

حذف فنل از محیط‌های آبی توسط نانوجاذب‌های کربنی: مطالعه عوامل مؤثر و سینتیک فرآیند جذب

عیسی سلگی^۱، اکرم حسین‌نیا^{۱*}، سعیده تشریفی^۲ و حسین تقدیسیان^۲

۱- دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست دانشگاه ملایر، ایران

۲- پژوهشکده محیط زیست و بیوتکنولوژی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۶/۱۱/۲۳ تاریخ پذیرش: ۹۷/۵/۱۳

چکیده

فنل و مشتقات آن به دلیل سمیت، سرطان‌زایی و تجزیه بیولوژیکی کم، از آلاینده‌های مهم اکوسیستم‌های آبی محسوب می‌شود. هدف مطالعه حاضر مقایسه سه جاذب نانوساختار کربنی در جذب فنل از محیط آبی و مطالعه سینتیکی حذف آن است. در این پژوهش، ابتدا جاذب‌های گرافن، کربن مزوپور (CMK-3) و نانولوله کربنی چنددیواره (MWCNT) سنتز شده و سپس براساس روش‌های استاندارد BET، SEM، XRD و BJH ساختار آنها ارزیابی شد. در گام بعد عوامل مؤثر بر فرآیند جذب مانند میزان بارگذاری جاذب، pH محلول و زمان تماس بررسی گردید. جهت پیش‌بینی رفتار سینتیکی جاذب‌ها نیز از مدل‌های شبه درجه یک، شبه درجه دو و الوویچ استفاده شد. نتایج نشان داد که با افزایش بارگذاری جاذب، راندمان جذب افزایش و ظرفیت جاذب‌ها، روند کاهشی دارد که در هر دو حالت این تغییرات به صورت غیرخطی می‌باشد. بررسی تغییرات pH نشان داد که بالاترین درصد حذف برای جاذب‌های گرافن، CMK-3 و MWCNT در pH برابر ۸ اتفاق می‌افتد. در بررسی اثر زمان تماس مشخص گردید برای هر سه جاذب زمان بهینه جهت اشباع سایت‌های فعال جذب حدود ۴۰ min است و زمان بیشتر تغییر چندانی در راندمان فرآیند نخواهد داشت. نتایج بررسی سینتیکی فرآیند نشان دهنده تطبیق بسیار خوب مدل شبه درجه دو بر داده‌های آزمایشگاهی است. براساس نتایج تجربی این پژوهش مکانیزم جذب مورد بحث قرار گرفت و مشخص گردید علاوه بر تعاملات $\pi-\pi$ در تمامی جاذب‌ها، نیروی قوی بین فنل و ناخالصی مس موجود در MWCNT و نیز پیوند قوی هیدروژنی بین فنل و گروه‌های هیدروکسیل/کربوکسیل موجود در ساختار CMK-3 عوامل مهم فرآیند جذب فنل هستند. در بین جاذب‌های بررسی شده، CMK-3 به دلیل عملکرد و کارایی بالاتر به عنوان جاذب بهینه برای حذف فنل از محیط‌های آبی انتخاب گردید.

کلمات کلیدی: فنل، آب آلوده، جذب، جاذب نانوساختار کربنی، سینتیک جذب

مقدمه

فنل با فرمول شیمیایی C_6H_5OH یکی از مشتقات بنزن بوده که در پساب‌های صنعتی یافت می‌شود. به دلیل خواص سرطان‌زایی، سمیت بالا، صدمات اکولوژیکی زیاد و تجزیه‌پذیری بیولوژیکی کم، حذف آن از محیط زیست ضروری است [۱-۴]. فنل در صنایع چرم‌سازی، صنایع رنگ، داروسازی، نفت و پتروشیمی به‌عنوان ماده اولیه، حلال و به‌عنوان محصول جانبی تولید می‌گردد [۵ و ۶]. از طرف دیگر شواهد حاکی از آن است که قرار گرفتن در معرض چنین ترکیباتی موجب ایجاد اثرات حاد و مزمن با طیف وسیعی از علائم مانند سردرد، استفراغ، آسیب بافتی، آسیب کبد و کلیه و پانکراس، از بین رفتن پروتئین، اختلال در سیستم اعصاب مرکزی بر سلامت انسان‌ها می‌گردد [۵، ۷ و ۸]. بنابراین با توجه به مطالب بیان شده جلوگیری از ورود ترکیبات فنلی و پالایش آنها از اهمیت بسیاری بالایی برخوردار است. از جمله روش‌ها و تکنولوژی‌های تصفیه و حذف این ترکیبات می‌توان به روش‌های بیولوژیکی، استخراج توسط حلال‌ها، اکسیداسیون شیمیایی، سوزاندن، اسمز معکوس، روش‌های الکتروشیمیایی، انعقاد شیمیایی، اسمز معکوس و جذب اشاره نمود [۹ و ۱۰]. در میان روش‌های فوق، فرآیند جذب به دلیل راندمان بالا، هزینه کم، انتخاب‌پذیری مناسب و عدم تولید محصولات جانبی خطرناک؛ بیش از سایر روش‌ها در حذف ترکیبات فنلی کاربرد پیدا کرده است [۱۱ و ۱۲]. بر این اساس تاکنون از جاذب‌های مختلفی نظیر نانوذرات اکسید روی، کربن فعال، زئولیت غنی شده با آلومینیوم، جاذب‌های زیستی، اکسیدکننده‌های معدنی، خاک رس و رزین‌های پلیمری جهت حذف فنل و مشتقات آن از محلول‌های آبی استفاده شده است [۴، ۱۱ و ۱۳]. در سال‌های اخیر برای بهبود کارایی روش‌های سنتی، فناوری‌های جدیدی توسعه یافته‌اند که در این زمینه می‌توان به کاربرد نانومواد و نانوذرات در تصفیه پساب اشاره نمود [۱۴-۱۷]. امروزه

نانومواد کربنی (CNMs) به دلیل مساحت سطح بالا و همچنین امکان اصلاح ساختار آنها (اضافه نمودن گروه‌های عاملی)، به‌عنوان جاذب‌های با راندمان بالا جهت حذف آلاینده‌های آلی و معدنی از آب آلوده مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۸-۲۰]. Abussaud و همکاران جهت حذف فنل از نانوساختار کربن فعال و فرم‌های عامل‌دار شده آن استفاده نمودند. ایشان در تحقیقات خود به بررسی عوامل مختلفی همچون pH محلول، زمان تماس و سرعت همزدن محلول پرداختند. نتایج بررسی ایشان نشان داد که در شرایط بهینه عملیاتی pH خنثی، دور همزن 150 rpm و مدت زمان تماس 2 hr ، گونه‌های عامل‌دار شده کارایی بهتری نسبت به کربن فعال داشتند [۲۱]. Luz-Asuncion و همکاران به بررسی جذب فنل بر روی جاذب‌های کربنی نانوساختار مانند نانولوله کربنی تک دیواره (SWCNT)^۱ و چند دیواره (MWCNT)^۲، اکسیدگرافن (GO)^۳ و اکسیدگرافن کاهش‌دهنده (RGO)^۴ پرداختند. نتایج نشان داد جذب فنول بر روی نانوساختارهای کربنی ذکر شده وابسته به سطح ویژه جاذب و گروه‌های عاملی موجود بر سطح جاذب است [۲۲]. Rodrigues و همکاران اثر پارمترهای موثر همچون pH محلول و میزان بارگذاری جاذب بر قابلیت جذب فنل روی کربن فعال به دست آمده از هسته آووکادو را بررسی نمودند. نتایج نشان داد که کربن فعال مذکور در حذف فنل از محیط‌های آبی کارایی بالایی دارد [۲۳]. Abdel-Ghani و همکاران نیز به بررسی رقابتی حذف دو ترکیب آلی (فنول) و معدنی (فلز سنگین نیکل) بر روی نانولوله کربنی چند دیواره پرداختند. نتایج مطالعه ایشان نشان داد که سینتیک جذب از معادله شبه درجه دو^۵ پیروی نموده و جاذب در شرایط بهینه عملیاتی قادر به حذف فنول و نیکل به ترتیب به میزان ۷۰٪ و ۶۰٪ از یک نمونه پساب واقعی است [۲۴].

