

بررسی جذب سطحی ۴کلرو ۲نیترو فنل از محلول های آبی بر روی بنتونیت عامل دار

علی مهری زاد^{۱*}، پروین غربانی^۲

^۱استادیار شیمی فیزیک، گروه شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران

ali.mehrizad@yahoo.com; mehrizad@iaut.ac.ir

^۲استادیار شیمی کاربردی، گروه شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

چکیده

در این تحقیق از جاذب طبیعی و ارزان قیمت بنتونیت در حذف ترکیب ۴- کلرو ۲- نیترو فنل از محلول های آبی استفاده شد. ابتدا بنتونیت ساده و عامل دار شده با سورفکتانت های تترا بوتیل آمونیوم یدید و ستیل تری متیل آمونیوم برمید تهیه شد و سپس جذب سطحی ۴- کلرو ۲- نیترو فنل بر روی آنها بررسی شد. مطالعه طیف های تبدیل فوریه زیر قرمز (FT-IR) جاذب های تهیه شده نشان داد که عامل دار شدن بنتونیت با هر دو نوع سورفکتانت به خوبی صورت گرفته است. ارزیابی اثر پارامترهای مؤثر بر فرآیند جذب سطحی نشان داد که عامل دار کردن سطح بنتونیت نقش بسزایی در افزایش میزان جذب سطحی دارد که دلیل آن را به افزایش میزان برهمکنش های مولکولی بین جاذب و جذب شونده می توان نسبت داد. نتایج نشان داد که سرعت جذب سطحی توسط هر سه نوع جاذب در لحظات اولیه سریع بوده و پس از گذشت زمان اندکی (حدود ۱۵ دقیقه) لحظه تعادل فرا می رسد. همچنین مشخص شد که با افزایش مقدار جاذب و کاهش غلظت اولیه جذب شونده و در محیط های اسیدی و خنثی حداکثر راندمان جذب سطحی رخ می دهد. بررسی مدل های غیرخطی ایزوترم های جذب سطحی نشان داد که داده ها برای هر سه نوع جاذب به خوبی از مدل فروندلیچ تبعیت می کنند.

