جذب فنل در pH های گوناگون

جدول ۱- نتایج تجزیه واریانس جذب با توجه به مقادیر اولیه ذرات

منابع تغییر	درجه آزادی	مجموع مربعات	میانگین مربعات	F	P
مقدار اولیه جاذب	۹	۵۱۸۴/۷۶	۵۷۶/۰۸۵	۴۷۲/۴۹	۰
خطا	۲۰	۲۴/۳۹	۱/۲۱۹		
جمع کل	۲۹	۵۲۰۹/۱۵			

نتایج تجزیه واریانس اندازه ذرات در جدول ۲ نشان داد که با توجه به p-Value به دست آمده که برابر ۰/۴۵ است اختلاف بین میانگین درصد جذب با توجه به اندازه ذرات از نظر آماری در سطح ۰/۰۵ معنی دار نیست. اما با توجه به نتایج درصد جذب مربوط به اندازه ذرات، کارایی جذب برای اندازه ذرات کمتر از ۰/۱۸ میلی‌متر، بیشترین و جذب برای اندازه ذرات بزرگ‌تر از ۰/۷۵ میلی‌متر، کمترین میزان به دست آمد (شکل ۶). این امر به دلیل افزایش سطح مؤثر ناشی از اندازه ذرات و افزایش نسبت سطح به حجم است.

می‌توان عنوان نمود که جاذب MCM کلسینه شده دارای دو محل جذب است. یکی سایت گروه‌های سیلوکسان (Si-O-Si) با قطبیت کمتر و انرژی جذب کمتر و دیگری گروه‌های سیلانول (Si-OH) با قطبیت و انرژی جذب بیشتر که با قسمت قطبی فنل یعنی گروه هیدروکسیل (OH) واکنش داده و لذا می‌تواند تا حدودی فنل را جذب نماید. در MCM کلسینه نشده علاوه بر سایت‌های عنوان شده، حضور سورفاکتانت موجب افزایش کارایی جذب می‌شود. سورفاکتانت از سه قسمت آلی، یونی و آنیونی تشکیل شده است. گروه‌های آمین نوع چهارم موجود در سورفاکتانت (Si-C-C-C) [N+(CH₃)₃] با انرژی جذب بالا که قسمت یونی سورفاکتانت را

جدول ۲- نتایج تجزیه واریانس جذب با توجه به اندازه ذرات

منابع تغییر	درجه آزادی	مجموع مربعات	میانگین مربعات	F	P
اندازه ذرات	۲	۳/۲۴۸۵	۱/۶۲۴۲	۰/۸۹	۰/۴۵
خطا	۶	۱۰/۹۰۴۱	۱/۸۱۷۳		
جمع کل	۸	۱۴/۱۵۲۶			

نتایج تجزیه واریانس pH در جدول ۳ نشان داد که با توجه به عدد p-Value برابر صفر، اختلاف بین میانگین درصد جذب با توجه به pH از نظر آماری در سطح ۰/۰۵ معنی دار است. طبق نتایج حاصل اندازه گیری جذب، در pH های گوناگون، بهترین بازه pH برای حذف فنل بین ۷ تا ۹ است زیرا با افزایش یا کاهش بیش از حد pH، به دلیل تغییر در قطبیت، حلالیت فنل در آب افزایش و در سورفاکتانت کاهش می یابد (شکل ۷).

جدول ۳- نتایج تجزیه واریانس جذب با توجه به pH

منابع تغییر	درجه آزادی	مجموع مربعات	میانگین مربعات	F	P
pH	۵	۶۲۹۱/۶۸	۱۲۵۸/۳۴	۷۵/۴۳	۰
خطا	۱۲	۲۰۰/۱۹	۱۶/۶۸		
جمع کل	۱۷	۶۴۹۱/۸۷			

۴- نتیجه گیری

طبق پژوهش صورت گرفته، از میان شش جاذب عامل دار و بدون

عامل بررسی شده، در شرایط یکسان، MCM-41 کلسینه نشده دارای بهترین بازه حذف فنل از محلول آبی تا میزان حدود ۹۵ درصد بود که در نتیجه حضور سورفاکتانت و اثر آن بر جذب ایجاد شد. با توجه به نتایج حاصل از انجام آزمایش های بررسی اثر مقدار اولیه جاذب بر روی کارایی جذب فنل، با افزایش مقدار جاذب، میزان جذب افزایش یافت. نتایج آماری به دست آمده از بررسی اثر مقدار اولیه جاذب بر اساس عدد معنی داری حاصل شده نشان داد که تأثیر این پارامتر بر جذب زیاد است. بررسی اثر اندازه ذرات جاذب با سه دسته از اندازه ذرات صورت گرفت که طبق نتایج مشخص شد که با کاهش قطر ذرات، به دلیل افزایش سطح مؤثر، کارایی جذب افزایش می یابد. با وجود بیشتر بودن کارایی جذب برای اندازه ذرات کمتر از ۰/۱۸ میلی متر، اما با توجه به p-value به دست آمده (۰/۴۵)، اختلاف میانگین میزان جذب در سه دسته از اندازه ذرات از نظر آماری در سطح ۰/۰۵ معنی دار نبود که نشان دهنده تأثیر کمتر این متغیر بر جذب فنل توسط MCM-41-HDTMABr است. با بررسی اثر pH اولیه محلول بر کارایی جذب مشخص شد که بهترین بازه pH برای جذب فنل، بین ۷ تا ۹ است.

۵- قدردانی

به این وسیله از ستاد توسعه فناوری نانو، به خاطر حمایت مالی این طرح پژوهشی و همکاری پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران تقدیر و تشکر می شود.