1. Single-wall Carbon Nanotube
2. Multi-wall Carbon Nanotube
3. Graphene Oxide
4. Reduced Graphene Oxide
5. Pseudo Second Order Model

بوده و واکنش در دمای 1100°C انجام می‌شود. بازدهی این روش ۵۰٪ است. شستشوی گرافن فقط با هیدروکلریک اسید ۱۸٪ به مدت ۵ hr انجام گردید. سپس ماده حاصل در آن با دمای 100°C خشک شده و در انتها جهت حذف کربن آمورف در دمای 250°C به مدت ۳۰ min حرارت استفاده شد [۲۵].

کربن مزوپور CMK-3

جهت سنتز کربن مزوپور CMK-3، ابتدا قالب‌گیر سیلیکاتی SBA-15 سنتز گردید، سپس عمل کربونیزاسیون آن صورت گرفت. در مرحله بعد جهت پلیمریزاسیون کردن SBA-15؛ ماده کربنی به دست آمده در دمای 900°C به مدت ۵ hr در نیتروژن قرار گرفت. در مرحله آخر که در واقع سنتز ماده مزوپور کربنی است، اسیدشویی به وسیله هیدروفلوریک اسید ۱۶٪ وزنی و خروج SBA-15 صورت گرفت [۲۶].

نانولوله کربنی (MWCNT)

نانولوله کربنی به روش رسوب‌گذاری بخار هیدروکربن‌ها بر روی کاتالیست Co-Mo/MgO تولید شد. در این روش از گاز طبیعی به عنوان منبع کربن و از هیدروژن برای احیای کاتالیست استفاده می‌شود. زمان ماند برای رشد ۳۰-۴۵ min بوده و واکنش در دمای 800°C تا 1000°C انجام می‌شود. بسته به غلظت کاتالیست نوع تک‌دیواره و یا چنددیواره تولید می‌شود. به منظور تخلیص نانو لوله‌ها با مخلوط سیدی شامل هیدروکلریک اسید (۶ مولار) و نیتریک اسید (۳/۵ مولار) در دمای 60°C شستشو و خالص‌سازی می‌شود [۲۷].

در این پژوهش از نانولوله کربنی چند دیواره (MWCNT) به عنوان یک نانوماده رایج تجاری و دو جاذب جدید با سطح ویژه نسبتاً بالاتر یعنی ساختارهای گرافن و کربن مزوپور (CMK-3)^۱ جهت حذف فنل استفاده شد. نانولوله کربنی چند دیواره با روش رسوب‌گذاری بخار هیدروکربن‌ها بر روی کاتالیست Co-Mo/MgO، گرافن با روش رسوب‌گذاری بخار هیدروکربن‌ها بر روی کاتالیست Cu و کربن مزوپور با روش قالب‌گیر سیلیکاتی SBA-15 سنتز گردید. از میان عوامل موثر بر فرآیند جذب، سه پارامتر کلیدی یعنی تأثیر pH محلول، میزان بارگذاری جاذب و زمان تماس مورد بررسی قرار گرفت. همچنین مدل‌های سینتیکی جذب براساس سه مدل شبه درجه یک^۲، شبه درجه دو و مدل الویج^۳ نیز بررسی شد.

مواد و روش‌ها

مواد مورد استفاده در این مطالعه شامل تترا اتیل ارتوسیلیکات، آب شیشه، ستیل تری متیل آمونیوم برماید، گرافیت، سولفوریک اسید، متان، ساکاروز، اسید هیدروکلریک، اسید هیدروفلوریک، هیدروکسید سدیم، ایزوپروپیل الکل، کوپلیمر سه بلوکی P123 و فنل است. دستگاه‌های به کاررفته در این پژوهش نیز عبارتند از: اسپکتروفتومتر نور مرئی - ماورابنفش^۴، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)^۵، پراش پرتو ایکس (XRD)^۶، آنالیز سطح به روش جذب نیتروژن^۷، pH متر، کوره، همزن، ترازوی آزمایشگاهی.

جاذب‌های استفاده شده

گرافن

در این پژوهش به منظور سنتز گرافن از روش رسوب‌گذاری بخار هیدروکربن‌ها روی کاتالیست Cu استفاده شد. در این روش از گاز طبیعی به عنوان منبع کربن و از هیدروژن برای احیای کاتالیست استفاده می‌شود. زمان اقامت برای رشد ۱۰ min

1. Carbon Mesoporous (CMK-3)
2. Pseudo First order Model
3. Elovich Model
4. UV-Vis Spectrophotometer
5. Scanning Electron Microscopy
6. X-ray Diffraction
7. N₂-Adsorption

ارزیابی ساختار جاذب‌ها

به منظور ارزیابی نانوساختارهای سنتز شده، از روش‌های استاندارد مانند پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، آنالیز BET^۱ و BJH^۲ استفاده شده است. در این راستا، با استفاده از پراش پرتو ایکس ساختار بلوری نانوساختارهای سنتز شده و نوع فازهای تشکیل شده با توجه به الگوی پراش و مقایسه آنها با کارت‌های JPCD در صورت وجود کارت استاندارد و در غیر این صورت با ارجاع به مقالات معتبر بررسی شد. در نهایت با استفاده از آنالیزهای BET، SEM و BJH به ترتیب مورفولوژی و مساحت سطح فعال، حجم حفرات و اندازه آنها بررسی گردید.

پارامترهای مورد بررسی

در این مطالعه pH، بارگذاری جاذب و زمان تماس به‌عنوان عوامل موثر در فرآیند جذب فنل مورد بررسی قرار گرفت. در این راستا pH در بازه ۲ تا ۱۲ با گام ۲، غلظت جاذب در بازه ۰/۱ تا ۱/۵ g/L با گام ۰/۱ و زمان تماس نیز در بازه صفر تا ۱۲۰ min است. لازم به توضیح است که اگرچه دما نقش مهمی در فرآیند جذب دارد، اما با توجه به اینکه هدف این پژوهش، کاربرد عملی جاذب‌ها در دمای محیط است، لذا کلیه آزمایش‌ها در دمای محیط صورت پذیرفت. به منظور اطمینان از صحت نتایج، آزمایش‌های جذب سه بار تکرار شد و میانگین مقادیر آنها به‌صورت نتایج نهایی در محاسبات مورد استفاده قرار گرفت. در این پژوهش به منظور ارزیابی سرعت فرآیند جذب سطحی از مدل‌های شبه درجه یک، شبه درجه دو و الوویچ استفاده گردید. بررسی‌های سینتیکی و مدل‌های ایزوترم جذب برای هر سه جاذب در pHهای ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲؛ بارگذاری ۰/۵ gf جاذب بر هر لیتر و غلظت اولیه ۱۰۰ ppm فنل انجام گرفت.