واژگان کلیدی: ۴- کلرو ۲- نیترو فنل، بنتونیت، جذب سطحی، ایزوترم

۱- مقدمه

فنل و مشتقات آن از جمله مواد اولیه تولید ترکیبات میان دستی و پایین دستی صنایع می باشند که به علت تقاضای روزافزون مشتقات تولید شده از فنل، روز به روز به تولید آن در جهان افزوده می شود. این نوع ترکیبات به طور لایتناهی در طبیعت باقی مانده و خود به خود تجزیه شیمیایی نمی شوند [۱]. پساب های صنایع تولیدکننده حشره کش ها، علف کش ها، رنگ، دارو سازی و همچنین آب های سطحی و آب رودخانه ها دارای مقادیر متنوعی از مشتقات فنلی هستند که مستلزم حذف می باشند [۲]. ۴-کلرو-۲-نیترو فنل از جمله ترکیبات فنلی مقاومی است که به صورت آزاد تا زمان نامعلوم در طبیعت باقی مانده و با روش های تخریب بیولوژیکی، حتی به مقادیر جزئی، قابل تجزیه نیست [۳]. به منظور کاهش و یا حذف کامل این ترکیب از محلول های آبی از روش های مختلفی مثل فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته [۴ و ۵] و جذب سطحی [۶-۸] استفاده شده است. استفاده از جاذب های طبیعی و ارزان قیمت نظیر بنتونیت از اهداف اصلی کاربرد فرآیند جذب سطحی در تصفیه آلاینده هاست. بنتونیت اصلاح شده به عنوان یک ماده با قابلیت بالا برای حذف آلاینده های آبریز از محلول های آبی ارائه شده است و بنابراین یک عامل بسیار امیدوارکننده در کنترل محیط زیست و کاهش علف کش ها (سموم دفع آفات) است [۹ و ۱۰]. نتایج بررسی جذب سطحی ترکیب ۴-تولوئن سولفونیک اسید بر روی بنتونیت عامل دار شده با سورفکتانت اکتا د سیل تری متیل آمونیوم برمید نشان داد که حداکثر راندمان جذب سطحی در دمای 45°C ، سرعت همزدن 170 دور در دقیقه، $1/5$ g از جاذب و در غلظت اولیه 500 mg/L اتفاق می افتد [۱۱]. در پژوهش دیگری جذب سطحی فنل بر روی بنتونیت عامل دار شده با سورفکتانت های هگزادسیل تری متیل آمونیوم برمید و فنیل تری متیل آمونیوم برمید مطالعه و مشخص شد که جذب سطحی فنل بر روی بنتونیت اصلاح شده به مراتب بهتر از بنتونیت خام است. همچنین معلوم شد که میزان جذب سطحی با افزایش دما افزایش می یابد که حاکی از گرماگیر بودن فرآیند بود. بررسی ایزوترم های جذب سطحی بر روی جاذب های عامل دار شده نیز نشان داد که از مدل های لانگمویر و فروندلیچ تبعیت می کنند [۱۲]. در تحقیق حاضر ابتدا بنتونیت با دو نوع سورفکتانت (تترا بوتیل آمونیوم یدید و ستیل تری متیل آمونیوم برمید) عامل دار شد و سپس کارآیی جاذب ها در جذب سطحی ۴-کلرو-۲-نیترو فنل مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین، ایزوترم جذب سطحی نیز بررسی شد.

۲- فعالیت های تجربی

۴-کلرو-۲-نیترو فنل (4C2NP) از شرکت فلوکا آلمان، بنتونیت (B) از شرکت شیمیایی دایجانگ کره جنوبی، تترا بوتیل آمونیوم یدید (TBAI) و ستیل تری متیل آمونیوم برمید (CTAB) از شرکت مرک آلمان خریداری شد. برای تهیه جاذب عامل دار، 10 g بنتونیت داخل ارلن مایر 250 mL ریخته شد و مقدار 90 mL آب مقطر به آن اضافه شد. در حالی که محتویات ارلن بر روی همزن مغناطیسی همزده می شد، مقدار 1 g سورفکتانت به آرامی به آن اضافه شد و به مدت 3 ساعت در دمای آزمایشگاه همزده شد. محتویات ارلن از کاغذ صافی عبور داده شد و بعد از سه مرتبه شستشو با آب مقطر، به مدت 3 ساعت در داخل آون با دمای 105°C قرار داده شد تا پودر مورد نظر حاصل شود. جهت ارزیابی کیفیت پودرهای تهیه شده، طیف تبدیل فوریه زیر قرمز (FT-IR) بنتونیت و پودرهای عامل دار شده تهیه شد.

آزمایشات جذب سطحی ناپیوسته با استفاده از سه نوع جاذب (B-CTAB و B-TBAI, B) به منظور ارزیابی تأثیر متغیرهای عملیاتی انجام شد. در هر آزمایش، مقدار ۲۵۰ mL از محلول 4C2NP (با غلظت و pH معین) در ارلن مایر ریخته شد و بعد از اضافه نمودن جاذب، در دمای اتاق با همزن مغناطیسی همزده شد. در فواصل زمانی معین، نمونه برداری از ظرف انجام شد و پس از عبور از کاغذ صافی و به کمک دستگاه سانتریفوژ نمونه‌ها صاف شدند. با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر (HACH/DR 5000) و در طول موج جذب ماکزیمم 4C2NP ($\lambda_{max} = 220 \text{ nm}$)، مقدار غلظت محلول‌ها تعیین شد. برای تعیین راندمان جذب سطحی 4C2NP و نیز مقدار جذب شده آن بر روی سطح جاذب در لحظه تعادل به ترتیب از روابط (۱) و (۲) استفاده شد:

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

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (2)$$

در این روابط C_0 ، C_t و C_e به ترتیب، غلظت اولیه، غلظت در لحظات مختلف و غلظت تعادلی محلول 4C2NP (بر حسب mg/L) می‌باشد. V حجم محلول (L) و m وزن جاذب (g) است.

