



دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال سوم، شماره‌ی ۱۳
زمستان ۱۳۹۱، صفحات ۶۲-۵۷

جذب سطحی ۴-کلرو-۲-نیترو فنل توسط بنتونیت ساده و عامل دار شده با استفاده از روش ناپیوسته

شیماء باقرپور

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، ایران
shimabagherpour@yahoo.com

علی مهری زاد

گروه شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز، ایران
Ali.mehrizad@yahoo.com

چکیده

در این تحقیق، جذب سطحی ۴-کلرو-۲-نیترو فنل توسط بنتونیت و بنتونیت عامل دار شده با سورفکتانت‌های تترا بوتیل آمونیوم یدید و ستیل تری متیل آمونیوم برمید از محلول‌های آبی با در نظر گرفتن اثر پارامترهای مختلف نظیر مدت زمان تماس، دوز جاذب، pH، غلظت اولیه ترکیب ۴-کلرو-۲-نیترو فنل و دما در یک سیستم ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. شرایط بهینه جذب ۴-کلرو-۲-نیترو فنل در $pH \approx 5/8$ ، ۱ گرم از بنتونیت ساده و عامل دار و مدت زمان تعادلی به ترتیب ۶۰ و ۱۰ دقیقه حاصل شد. نتایج نشان داد که افزایش غلظت اولیه ۴-کلرو-۲-نیترو فنل، منجر به افزایش تدریجی میزان جذب سطحی می‌شود.

کلید واژه‌ها: جذب سطحی، ۴-کلرو-۲-نیترو فنل، بنتونیت.

مقدمه

یکی از پیامدهای توسعه سریع صنایع، تولید حجم زیاد فاضلاب و در نتیجه آلوده شدن منابع آب‌های سطحی و زیرزمینی به موادشیمیایی آلی و غیرآلی مختلفی از قبیل ترکیبات فنلی، رنگ‌ها و فلزات سنگین می‌باشد [۱].

حذف آلودگی‌های آلی نامطلوب از آب در چندین سال اخیر جزء نگرانی‌های مهم بشری بوده است که این آلودگی‌ها ممکن است از منابع مختلفی از جمله تخلیه نادرست پساب خروجی صنایع شیمیایی مانند صنعت پترو شیمی و پالایشگاه‌های نفت خام، صنعت نساجی، صنعت کاغذسازی، صنعت رنگ سازی و غیره وارد آب شوند. برخی از این آلودگی‌های آلی ممکن است به صورت بیولوژیکی در محیط طبیعی آب تصفیه شوند؛ اما بسیاری از آن‌ها نظیر ترکیبات آروماتیکی سمی بوده و به صورت بیولوژیکی قابل تصفیه نیستند [۲].

فنل و مشتقات آن از جمله ترکیبات آروماتیکی هستند که به عنوان مواد اولیه تولید ترکیبات میان‌دستی و پایین‌دستی صنایع می‌باشند و به علت تقاضای روزافزون مشتقات تولید شده از فنل، روز بروز به تولید آن در جهان افزوده می‌شود [۳-۴].

فنل و مشتقات آن به دلیل سمی بودن، اثرات زیانباری بر محیط زیست و سلامتی موجودات زنده، به‌ویژه انسان دارند. استفاده از آب آلوده شده به فنل سبب تجزیه پروتئین، خوردگی بافت‌ها، ناتوانی سیستم عصبی مرکزی و هم‌چنین آسیب به کلیه، جگر و پانکراس بدن انسان می‌شود. بر اساس گزارشات حاصل از منابع مختلف، حداکثر غلظت مجاز ترکیبات فنلی موجود در پساب‌های صنایع و نیز آب آشامیدنی به ترتیب ۱ mg/L-۰/۵ و ۱ μg/L می‌باشد [۵-۶].

ترکیب ۴-کلرو-۲-نیتروفنل به عنوان یکی از حدواسط‌های تولید شده در فرایند تهیه حشره‌کش‌ها، علف‌کش‌ها و دیگر صنایع می‌باشد که حضور آن در پساب‌های خروجی از چنین صنایعی غیرقابل اجتناب است. این ترکیب حتی در غلظت‌های پائین نیز برای سلامتی ارگانسیم‌های زنده مضر بوده و به دلیل

قابلیت آن در آسیب رساندن به سلامتی موجودات زنده به عنوان یک آلاینده مضر و خطرناک می‌باشد [۷].