مدل‌های سینتیکی

الف- مدل شبه درجه یک: این مدل یکی از

پربردترین مدل‌های جذب سطحی ماده حل شونده است. این مدل به‌صورت رابطه ۱ است [۲۸]:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{Kt}{2.303} \quad (1)$$

که در این رابطه q_e مقدار فنل جذب شده بر روی جاذب (mg/g) در حالت تعادل، q_t مقدار فنل جذب شده در زمان t (mg/g) و K (min^{-1}) نیز ثابت سینتیکی جذب در معادله شبه درجه یک است.

ب- معادله مدل جذب شبه درجه دو: این مدل به‌صورت رابطه ۲ ارائه می‌شود [۲۹]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

در این رابطه q_e مقدار فنل جذب شده بر روی سطح جاذب (mg/g) در حالت تعادل، q_t مقدار فنل جذب شده در زمان t (mg/g) و K ($\text{g/mg}\cdot\text{min}$) ثابت جذب در معادله شبه درجه دو است.

ج- معادله الوویچ: این مدل در واقع توصیفی از جذب فعال است که به‌صورت رابطه ۳ بیان می‌شود [۳۰]:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(t) + \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) \quad (3)$$

در این رابطه، q_t مقدار فنل جذب شده در زمان t بر روی جاذب (mg/g)، β مربوط به میزان پوشش سطح و انرژی فعالسازی جذب شیمیایی سطحی^۳ (g/mg) و a نیز نرخ جذب اولیه فنل بر روی جاذب (mg.min/g) است.

نتایج و بحث

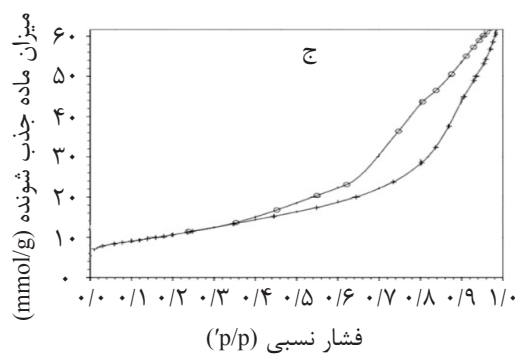
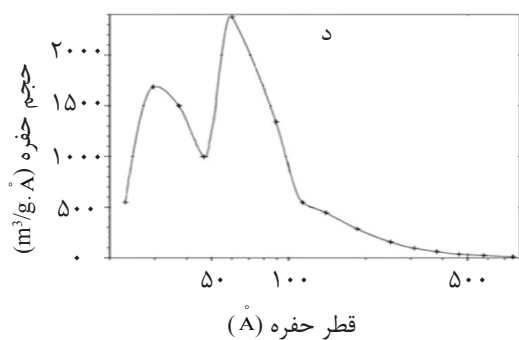
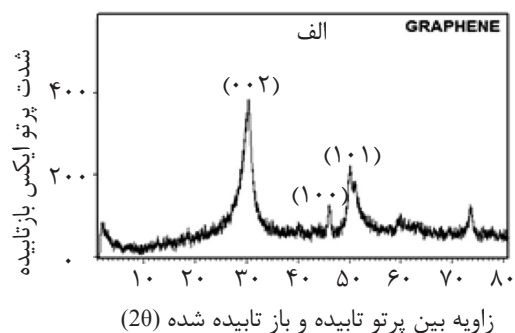
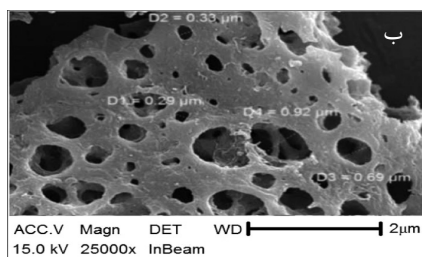
نتایج ارزیابی ساختار

در شکل‌های ۱ تا ۳ الگوی XRD، SEM و آنالیز BET و BJH جاذب‌ها نشان داده شده است. چنانچه در الگوی XRD گرافن (شکل ۱) مشاهده می‌شود، وجود پیک در زوایای ۲۹/۰۸، ۴۶ و ۵۰ درجه موید انعکاس صفحات (۰۰۲)، (۱۰۱) و (۱۰۲) است. این صفحات مطابق کارت استاندارد JCPDS 75-1621 است که مربوط به ساختارهای کربنی هگزاگونال می‌باشد.

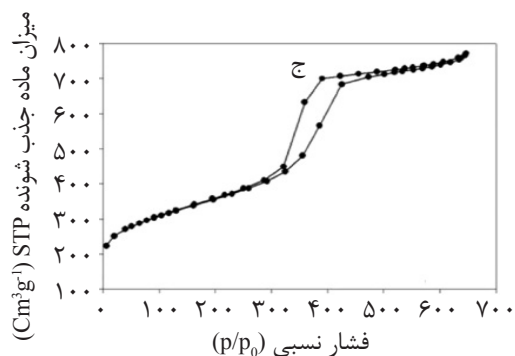
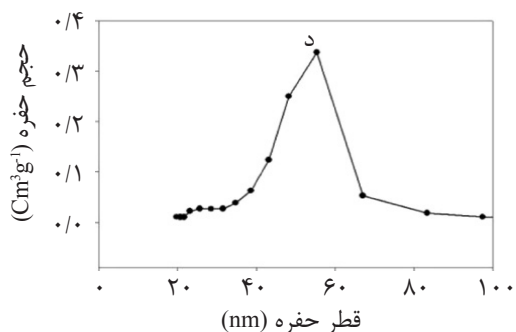
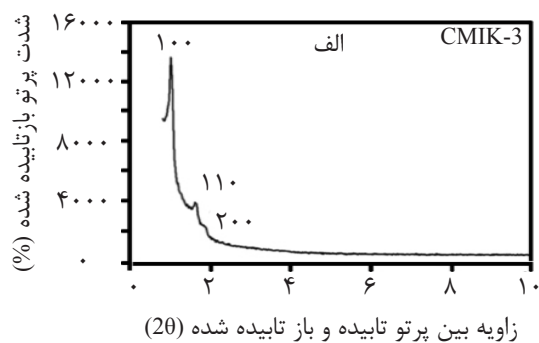
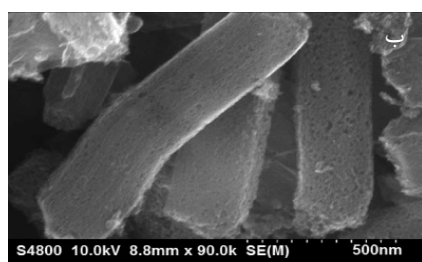
1. Brunauer-Emmett-Teller (BET)