از مدل‌های غیرخطی ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین (به ترتیب معادلات ۳ الی ۵) برای ارزیابی برآزش داده‌های تعادلی جذب سطحی استفاده شد.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

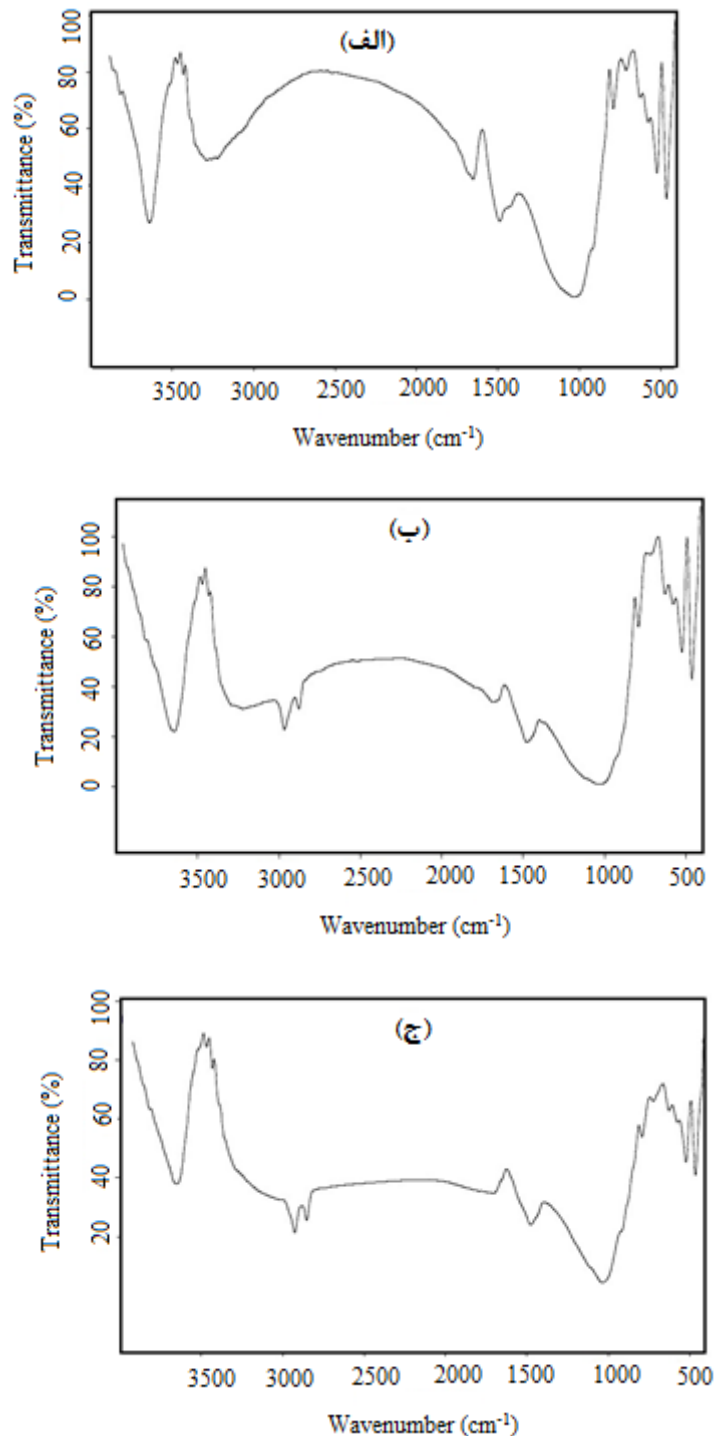
$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