با توجه به این که ترکیبات فنلی از سوی مؤسسات بین‌المللی، نظیر سازمان بهداشت جهانی (WHO) و آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا (US EPA) به عنوان مواد سرطان‌زا شناخته شده‌اند، لذا توسعه روش‌هایی که بتوانند چنین ترکیباتی را قبل از تخلیه به محیط زیست حذف کنند مهم و ضروری است [۸ و ۹].

فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، تخریب بیولوژیکی، ازوناسیون و جذب سطحی از جمله روش‌های حذف کامل ترکیبات فنلی از محلول‌های آبی هستند که در چند دهه اخیر مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در بین روش‌های مختلف، انتخاب فناوری‌های ساده و کم‌هزینه که ضمن بالا بودن کارایی، پیاده‌سازی آن‌ها در مقیاس صنعتی نیز امکان‌پذیر باشد حائز اهمیت است که در این میان، فرایند جذب سطحی با توجه به عملکرد ساده، راندمان بالا، هزینه پائین و قابلیت حذف گسترده وسیعی از ترکیبات شیمیایی، به عنوان یک روش اقتصادی و کارآمد محسوب می‌شود [۱۰ و ۱۱].

بخش تجربی

مواد مورد استفاده

۴-کلرو-۲-نیتروفنل^۳ از شرکت Fluka، بنتونیت کره‌ای، تترا بوتیل آمونیوم یدید و هگزا دسیل تری متیل آمونیوم برمید از شرکت Merck.

دستگاه‌های مورد نیاز

اسپکتروفومتر UV-Vis مدل DR 5000-15v از شرکت HACH آمریکا برای اندازه‌گیری طیف جذبی نمونه‌ها، سانتیفریوژ مدل CE.148 از شرکت شیمی فان ایران، pH متر مدل WTW-3110 کشور آلمان برای تعیین pH محلول،

1- World Health Organization

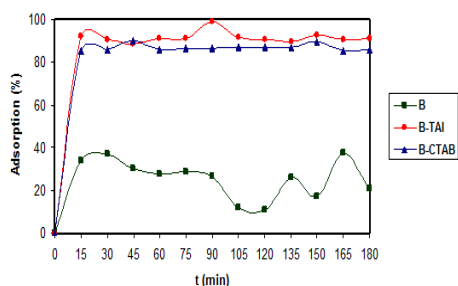
2- United States Environmental Protection Agency

3- 4-chloro-2-nitrophenol (4C2NP)

نتایج و بحث ها

اثر مدت زمان تماس

برای بررسی اثر مدت زمان تماس در فرایند جذب سطحی ۴-کلرو-۲-نیترو فنل (4C2NP) از محلول‌های آبی بر روی بنتونیت و بنتونیت‌های عامل‌دار شده با سور فکتانت‌های تترا بوتیل آمونیوم یدید و هگزا دسیل تری متیل آمونیوم برمید، g ۱ از بنتونیت و بنتونیت‌های عامل‌دار شده به ۲۵۰ mL از محلول ۴-کلرو-۲-نیترو فنل با غلظت ۵۰ mg/L و $\text{pH} \approx 5/8$ در دمای 25°C اضافه شد. مخلوط‌های حاصل به مدت ۱۸۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی همزده شد و در فواصل زمانی ۱۵ دقیقه نمونه برداری از آن انجام گرفت که نتایج حاصل در شکل (۱) ارائه شده است.



شکل ۱: اثر مدت زمان تماس در میزان جذب سطحی 4C2NP بر روی جاذب‌ها

($C_0=50 \text{ mg/L}$; $m=1 \text{ g}/250 \text{ mL}$; $\text{pH}=5/8$; $T=25^\circ\text{C}$)

با توجه به شکل (۱) ملاحظه می‌شود که سرعت جذب سطحی ترکیب 4C2NP توسط هر سه نوع جاذب، در لحظات اولیه سریع بوده و پس از گذشت زمان اندکی لحظه تعادل فرا می‌رسد. در فرایند جذب سطحی 4C2NP بر روی B-TAI و B-CTAB اهم تغییرات در مدت زمان ۱۰ دقیقه اول رخ داده و بعد از آن، راندمان جذب سطحی تقریباً ثابت می‌ماند. هم‌چنین جذب سطحی ترکیب 4C2NP توسط B در ۶۰ دقیقه نخست چشمگیر بوده و بعد از آن تغییر قابل ملاحظه‌ای در راندمان جذب سطحی رخ نمی‌دهد. لذا زمان ۶۰ دقیقه به عنوان لحظه تعادل در آزمایشات جذب 4C2NP بر روی سطح

ترازوی دیجیتالی مدل PCB100-3 با دقت ۰/۰۰۱ گرم از شرکت KERNPCB آلمان، هم‌زن مغناطیسی مدل ZMS74