2. Barrett-Joyner-Halenda (BJH)

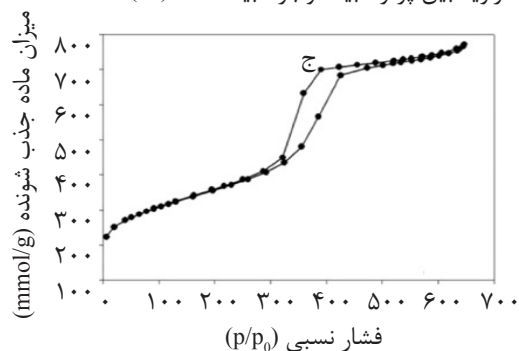
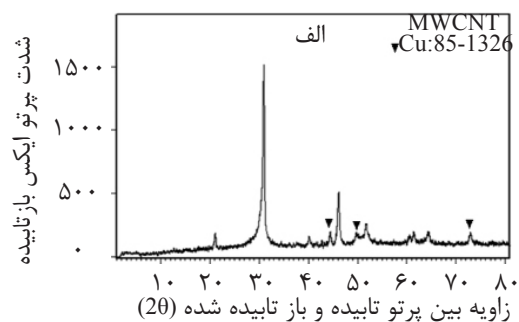
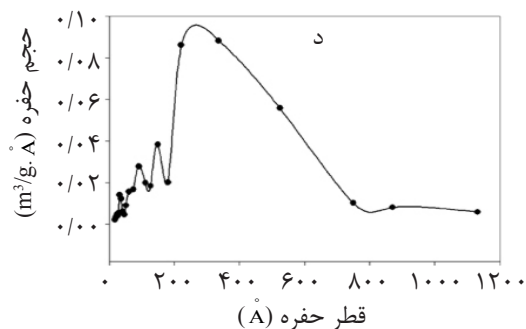
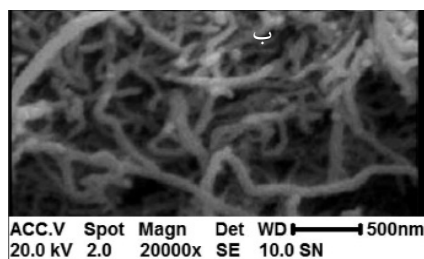
3. Activation Energy for Chemisorption



شکل ۱ الف) الگوی پراش پرتو ایکس، ب) تصویر SEM، ج) آنالیز BET و د) گرافن BJH



شکل ۲ الف) الگوی پراش پرتو ایکس، ب) تصویر SEM، ج) آنالیز BET و د) CMK-3 BJH



شکل ۳ الف) الگوی پراش پرتو ایکس، ب) تصویر SEM، ج) آنالیز BET و د) BJH MWCNT

همچنین وجود پیک‌های جزئی در زوایای ۴۳، ۵۰ و ۷۵ درجه به ترتیب مؤید صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) عنصر مس است که به صورت ناخالصی در ساختار MWCNT وجود دارد. تصویر SEM این جاذب موید مورفولوژی لوله‌ای نانو کربن با قطر متوسط حدود ۱۰ nm است. نتایج ایزوترم جذب و واجذب نانو لوله کربنی نشان داد که فاصله متوسط لوله‌ها حدود ۱۱ nm و سطح ویژه آن حدود $133/5 \text{ m}^2/\text{g}$ است.

بررسی اثر pH بر جذب

یکی از مهم‌ترین پارامترهای مؤثر در فرآیند جذب سطحی، pH محلول است. نتایج حاصل از تغییرات pH بر راندمان کاهش فنل در شکل‌های ۴ تا ۶ نشان داده شده است. در این سه آزمایش غلظت آلاینده ۱۰۰ ppm، مقدار بارگذاری جاذب $0/14 \text{ g/L}$ ، زمان تماس ۹۰ min و در دمای محیط انجام شده است. براساس بررسی‌های انجام شده و مرور مقالات مشخص گردید که در فرآیند جذب، اثر pH به واسطه دو عامل بار سطحی جاذب (pH_{pzc}) و ثابت تفکیک اسیدی جذب شونده (pK_a) کنترل می‌شود [۱۶ و ۳۳].

تصویر SEM این جاذب نیز نشان‌دهنده ساختار بسیار متخلخل با متوسط اندازه حفرات ۴۵ تا ۶۳ nm است. بررسی ایزوترم جذب و واجذب نیز نشان داد که اندازه حفرات در گرافن حدود ۱۰ nm و سطح ویژه آن نیز حدود $850 \text{ m}^2/\text{g}$ است. در شکل ۲ نیز الگوی XRD جاذب CMK-3 نشان می‌دهد که نمونه دارای یک پیک تند و دو پیک منظم در حدود زاویه یک تا دو درجه است که زوایای بزرگ‌تر وجود ساختار مزوپور و حفرات منظم در نمونه کربنی را تایید می‌کند [۳۱ و ۳۲]. همچنین تصویر SEM الگوی منظمی از مزوپورها با مورفولوژی لوله‌ای را نشان می‌دهد. بررسی نتایج ایزوترم جذب و واجذب CMK-3 نیز نشان داد که سطح ویژه این جاذب برابر با $1113 \text{ m}^2/\text{g}$ و متوسط اندازه حفرات نیز در حدود $4/2 \text{ nm}$ است. در خصوص نانو لوله کربنی چند دیواره، همان‌طور که در الگوی XRD این جاذب (شکل ۳) مشاهده می‌شود، وجود پیک در زوایای $29/08$ ، 46 و 52 درجه موید انعکاس صفحات (۰۰۲)، (۱۰۱) و (۰۰۴) بوده که این صفحات مطابق کارت استاندارد JCPDS 75-1621 است که این کارت مربوط به ساختارهای کربنی هگزاگونال است.

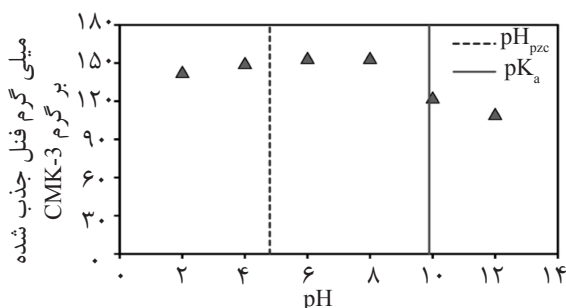
که در این شرایط بار سطحی جاذب منفی و فنل همچنان به صورت کاتیونی وجود خواهد داشت که در این حالت به دلیل ناهمنام بودن بارها، نیروهای جذب الکترواستاتیکی افزایش یافته و راندمان جذب در بیشینه خود قرار دارد [۳۳]. اما در $pH > pK_a$ بار سطحی جاذب منفی و فنل نیز به فرم آنیونی می‌باشد که در این حالت نیز به دلیل همنامی بارها، نیروهای دفع الکترواستاتیکی باعث کاهش مقدار جذب می‌شود. لازم به توضیح است که به دلیل پایداری بیشتر فرم آنیونی فنل نسبت به فرم کاتیونی آن، نیروی دافعه الکترواستاتیکی بین بارهای منفی در ناحیه $pH > pK_a$ از نیروهای دافعه بین بارهای مثبت در $pH < pK_a$ بیشتر بوده و از همین رو مقدار جذب در ناحیه $pH > pK_a$ با شیب بیشتری کاهش می‌یابد. نظیر این رفتار در رابطه با دو جاذب دیگر که در آنها $pH_{pzc} < pK_a$ است نیز مشاهده می‌شود. چنانچه در شکل‌های ۵ و ۶ مشاهده می‌شود، بیشینه جذب برای دو جاذب CMK-3 و MWCNT در بازه $pH_{pzc} < pH < pK_a$ که بار جاذب و جذب شونده ناهمنام هستند اتفاق می‌افتد. با بررسی رفتار جاذب‌ها در pH مختلف (شکل‌های ۴ تا ۶)، جاذب CMK-3 نسبت به جاذب‌های گرافن و نانولوله کربنی چند دیواره، مقدار جذب بالاتری دارد.

مقادیر pH_{pzc} برای جاذب‌های گرافن، CMK-3 و MWCNT به ترتیب برابر با ۷، ۴/۸ و ۶ است [۲۴، ۳۴ و ۳۵]. همچنین برخی از خواص فیزیکی فنل به‌عنوان آلاینده هدف این پژوهش در جدول ۱ ارائه شده است.