$$q_e = B_1 \ln(K_T C_e) \quad (5)$$

در این روابط C_e و q_e به ترتیب غلظت و ظرفیت جذب تعادلی، q_m حداکثر ظرفیت جذب 4C2NP بر روی سطح جاذب و K_L ثابت تعادل جذب سطحی است. K_F و n ثابت‌های فروندلیچ هستند که K_F ظرفیت جذب سطحی و n تمایل به جذب سطحی را نشان می‌دهد. B_1 و K_T نیز ثابت‌های ایزوترم تمکین می‌باشند که به ترتیب در ارتباط با میزان گرمای جذب سطحی و ثابت پیوند تعادلی هستند [۱۵-۱۳].

۳- نتایج و بحث

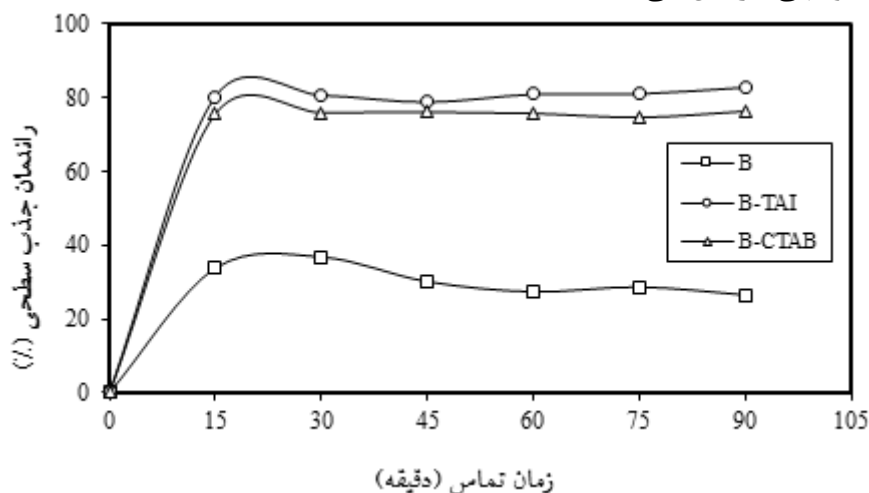
طیف FT-IR بنتونیت خام و بنتونیت عامل‌دار شده در شکل ۱ نشان داده شده است. مقایسه شکل ظاهری طیف‌ها نشان می‌دهد که عامل‌دار شدن بنتونیت خام با هر دو نوع سورفکتانت به خوبی صورت پذیرفته است. با توجه به شکل ۱-الف پیک‌های مشخصه بنتونیت خام که در محدوده $3640-3432 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر شده‌اند به ارتعاشات کششی گروه‌های هیدروکسیل اختصاص دارند [۱۶]. از طرف دیگر، پیک‌های مربوط به آلومینیوم، منیزیم و تعداد محدود مولکول‌های آب موجود در ساختار بنتونیت در ناحیه 1652 cm^{-1} ظاهر شده‌اند. پیک مربوط به ناحیه 1039 cm^{-1} نیز به ارتعاش کششی نامتقارن Si-O-Si بنتونیت اختصاص دارد. همچنین پیک‌هایی که از 713 الی 840 cm^{-1} کشیده شده‌اند از مشخصات کوارتز موجود در بنتونیت خام هستند و پیک‌های مربوط به نواحی $523-423 \text{ cm}^{-1}$ را می‌توان به ارتعاشات خمشی OSiO نسبت داد [۱۷]. پس از عامل‌دار شدن بنتونیت با TBAI و CTAB (شکل ۱-ب و ۱-ج) یک جفت پیک در نواحی 2850 و 1 cm^{-1} ظاهر شده‌اند که مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه‌های متیل و متیلن می‌باشند.