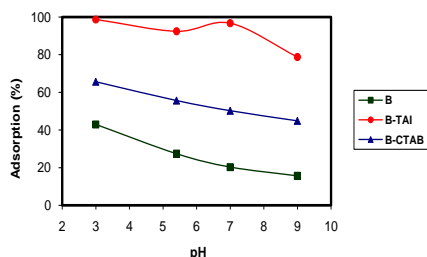
روش کار

جهت دستیابی به داده‌های تعادلی، آزمایشات جذب سطحی ۴-کلرو-۲-نیترو فنل بر روی بنتونیت (B) و بنتونیت‌های عامل‌دار شده با سور فکتانت‌های تترا بوتیل آمونیوم یدید (B-TAI) هگزا دسیل تری متیل آمونیوم برمید (B-CTAB) به روش پیوسته و ستونی انجام شد. تغییرات غلظت بنتونیت و بنتونیت‌های عامل‌دار شده در طول زمان نسبت به پارامترهای مختلف نظیر دوز جاذب (۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ گرم)، pH آغازی (۲، ۵/۸، ۷ و ۹)، غلظت اولیه ۴-کلرو-۲-نیترو فنل (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی گرم بر لیتر) و دمای (۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ درجه سلسیوس) مورد ارزیابی قرار گرفت. محلول مادر از انحلال مقدار مناسبی از ۴-کلرو-۲-نیترو فنل در الکل تهیه شد و سپس با استفاده از آب مقطر، محلول‌هایی با غلظت مورد نظر به دست آمد. جهت تنظیم pH محلول‌ها از HCl و NaOH ۱ نرمال (مرک) استفاده شد. فرایند جذب سطحی، با افزودن مقدار مناسبی از جاذب‌ها در ۲۵۰ میلی لیتر از محلول ۴-کلرو-۲-نیترو فنل با غلظت، pH و دمای معین دنبال شد و مخلوط حاصل به کمک همزن مغناطیسی هم زده شد. در طول فرایند و در فواصل زمانی معین نمونه برداری از ظرف انجام شد و به کمک کاغذ صافی و سپس دستگاه سانتریفوژ نمونه‌ها صاف شدند. با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر مقدار جذب محلول صاف شده در طول موج ماگزیمم ترکیب ۴-کلرو-۲-نیترو فنل ($\lambda_{\text{max}} = 270 \text{ nm}$) تعیین شد و برای تعیین درصد ۴-کلرو-۲-نیترو فنل جذب شده یعنی (%) Adsorption، از رابطه (۱-۱) استفاده شد:

$$\text{Adsorption (\%)} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (1-1)$$

در این رابطه C_0 و C_t به ترتیب، غلظت اولیه محلول و غلظت محلول در لحظات مختلف (mg/L) می‌باشد.

گرفتن سایر پارامترها (۲۵۰ mL محلول ۴-کلرو-۲-نیتروفنل با غلظت ۵۰ mg/L، ۱ g جذب و دمای ۲۵ °C) انجام شد (شکل ۳).



شکل ۳: اثر pH در میزان جذب سطحی 4C2NP بر روی جاذب‌ها ($C_0=50 \text{ mg/L}$; $m=1 \text{ g}/250 \text{ mL}$; $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$)

با توجه به مقدار pK_a ترکیب 4C2NP ($pK_a=6/46$)، این ترکیب در محلول‌های آبی و در $pH > 6/46$ یونیزه شده و آنیون ۴-کلرو-۲-نیتروفنوکیسید را ایجاد می‌کند. به عبارت دیگر، در $pH < pK_a$ این ترکیب به صورت مولکولی ($C_6H_4ClNO_3$) و در $pH > pK_a$ عمدتاً به صورت آنیونی ($C_6H_3ClNO_3^-$) می‌باشد. بنابراین حداکثر راندمان جذب سطحی ترکیب 4C2NP بر روی جاذب‌ها در $pH < 6/46$ اتفاق می‌افتد. در واقع در $pH > 6/46$ و با تشکیل آنیون ۴-کلرو-۲-نیتروفنوکیسید، در اثر ایجاد نیروی دافعه الکترواستاتیکی بین آنیون‌های ۴-کلرو-۲-نیتروفنوکیسید و سطح منفی جاذب‌ها راندمان جذب سطحی کاهش می‌یابد.