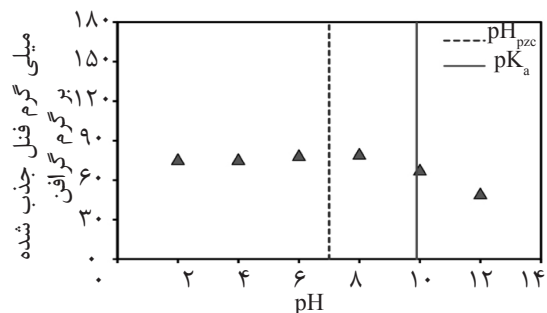
همانطور که بیان شد، بار سطحی کربن در جاذب‌های کربنی به pH محلول و pH_{pzc} جاذب بستگی دارد. در صورتی که $pH < pH_{pzc}$ باشد بار سطحی جاذب مثبت و اگر $pH > pH_{pzc}$ باشد، بار سطحی جاذب منفی می‌شود. در مورد جذب شونده چنانچه $pH < pK_a$ باشد، بیشتر ملکولهای جذب شونده، پروتون موجود در محلول را جذب نموده و به فرم کاتیونی^۱ تبدیل می‌شود. اما اگر $pH > pK_a$ باشد، بیشتر ملکولهای جذب شونده پروتون از دست داده و به فرم آنیونی^۲ در می‌آید [۳۳]. نتایج حاصل از تأثیر pH بر عملکرد جاذب گرافن در شکل ۴ نشان می‌دهد که در منطقه اسیدی (بازه ۲ تا ۶)، $pH < pK_a$ و $pH < pH_{pzc}$ می‌باشد. از این رو در این ناحیه بار سطحی جاذب مثبت و فنل نیز به فرم کاتیونی می‌باشد که در این حالت به دلیل همنامی بارها، نیروهای دافعه الکترواستاتیکی باعث پایین بودن مقدار جذب می‌شود. اما با ورود به منطقه بازی (بازه ۷ تا ۱۰)، $pH_{pzc} < pH < pK_a$ بوده

جدول ۱ برخی از خواص فیزیکی فنل [۱۶]

نام آلاینده	وزن ملکولی (g/gmol)	ابعاد ملکول (Å)	حلالیت در آب (g/L)	pK_a
فنل	۹۴/۱	۴/۱۷×۵/۷۶	۹۳	۹/۸۹



شکل ۵ اثر pH بر راندمان جذب CMK-3 (غلظت آلاینده: ۱۰۰ ppm، بارگذاری جاذب: ۰/۱۴ g/L، زمان: ۹۰ min، دمای محیط)



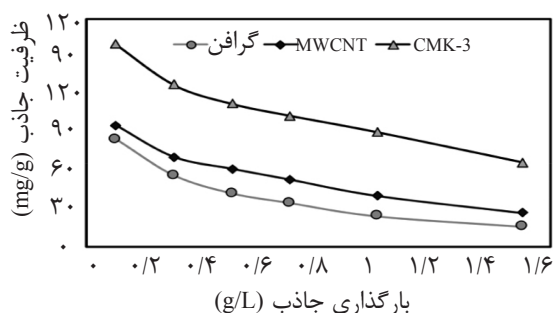
شکل ۴ اثر pH بر راندمان جذب گرافن (غلظت آلاینده: ۱۰۰ ppm، بارگذاری جاذب: ۰/۱۴ g/L، زمان: ۹۰ min، دمای محیط)

1. Protonated Form
2. Deprotonated Form

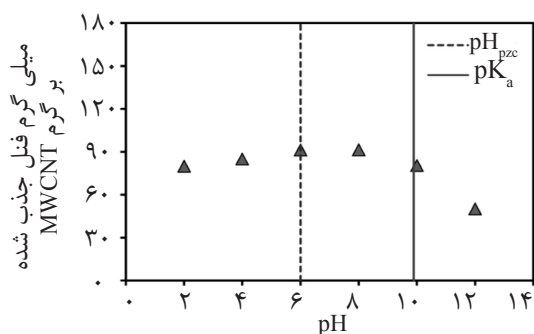
۱ g/L به بعد تغییر محسوسی نشان نمی‌دهد. در مورد CMK-3 نیز اگرچه با افزایش مقدار جاذب از حدود ۱ به ۱/۵ g/L، راندمان جذب تا حدودی افزایش می‌یابد، اما با توجه به ملاحظات اقتصادی، برای این جاذب نیز می‌توان مقدار بهینه را در حدود ۱ g/L در نظر گرفت. در عین حال همان‌گونه که در شکل ۸ مشاهده می‌شود با افزایش میزان بارگذاری جاذب، نرخ تغییرات فنل جذب شده به‌زای واحد جرم جاذب، روند کاهشی دارد. در تبیین این یافته‌ها می‌توان بیان کرد که با افزایش غلظت جاذب در نمونه، اگرچه سایت‌های فعال جاذب برای جذب آلاینده افزایش می‌یابد، اما تمامی این سایت‌ها در فرآیند جذب شرکت نمی‌کنند. چرا که با افزایش میزان بارگذاری جاذب، اگرچه تعداد سایت‌های فعال جاذب افزایش می‌یابد، اما تمامی این سایت‌ها در دسترس آلاینده نبوده و بخشی از سایت‌های فعال عملاً به‌دلیل بالا بودن تراکم جاذب در محلول، توسط خود جاذب اشغال می‌گردد. به این ترتیب سایت‌های فعال مذکور، در دسترس آلاینده قرار نگرفته و به همین دلیل نرخ تغییرات فنل جذب شده به‌زای واحد جرم جاذب رفتار خطی ندارد. این نتایج با یافته‌های پژوهش Rodrigues و همکاران همسو است.

بررسی اثر زمان در فرآیند جذب

در شکل ۹ اثر زمان در فرآیند جذب فنل نشان داده شده است.



شکل ۸ اثر بارگذاری جاذب بر ظرفیت جاذب‌ها (غلظت آلاینده: ۱۰۰ ppm، pH=۷، زمان: ۹۰ min، دمای محیط)

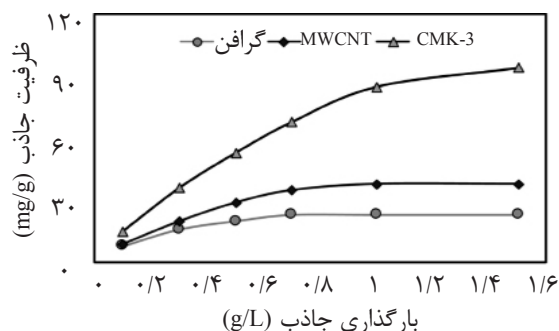


شکل ۶ اثر pH بر راندمان جذب MWCNT (غلظت آلاینده: ۱۰۰ ppm، بارگذاری جاذب: ۰/۱۴ g/L، زمان: ۹۰ min، دمای محیط)

در این جاذب (شکل ۵)، بیشترین راندمان جذب مربوط به pH=8 می‌باشد که با توجه به نزدیکی به محدوده pH خنثی، کمترین پیامد زیست محیطی را داشته و در عین حال دسترسی به آن بسیار ارزان می‌باشد؛ بنابراین pH=8 به عنوان pH بهینه برای جذب فنل توسط CMK-3 در نظر گرفته می‌شود.