۶- مراجع

- EPA. (2000). *Assigning values to nondetected/non-quantified pesticide residues in human health food exposure assessments*, Office of Pesticide Programs U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, 23 March 2000.
- Sawyer, C., McCarty, P., and Parkin, G. (2000). *Chemistry for environmental engineering and science*, Tata McGraw-Hill, New Delhi.
- Patterson, J. (1975). *Wastewater treatment technology*, Ann Arbor Science, Pub., USA.
- Danis, T., Albanis, T., Petrakis, D., and Pomonis, P. (1998). "Removal of chlorinated phenols from aqueous solutions by adsorption on alumina pillared clays and mesoporous aluminium phosphate." *Bioresource Technology*, 32(2), 295-302.
- Michalowicz, J., and Duda, W. (2007). "Phenols- sources and toxicity." *Polish J. of Environ. Stud.*, 15 (3), 347-362.
- Huang, L., Huang, Q., Xiao, H., and Eic, M. (2007). "Effect of cationic template on the adsorption of aromatic compounds in MCM-41." *Microporous Mesoporous Mater.*, 98, 330-338.
- Lin, J., Reddy, M., Moorthi, V., and Qoma, B. E. (2008). Bacterial removal of toxic phenols from an industrial Effluent." *Afr. J. Biotechnol.*, 7 (13), 2232-2238.
- Basha, K.M., Rajendran, A., and Thangavelu, V. (2010). "Recent advances in the biodegradation of phenol: A review." *Asian J. Exp. Biol. Sci.*, 1 (2), 219-234.

9. Talens-Alessio, F.I., Anthony, S., and Bryce, M. (2006). "Removal of phenol by adsorptive micellar flocculation: Multi-stage separation and integration of wastes for pollution minimization." *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 276, 8-14.
10. Qaddeer, R., and Rehan, A. (2002). "A study of the adsorption of phenol by activated carbon from aqueous solutions." *Turk. J. Chem.*, 26, 357-361.
11. Gernjak, W., Krutzler, T., Glaser, A., Malato, S., Caceres, J., and Bauer, R. (2003). "Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants." *Chemosphere*, 50, 71-80.
12. Hornacek, M., Hudec, P., and Smieskova, A. (2009). "Synthesis and characterization of mesoporous molecular sieves." *Chem. Pap.*, 63 (6), 689-697.
13. Oshima, S., Perera, J. M., Northcott, K. A., Kokusen, H., Stevens, G. W., and Komatsu, Y. (2006). "Adsorption behavior of cadmium (II) and lead (II) on mesoporous silicate MCM-41." *Sep. Sci. Technol.*, 41(8), 1635-1643.
14. Monash, P., Majhi, A., and Pugazhenth, G. (2008). "Adsorption studies of methylene blue onto MCM 41." *The 12th International Conference of International Association for Computer Methods and Advances in Geomechanics (IACMAG)*, Goa, India: Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology Guwahati, Guwahati, 2440-2448.
15. Tian, L., Xie, G., Li, R., Yu, X., and Hou, Y. (2010). "Removal of Cr (VI) from aqueous solution using MCM-41." *Desalin Water Treat.*, 36, 334-343.
16. Lashgari, M. (2008). "Synthesis and characterization of mesoporous adsorbents modified with organic functional groups and its application for chlorophenol removal from aqueous solution." MS. Thesis, Department of Chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran (In Persian).
17. Heidari, A., Younesi, H., and Mehraban, Z. (2009). "Removal of Cd(II), Ni(II), and Pb(II) ions in an aqueous solution by chemically modified nanoporous MCM-41." *J. of Water and Wastewater*, 25(1), 25-33. (In Persian).
18. Ebrahimi Gatkosh, M. (2011). "Removal of nitrate anions from aqueous solution using modified nanoporous silica MCM-41." MS. Thesis, Natural Resources and Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran (In Persian).
19. Nunes, C. D., Valente, A. A., Pillinger, M., Fernandes, C., Romao, C. C., Rocha, J., and Goncalves, I. S. (2002). "MCM-41 functionalized with bipyridyl groups and its use as a support for oxomolybdenum (VI) catalysts." *J. Mater. Chem.*, 12, 1735-1742.
20. American Public Health Association (APHA). (1999). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 19th Ed., Washington: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.
21. Parida, K.M., and Rath, D. (2009). "Amine functionalized MCM-41: An active and reusable catalyst for Knoevenagel condensation reaction." *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 310, 93-100.
22. Jabariyan, S., and Zanjanchi, M. A. (2010). "A simple and fast sonication procedure to remove surfactant templates from mesoporous MCM-41." *Ultrason. Sonochem.*, 19, 1087-1093.
23. Samanta, S., Giri, S., Sastry, P., Mal, N., Manna, A., and Bhaumik, A. (2003). "Synthesis and characterization of iron-rich highly ordered mesoporous Fe-MCM-41." *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 3012-3018.
24. Mangrulkar, P., Kamble, S. P., Meshram, J., and Rayalu, S. S. (2008). "Adsorption of phenol and o-chlorophenol by mesoporous MCM-41." *J. Hazard. Mater.*, 160, 414-421.
25. Aronson, B.J., Blanford, C.F., and Stein, A. (1997). "Solution-phase grafting of titanium dioxide onto the pore surface of mesoporous silicates: Synthesis and structural characterization." *Chem. Mater.*, 9, 2842-2851.
26. Jiang, Y., Lin, K., Zhang, Y., Liu, J., Li, G., Sun, J., and Xu, X. (2012). "Fe-MCM-41 nanoparticles as versatile catalysts for phenol hydroxylation and for Friedel-Crafts alkylation." *Appl. Catal. A: Gen.*, 445-446, 172-179.
27. Rana, R.K., and Viswanathan, B. (1998). "Mo incorporation in MCM-41 type zeolite." *Catal. Lett.*, 52, 25-29.