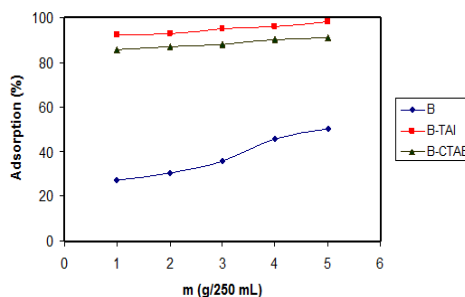
اثر غلظت اولیه ۴-کلرو-۲-نیتروفنل

به منظور بررسی اثر غلظت اولیه ۴-کلرو-۲-نیتروفنل در جذب سطحی آن بر روی بنتونیت و بنتونیت‌های عامل‌دار شده، این مرحله از آزمایشات در پنج غلظت مختلف از محلول ۴-کلرو-۲-نیتروفنل (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) انجام شد. به طوری که ۱ گرم از پودر جاذب به ۲۵۰ میلی‌لیتر از محلول ۴-کلرو-۲-نیتروفنل با غلظت معلوم، در $pH=5/6$ و ۲۵ درجه سلسیوس افزوده شد و نتایج حاصل مورد ارزیابی قرار گرفت.

B انتخاب شد. در واقع در لحظات اولیه، تعداد جایگاه‌های در دسترس جاذب‌ها جهت جذب 4C2NP بر روی آن‌ها بسیار زیاد بوده، اما به تدریج و با گذشت زمان، مکان‌های جذب سطحی اشباع شده و سرعت جذب توسط پدیده انتقال از جایگاه‌های بیرونی به درونی جاذب‌ها کنترل می‌شود.

اثر دوز جاذب

به منظور بررسی اثر دوز جاذب در جذب سطحی ۴-کلرو-۲-نیتروفنل، آزمایشات در حضور مقادیر مختلفی از بنتونیت و بنتونیت‌های عامل دار شده (۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ گرم) انجام شد که نتایج حاصل در شکل (۲) نشان داده شده است.



شکل ۲: اثر مقدار جاذب در میزان جذب سطحی 4C2NP ($C_0=50 \text{ mg/L}$; $pH=5/8$; $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$)

با توجه به شکل (۲) مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار جاذب، راندمان جذب سطحی 4C2NP بر روی جاذب‌ها افزایش می‌یابد. بدیهی است که با افزایش مقدار جاذب تعداد جایگاه‌های فعال موجود بر روی جاذب‌ها افزایش یافته و در نتیجه، درصد جذب سطحی 4C2NP بالا می‌رود.

اثر مقدار pH

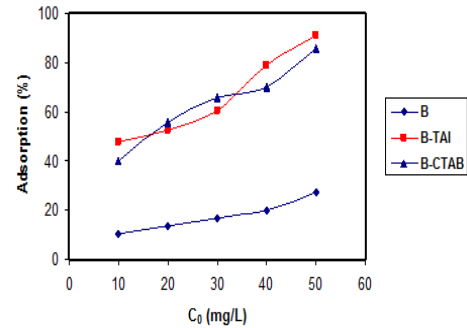
از جمله عوامل مؤثر بر فرایندهای جذب سطحی اثر pH محلول می‌باشد. لذا به منظور بررسی اثر pH محلول در میزان جذب سطحی ۴-کلرو-۲-نیتروفنل، محلول‌هایی با pH برابر ۲، ۷ و ۹ با هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید و به کمک دستگاه pH متر تهیه شد. در این مرحله، pH محلول به عنوان تنها متغیر آزمایش بوده و آزمایشات با ثابت در نظر

$$(C_0=50 \text{ mg/L}; m=1 \text{ g}/250 \text{ mL}; \text{pH}=5/8)$$

همانطور که از شکل (۵) مشاهده می‌شود، با افزایش دمای محلول، مقدار جذب سطحی ترکیب 4C2NP بر روی جاذب‌ها کاهش می‌یابد. در توجیه کاهش راندمان جذب سطحی با افزایش دما می‌توان گفت که مکان‌های مناسب جذبی در دماهای پائین فعال بوده و با افزایش دما از فعالیت چنین جایگاه‌هایی کاسته می‌شود.

نتیجه‌گیری

- در فرایند جذب سطحی 4C2NP بر روی B-TAI و B-CTAB اهم تغییرات در مدت زمان ۱۰ دقیقه اول رخ داده و بعد از آن، راندمان جذب سطحی تقریباً ثابت می‌ماند و جذب سطحی ترکیب 4C2NP توسط B در ۶۰ دقیقه نخست چشمگیر بوده بعد از آن تغییر قابل و ملاحظه‌ای در راندمان جذب سطحی رخ نمی‌دهد.
- با افزایش مقدار جاذب، راندمان جذب سطحی 4C2NP بر روی جاذب‌ها افزایش می‌یابد.
- حداکثر راندمان جذب سطحی ترکیب 4C2NP بر روی جاذب‌ها در $\text{pH} < 6/5$ اتفاق می‌افتد.
- با افزایش غلظت اولیه ترکیب 4C2NP میزان جذب سطحی آن بر روی جاذب‌ها افزایش می‌یابد.
- با افزایش دمای محلول، مقدار جذب سطحی ترکیب 4C2NP بر روی جاذب‌ها کاهش می‌یابد.