بررسی اثر میزان جاذب بر جذب

به منظور بررسی اثر بارگذاری جاذب در فرآیند جذب، میزان بارگذاری جاذب در بازه ۰/۱ تا ۱/۵ g/L تغییر داده شد. همان‌گونه که در شکل ۷ مشاهده می‌گردد، برای جاذب گرافن، CMK-3 و MWCNT راندمان بیشینه به ترتیب برابر با ۲۴٪، ۹۲٪ و ۳۲٪ است. در این آزمایش‌ها غلظت آلاینده ۱۰۰ ppm، pH در شرایط خنثی، زمان ۹۰ min و فرآیند جذب در دمای محیط انجام شده است. همان‌گونه که در شکل ۷ ملاحظه می‌شود در مورد گرافن و MWCNT، راندمان جذب فنل با افزایش مقدار جاذب از حدود



شکل ۷ اثر بارگذاری جاذب بر راندمان جذب (غلظت آلاینده: ۱۰۰ ppm، pH=۷، زمان: ۹۰ min، دمای محیط)

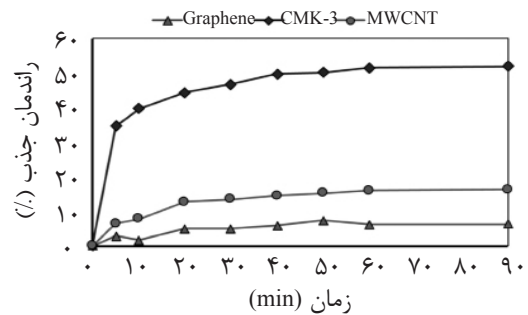
آمده می‌توان گفت که برای هر سه جاذب زمان بهینه جهت اشباع سایت‌های فعال جذب در حدود ۴۰ min است و زمان بیشتر عملاً تغییر چندانی در راندمان فرآیند نخواهد داشت.

مدل‌های سینتیکی جذب فنل

نتایج بررسی و کارایی مدل‌های سینتیکی و درصد حذف آلاینده برای هر سه جاذب در جدول ۲ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود برای هر سه جاذب، مدل شبه درجه دو نسبت به دو مدل دیگر، برازش بالاتری را نشان می‌دهد. مقادیر ضریب همبستگی (R^2) این مدل برای جاذب‌های گرافن، CMK-3 و MWCNT به ترتیب ۹۹/۰، ۹۹/۶ و ۹۸/۶ است که تطبیق بسیار خوبی بر داده‌های آزمایشگاهی دارند که در شکل‌های ۱۰ تا ۱۲ نشان داده شده است. در پایان نیز، پارامترهای مدل شبه درجه دو مطابق رابطه ۲ محاسبه شد که نتایج آن در جدول ۳ برای هر سه جاذب ارائه شده است. یافته‌های بررسی مدل‌های سینتیکی نشان می‌دهد که مدل شبه درجه دو و شبه درجه یک هر دو تطبیق بسیار خوبی بر داده‌های آزمایشگاهی داشته و از هر دوی آنها می‌توان برای پیش‌بینی رفتار سینتیکی جذب فنل استفاده نمود که این یافته‌ها با نتایج Rodrigues و همکاران، نتایج Wu و همکاران و همچنین نتایج Kilic و همکاران همسو است [۳۲، ۲۳ و ۱۲].

مکانیزم جذب فنل

مهم‌ترین فاکتور در فرآیند جذب، وجود نیروی جاذبه (Attractive forces) بین جذب‌شونده و جاذب است.



شکل ۹ اثر زمان بر راندمان جذب (غلظت آلاینده: ۱۰۰ ppm، pH=۷، بارگذاری جاذب‌ها: ۰/۷ g/L، دمای محیط)

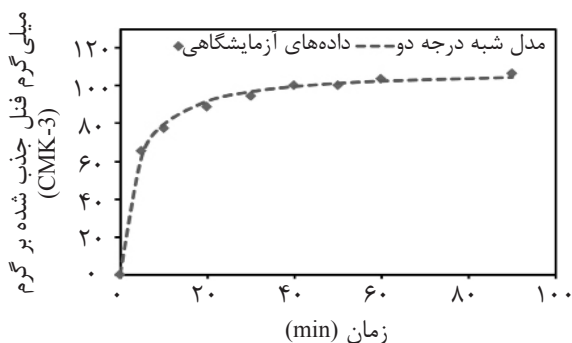
در این بررسی pH در حالت خنثی و میزان بارگذاری جاذب‌ها ۰/۷ gr/L است. نتایج نشان می‌دهد که برای جاذب گرافن، فرآیند جذب در بازه صفر تا ۴۰ min روند افزایشی داشته و پس از آن تقریباً ثابت باقی می‌ماند. این روند برای دو جاذب CMK-3 و MWCNT تا ۶۰ min صعودی بوده و پس از آن ثابت می‌ماند. با توجه به نتایج به‌دست آمده می‌توان گفت که برای هر سه جاذب زمان بهینه جهت اشباع سایت‌های فعال جذب در حدود ۴۰ min است و زمان بیشتر عملاً تغییر چندانی در راندمان فرآیند نخواهد داشت.

بررسی اثر زمان در فرآیند جذب

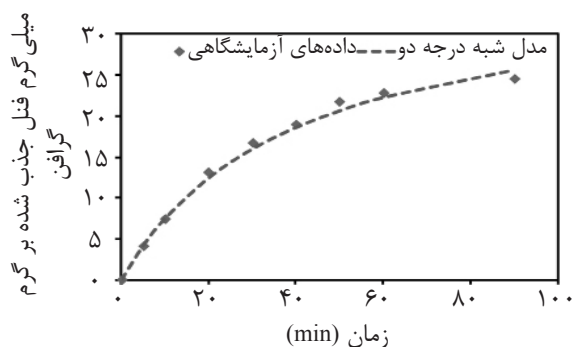
در شکل ۹ اثر زمان در فرآیند جذب فنل نشان داده شده است. در این بررسی pH در حالت خنثی و میزان بارگذاری جاذب‌ها ۰/۷ g/L است. نتایج نشان می‌دهد که برای جاذب گرافن، فرآیند جذب در بازه صفر تا ۴۰ min روند افزایشی داشته و پس از آن تقریباً ثابت باقی می‌ماند. این روند برای دو جاذب CMK-3 و MWCNT تا ۶۰ min صعودی بوده و پس از آن ثابت می‌ماند. با توجه به نتایج به‌دست

جدول ۲ مقایسه ضریب همبستگی مدل‌های سینتیکی بررسی شده

نوع جاذب	Pseudo 1 st Order	Pseudo 2 nd Order	Elovich
G	۹۸/۹	۹۹/۰	۹۸/۸
CMK-3	۹۷/۵	۹۹/۶	۹۸/۵
MWCNT	۹۷/۳	۹۸/۶	۷۹/۴



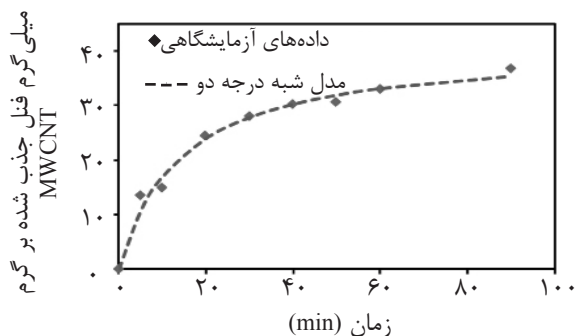
شکل ۱۱ نمودار مدل شبه درجه دو برای CMK-3



شکل ۱۰ نمودار مدل شبه درجه دو برای گرافن

جدول ۳ پارامترهای مدل شبه درجه دو برای سه جاذب

نوع جاذب	q _e (mg/g)	'k (g/mg.min)
G	۳۶/۶۳	۰/۰۰۰۷
CMK-3	۱۰۸/۷۶	۰/۰۰۲۵
MWCNT	۴۰/۸۸	۰/۰۰۱۷



شکل ۱۲ نمودار مدل شبه درجه دو برای MWCNT

به‌عنوان نوکلئوفیل جذب می‌نماید. بنابراین در این پژوهش اگرچه سطح ویژه گرافن از نانولوله‌های کربنی بیشتر است، اما وجود ناخالصی فلز مس در ساختار MWCNT باعث می‌شود که مقدار جذب فنل بر روی این جاذب بیشتر از گرافن باشد که این امر در شکل ۷ به‌وضوح مشاهده می‌گردد. این یافته با نتایج Rodrigues و همکاران و Luz-Asunción و همکاران نیز همسو است [۲۲ و ۲۳].