شکل ۱- طیف FT-IR (الف) B، (ب) B-TBAI و (ج) B-CTAB

با توجه به اینکه تعیین مدت زمان تماس یکی از عوامل مهم و تعیین کننده در فرآیند جذب سطحی می باشد لذا محلولی به غلظت ۵۰ mg/L (pH خود محلول برابر ۵/۶) تهیه شد و پس از افزودن ۱ g از جاذب در دمای اتاق به مدت ۹۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی همزده شد و در فواصل زمانی ۱۵ دقیقه نمونه برداری صورت گرفت. شکل ۲ نشان می دهد 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 می رسد. در واقع در لحظات اولیه، تعداد

جایگاه‌های در دسترس جاذب‌ها بسیار زیاد بوده اما به تدریج، مکان‌های جذب سطحی اشباع شده و سرعت جذب توسط پدیده انتقال از جایگاه‌های بیرونی به درونی جاذب‌ها کنترل می‌شود [۱۸]. نکته حائز اهمیت در شکل ۲، وجود تفاوت فاحش در میزان جذب سطحی توسط B (حدود ۳۰٪) با مقدار آن بر روی جاذب‌های عامل‌دار شده (بیش از ۷۵٪) است. در واقع پوشش سطح بنتونیت توسط سورفکتانت‌ها موجب افزایش برهمکنش‌های مولکولی بین مولکول‌های 4C2NP و سطوح جاذب‌های عامل‌دار می‌شود و لذا میزان جذب سطحی بطور قابل توجهی افزایش می‌یابد [۱۲].



شکل ۲- اثر مدت زمان تماس در راندمان حذف 4C2NP

برای مطالعه اثر مقدار جاذب، آزمایشات در پنج مقدار مختلف جاذب (۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ g) و یکسان بودن سایر عوامل (۲۵۰ mL محلول 4C2NP با غلظت ۵۰ mg/L و $\text{pH} \approx 5/6$ در دمای 25°C) در مدت زمان تعادلی ۱۵ دقیقه دنبال شد. نتایج نشان داد که با افزایش جاذب، میزان جذب سطحی بر روی جاذب‌ها افزایش می‌یابد. بدیهی است که با افزایش مقدار جاذب، تعداد جایگاه‌های فعال موجود بر روی آن افزایش یافته و در نتیجه، راندمان جذب سطحی بالا می‌رود. نتایج مشابهی در مطالعه جذب سطحی ۴-تولوئن سولفونیک اسید بر روی بنتونیت عامل‌دار شده با سورفکتانت اکتا دسیل تری متیل آمونیوم برمید و نیز در بررسی حذف فنل توسط بنتونیت به روش جذب سطحی حاصل شد [۱۱ و ۱۹]. به منظور بررسی اثر pH محلول در میزان جذب سطحی، محلول‌هایی با pH برابر ۳، 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 گرفتن سایر پارامترها (۲۵۰ mL محلول 4C2NP با غلظت ۵۰ mg/L، ۱ g جاذب و دمای 25°C) در مدت زمان تعادلی انجام شد. بر اساس نتایج حاصل مشخص شد که حداکثر راندمان جذب سطحی ترکیب 4C2NP بر روی جاذب‌ها در pH های خنثی و اسیدی اتفاق می‌افتد. در محلول‌های آبی حاوی گونه‌های جذب شونده با قابلیت یونیزه شدن (مثل ترکیب 4C2NP)، در pH هایی که جاذب و جذب شونده دارای بار الکتریکی ناهمنام هستند، به دلیل نیروهای جاذبه الکترواستاتیکی، جذب سطحی بیشترین مقدار ممکن را دارا است. نتایج بدست آمده از تعیین pH نقطه بار صفر (pH of zero point charge) بنتونیت خام و عامل‌دار شده با هر دو نوع سورفکتانت نشان داد که pH_{zpc} جاذب‌ها حدود ۶ است. با توجه به مقدار pK_a ترکیب 4C2NP ($\text{pK}_a = 6/46$)، این ترکیب در محلول‌های آبی و در $\text{pH} > 6/46$ یونیزه شده و آنیون ۴-کلرو-۲-نیترو فئات را