شکل ۴: اثر غلظت اولیه 4C2NP در میزان جذب سطحی آن بر روی جاذب‌ها

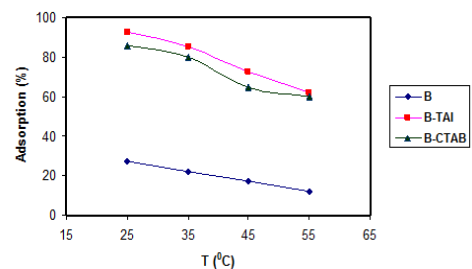
بها

$$(m=1 \text{ g}/250 \text{ mL}; \text{pH}=5/8; T=25 \text{ }^\circ\text{C})$$

با توجه به شکل (۴) مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت اولیه ترکیب 4C2NP میزان جذب سطحی آن بر روی جاذب‌ها افزایش می‌یابد. در واقع با افزایش غلظت اولیه، تعداد مولکول‌های 4C2NP در محلول زیاد شده و در نتیجه، رقابت برای دسترسی به جایگاه‌های فعال موجود بر روی جاذب‌ها افزایش می‌یابد و تمام جایگاه‌ها در معرض برخورد با ذرات 4C2NP قرار می‌گیرند.

اثر دما

به منظور بررسی اثر دما در میزان جذب سطحی ۴-کلرو-۲-نیتروفنل بر روی بنتونیت و بنتونیت های عامل‌دار شده، محلولی به غلظت ۵۰ mg/L حاوی ۱ گرم پودر جاذب تهیه گردید و محلول‌ها در سه دمای (۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ درجه سلسیوس) مورد واکنش قرار گرفتند و نتایج حاصل مورد ارزیابی قرار گرفت.



شکل ۵: اثر دما در میزان جذب سطحی 4C2NP بر روی جاذب‌ها

منابع

- 1- Senturk HB, Ozdes D, Gundogdu A, Duran C, Soylak M. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;172(1):353-62.
- ۲- ستوده بیدختی، الف، ۱۳۸۹، فرایند تصفیه آب و فاضلاب.
- 3- Vazquez, G., Alonso, R., Freire, S., Gonzalez-Alvarez, J., Antorena, G., (2006). Uptake of phenol from aqueous solutions by adsorption in a Pinus pinaster bark packed bed. *Journal of Hazardous Materials B*, 133, 61-67.
- 4- Chen, S., Xu, Z. P., Zhang, Q., Lu, G. Q. M., Hao, Z. P., Liu, S., (2009). Studies on adsorption of phenol and 4-nitrophenol on MgAl-mixed oxide derived from MgAl-layered double hydroxide. *Separation and Purification Technology*, 67, 194-200.
- 5- Cherifi, H., Hanini, S., Bentahar, F., (2009). Adsorption of phenol from wastewater using vegetal cords as a new adsorbent. *Desalination*, 244, 177-187.
- 6- Sokol, W., Korpál, W., (2004). Determination of the optimal operational parameters for a three-phase fluidized bed bioreactor with a light biomass support when used in treatment of phenolic wastewaters. *Biochemical Engineering Journal*, 20, 49-56.
- 7- Saritha, P., Aparana, C., Himabindu, V., Anjaneyulu, Y., (2007). Advanced oxidation of 4-chloro-2-nitrophenol (4C-2-NP)-A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, 149, 609-614.
- 8- Srivastava, V. C., Swamy, M. M., Mall, I. D., Prasad, B., Mishra, I. M., (2006). Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids and Surfaces A*, 272, 89-104.
- 9- Rengaraj, S., Moon, S. H., Sivabalan, R., Arabindoo, B., Murugesan, V., (2002). Agricultural solid waste for the removal of organics: adsorption of phenol from water and wastewater by palm seed coat activated carbon. *Waste Management*, 22, 543-548.
- 10- Samarghandi, M. R., Nouri, J., Mesdaghinia, A. R., Mahvi, A. H., Nasserri, S., Vaezi, F., (2007). Efficiency removal of phenol, lead and cadmium by means of UV/TiO₂/H₂O₂ processes. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 4, 19-25.