نتیجه‌گیری

به‌طور کلی در پژوهش حاضر به بررسی حذف فنل از محیط‌های آبی با استفاده از نانوذرات گرافن، CMK-3 و MWCNT و مطالعه سنتیکی فرآیند جذب آنها پرداخته شد. براساس یافته‌های به‌دست آمده در شرایط یکسان، CMK-3 بازده بیشتری در حذف فنل نسبت به دو جاذب گرافن و MWCNT دارد. در بین مولفه‌های موثر بر جذب فنل، pH بهینه برای جاذب‌های گرافن، CMK-3 و MWCNT برابر ۸ می‌باشد. در مورد اثر بارگذاری جاذب نیز مشاهده شد که با افزایش میزان بارگذاری، روند تغییرات راندمان فرآیند جذب به‌صورت غیر خطی

اگرچه سطح ویژه بالاتر به معنی امکان ظاهر شدن نیروهای جاذبه بیشتری است، اما سطح ویژه بالا الزاماً به معنی بازدهی بالاتر و جذب بیشتر نبوده و وجود ناخالصی و یا گروه‌های عاملی در ساختار جاذب‌ها می‌تواند باعث تقویت نیروی جاذبه شده و فرآیند جذب را تشدید نماید. بر این اساس دو نوع نیروی جاذبه ضعیف و یا قوی در فرآیند جذب فنل بر روی جاذب‌های این پژوهش موثر هستند. یک نوع نیروی جاذبه، نیروی ضعیف بین حلقه بنزنی فنل و حلقه‌های کربنی (نیروی $\pi-\pi$) است که این نیرو بین فنل و تمامی جاذب‌های این پژوهش (یعنی گرافن، MWCNT و CMK-3) وجود دارد. نوع دیگر نیروی جاذبه، پیوند قوی هیدروژنی بین فنل و گروه‌های عاملی موجود در ساختار CMK-3 و یا نیروی قوی بین فنل و ناخالصی مس موجود در MWCNT ظاهر می‌شود. در ساختار CMK-3 گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل عامل تشکیل پیوند هیدروژنی است درحالی‌که در MWCNT ناخالصی کاتیون مس به‌عنوان الکتروفیل، فنل را

این جاذب، باعث جذب بیشتر فنل در مقایسه با دو جاذب دیگر می‌شود. نتایج بررسی سینتیک فرآیند جذب نشان داد که اگرچه مدل‌های شبه درجه دو و شبه درجه یک هر دو تطبیق بسیار خوبی بر داده‌های آزمایشگاهی دارند، اما مدل شبه درجه دو بالاترین ضریب همبستگی را داشته و بنابراین می‌توان از این مدل برای پیش‌بینی سینتیک جذب فنل بر روی این جاذب‌ها استفاده نمود.

سپاس‌گزاری

پژوهش حاضر با حمایت مدیریت پژوهش و فناوری شرکت ملی نفت ایران طی قرارداد ۹۲۰۱۹-۷۱ انجام شده است. بدین‌وسیله نویسندگان این مقاله از آن مدیریت و کلیه همکارانی که به‌طور مستقیم یا غیرمستقیم در انجام این پژوهش به ما یاری رساندند، سپاس‌گزاری می‌نمایند.

افزایش و روند مقدار فنل جذب شده به‌ازای واحد جرم جاذب نیز به‌صورت غیر خطی کاهش می‌یابد که دلیل این رفتار غیر خطی، در دسترس نبودن تمامی سایت‌های فعال است. مکانیزم جذب فنل بر روی گرافن نشان داد که نیروهای بین ملکولی جذب شونده و جاذب صرفاً از نوع نیروی ضعیف بین حلقه بنزنی فنل و حلقه‌های کربنی گرافن (نیروی $\pi-\pi$) است که این امر موجب جذب کمتر فنل بر روی این جاذب در مقایسه با دو جاذب دیگر می‌گردد. در مورد جاذب MWCNT، علاوه‌بر نیروی ضعیف $\pi-\pi$ ، نیروی قوی بین فنل و ناخالصی مس موجود در MWCNT نیز وجود دارد که این امر باعث افزایش میزان جذب فنل در مقایسه با گرافن می‌گردد. در نهایت در مورد جاذب CMK-3 علاوه‌بر نیروی ضعیف $\pi-\pi$ ، پیوند قوی هیدروژنی بین فنل و گروه‌های عاملی هیدروکسیل و کربوکسیل موجود در ساختار CMK-3 از یک سو و سطح ویژه بسیار بالای

مراجع

- [1]. Chiou C. H. W., C. Y. and Juang R. S., "Photocatalytic degradation of phenol and m-nitrophenol using irradiated TiO_2 in aqueous solutions," Separation and Purification Technology, Vol. 62, pp. 559-564, 2008.
- [2]. Litter M. Q. N., "Photochemical advanced oxidation processes for water and wastewater treatment," Vol. 4, No. 3, pp. 217-241, 2010.
- [3]. GHandi S., Reza M. and Harati R., "Simultaneous removal of phenol and cadmium by using titanium dioxide nanoparticles in nano-photocatalytic process UV/ TiO_2 from aqueous solution: a kinetic study," Scientific Journal of Ilam University of Medical Sciences, Vol. 24, No. 1, pp. 76-88, 2016.
- [4]. Shokohi, R., Samarghandi M. R, Pourfarzi F, Shirzad Siboni M and Vahedi H, "Removal of reactive black 5 (rb5) dye from aquatic solution by using of adsorption onto synthesized sodiumalginate magnetic beads," Iranian Journal of Health and Environment, Vol. 4, No. 1, pp. 1-10, 2011.
- [5]. Akbari Jonoush Z., Farzadkia M. and Dadban Shahamat Y., "Rapid removal of phenol from aqueous solutions by AC- Fe_3O_4 nano-composite: Kinetics and equilibrium studies," Journal of Mazandaran University of Medical Sciences, Vol. 24, No. 122, pp. 158-168, 2015.
- [6]. Babuponnusami A. and Muthukumar K., "Degradation of phenol in aqueous solution by fenton, sono-fenton and sono-photo-fenton methods," Clean-Soil, Air, Water, Vol. 39, No. 2, pp. 142-147, 2011.
- [7]. Kakavandi B., Mokhtari M., Rezaee Kalantari R., Ahmadi E., Rastkari N., Fatehi M., Azari A., "Synthesis and efficiency evaluation of magnetic nanocomposite of activated carbon- zero valent iron/silver (PAC- Fe^0/Ag) in

- phenol removal from aqueous solution*," Iranian Journal of Health and Environment, Vol. 7, No. 3, pp. 399-412, 2014.
- [8]. Senturk, H. B., Ozdes D., Gundogdu A., Duran C. and Soylak M., "Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study," Journal of Hazardous Materials, 172, 1, p. 353-362, 2009.
- [9]. Bayramoglu G., Ozdes D., Gundogdu A., Duran C. and Soylak M., "Biosorption of phenol and 2-chlorophenol by *Funalia trogii* pellets," Bioresource technology, Vol. 100, No. 10, pp. 2685-2691, 2009.
- [10]. Khosravi R., G. Moussavi and Roudbar Mohammadi S., "Removal of high concentration of phenol from synthetic solutions by *fusarium culmorum* granules," Iranian Journal of Health and Environment, Vol. 4, No. 4, pp. 451-460, 2012.
- [11]. Kakavandi B., Rezaee Kalantari M., Ahmadi E., Rastkari N., Fatehi M. and Azari A., "Synthesis and efficiency evaluation of magnetic nanocomposite of activated carbon- zero valent iron/silver (PAC-Fe⁰/Ag) in phenol removal from aqueous solution," Iranian Journal of Health and Environment, Vol. 7, No. 3, pp. 399-412, 2014.
- [12]. Kilic M., Apaydin-Varol E. and Pütün A. E., "Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions on activated carbon prepared from tobacco residues: Equilibrium, kinetics and thermodynamics," Journal of Hazardous Materials, Vol. 189, Issues 1–2, pp. 397-403, 2011.
- [13]. Rengaraj S., Moon S. H., Sivabalan R., Arabindoo B. and Murugesan V., "Removal of phenol from aqueous solution and resin manufacturing industry wastewater using an agricultural waste: rubber seed coat," Journal of Hazardous Materials, Vol. 89, Issues 2-3, pp. 185-196, 2002.
- [14]. Sharma, V. and A. Sharma, "Nanotechnology: an emerging future trend in wastewater treatment with its innovative products and processes," Nanotechnology, Vol. 1, No. 2, 2012.
- [15]. Dan, A., Fujii D., Soda S., Machimura Ta. and Ike M., "Removal of phenol, bisphenol A, and 4-tert-butylphenol from synthetic landfill leachate by vertical flow constructed wetlands," Science of the Total Environment, Vol. 578: pp. 566-576, 2017.
- [16]. Liu, Q. S., Zheng T., Wang P., Jiang J. P. and Li N., "Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers," Chemical Engineering Journal, Vol. 157, Issues 2-3, pp. 348-356, 2010.
- [17]. Vaiano, V., Matarangolo M., Murcia J. J., Rojas H., Navio J. A. and Hidalgo M. C., "Enhanced photocatalytic removal of phenol from aqueous solutions using ZnO modified with Ag," Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 225, pp. 197-206, 2018.
- [18]. Atafar Z., Mesdaghinia A. R., Nouri J., Homaee M., Yunesian M., Ahmadimoghaddam M. and Mahvi A. H., "Effect of fertilizer application on soil heavy metal concentration," Environmental Monitoring and Assessment, Vol. 160. pp. 83-89, 2009.
- [19]. Savage N. and Diallo M. S., "Nanomaterials and water purification: opportunities and challenges," Journal of Nanoparticle Research, Vol. 7, No. 4, pp. 331-342, 2005.
- [20]. Kabbashi, N.A., A Atieh M., Al-Mamun A., ES Mirghami M., Alam M. D. Z. and Yahya N., "Kinetic adsorption of application of carbon nanotubes for Pb(II) removal from aqueous solution," Journal of Environmental Sciences, Vol. 21, No. 4, pp. 539-544, 2009.

- [21]. Abussaud, B., Asmaly H. A., Ihsanullah, Tawfik A. S., Gupta V. K., laoui T. and Atieh M. A., "Sorption of phenol from waters on activated carbon impregnated with iron oxide, aluminum oxide and titanium oxide," Journal of Molecular Liquids, Vol. 213, pp. 351-359, 2016.
- [22]. De la Luz-Asunción M., Martínez-Hernández A. L., Castaño V. M. and Velasco-Santos C., "Adsorption of phenol from aqueous solutions by carbon nanomaterials of one and two dimensions: kinetic and equilibrium studies," Journal of Nanomaterials, Vol. 16, Issue 1, p. 422, 2015.
- [23]. Rodrigues L. A., Caetano Pinto da Silva M. L., Alvarez-Mendes M. O., dos Reis Coutinho A. and Patrocínio Thim G., "Phenol removal from aqueous solution by activated carbon produced from avocado kernel seeds," Chemical Engineering Journal, Vol. 174, No. 1, pp. 49-57, 2011.
- [24]. Abdel Ghani N. T., El-Chaghaby G. A. and Helal F. S., "Individual and competitive adsorption of phenol and nickel onto multiwalled carbon nanotubes," Journal of Advanced Research, Vol. 6, No. 3, pp. 405-415, 2015.
- [25]. Elyassi M., Rashidi A., Hantehzadeh M. R. and Elahi S. M., "Preparation of different graphene nanostructures for hydrogen adsorption," Surface and Interface Analysis, 2016.
- [26]. Samiee L., et al., "Adsorption of naphthalene by carbon mesoporous (cmk-3) from aqueous solutions," Journal of Applied Chemical Science International, Vol. 7, No. 3, pp. 168-180, 2016.
- [27]. Lotfi R., Rashidi A. M. and Mohsennia M., "A rigorous comparison of methods for multi-walled carbon nanotubes purification using raman spectroscopy," Journal of Petroleum Science and Technology, Vol. 4, No. 1, pp. 57-62, 2014.
- [28]. Liu H., Hu Ch. and Qu J., "Coagulation of humic acid by PACl with high content of Al13: The role of aluminum speciation," Separation and Purification Technology, Vol. 70, No. 2, pp. 225-230, 2009.
- [29]. Reddad Z., Gerente C., Andres Y. and Cloirec P. L., "Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies," Environmental Science & Technology, Vol. 36, No. 9, pp. 2067-2073, 2002.
- [30]. Fierro, V., Torné-Fernández V., Montané D. and Celzard A., "Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties," Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 111, Issue. 1-3, pp. 276-284, 2008.
- [31]. Wang, J., Zhou H., Zhuanga J. and Liu Q., "Magnetic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , and Fe nanoparticles confined within ordered mesoporous carbons as efficient microwave absorbers," Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 17, No. 5, pp. 3802-3812, 2015.
- [32]. Wu, F., Huang R., Mu D., Shen X. and Wu B., "A novel composite with highly dispersed Fe_3O_4 nanocrystals on ordered mesoporous carbon as an anode for lithium ion batteries," Journal of Alloys and Compounds, Vol. 585, pp. 783-789, 2014.
- [33]. Worch E., "Adsorption technology in water treatment fundamentals, processes, and modeling," Germany: DE GRUYTER. 235, 2012.
- [34]. Ezzeddine Z., Batonneau-Gener I., Pouilloux Y. and Hamad H., "Removal of methylene blue by mesoporous CMK-3: Kinetics, isotherms and thermodynamics," Journal of Molecular Liquids, Vol. 223, pp. 763-770, 2016.
- [35]. Zuccaro L., Krieg J., Desideri A., Kern K. and Balasubramanian K., "Tuning the isoelectric point of graphene by electrochemical functionalization," Scientific Reports, Vol. 5, p. 11794, 2015.