ایجاد می‌کند. به عبارت دیگر، در $pH < pK_a$ این ترکیب بصورت مولکولی ($C_6H_4ClNO_3$) و در $pH > pK_a$ عمدتاً بصورت آنیونی ($C_6H_3ClNO_3^-$) می‌باشد. از توضیحات اخیر می‌توان نتیجه گرفت که حداکثر راندمان حذف ترکیب 4C2NP بر روی جاذب‌ها در $pH < 6/46$ اتفاق می‌افتد. در واقع در $pH > 6/46$ و با تشکیل آنیون ۴-کلرو-۲-نیترو فنات، در اثر ایجاد نیروی دافعه الکترواستاتیکی بین آنیون‌های ۴-کلرو-۲-نیترو فنات و سطح منفی جاذب‌ها میزان جذب سطحی کاهش می‌یابد. برای بررسی اثر غلظت اولیه محلول 4C2NP در میزان جذب سطحی، محلول‌هایی با غلظت ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ mg/L تهیه شد و بعد از اضافه نمودن جاذب، آزمایشات دنبال شد. در این آزمایش‌ها تنها متغیر، غلظت اولیه محلول بوده و بقیه پارامترها ثابت در نظر گرفته شد و آزمایشات در مدت زمان تعادلی دنبال شد. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه ترکیب 4C2NP میزان جذب سطحی آن بر روی جاذب‌ها کاهش می‌یابد. مطالعات ایزوترمی در غلظت‌های مختلفی از محلول 4C2NP (۵۰-۱۰ mg/L) با ۱ g از جاذب، در دمای ۲۵ °C، pH خود محلول (۵/۶ \approx pH) و مدت زمان تعادلی ۱۵ دقیقه انجام شد. تخمین ثابت‌های ایزوترمی با استفاده از نرم‌افزار پلی‌مت (نسخه ۶/۱۰) انجام شد که ثابت‌های ایزوترمی به همراه مقادیر ضریب همبستگی (R^2) در جدول ۱ خلاصه شده‌اند.

جدول ۱- داده‌های ایزوترم‌های جذب سطحی 4C2NP بر روی بنتونیت ساده و عامل‌دار

| B-CTAB | B-TBAI | B | پارامترها | مدل ایزوترم |
|--------|--------|------|---|-------------|
| ۱۶/۲۶ | ۱۱/۸۲ | ۵/۵۵ | q_m (mg/g) | |
| ۰/۱۰ | ۰/۲۹ | ۰/۰۷ | K_L (L/mg) | لانگمویر |
| ۰/۹۴ | ۰/۹۱ | ۰/۸۷ | R^2 | |
| ۱/۶۵ | ۲/۷۰ | ۰/۶۴ | K_F [(mg/g)(L/mg) ^{1/n}] | |
| ۱/۴۰ | ۱/۷۵ | ۱/۸۵ | n | فروندلیچ |
| ۰/۹۹ | ۰/۹۹ | ۰/۹۹ | R^2 | |
| ۳/۴۳ | ۲/۹۴ | ۱/۳۴ | B_I | |
| ۱/۱۰ | ۲/۳۷ | ۰/۵۹ | K_T (L/g) | تمکین |
| ۰/۹۶ | ۰/۸۹ | ۰/۹۲ | R^2 | |

از مقایسه مقادیر مندرج در جدول ۱ ملاحظه می‌شود که برای هر سه نوع جاذب، مدل فروندلیچ با R^2 بالاتر تطابق بهتری را با داده‌های تعادلی جذب سطحی دارد. در این مدل، هرگاه مقدار n کمتر از یک باشد جذب سطحی، فیزیکی و در غیر اینصورت شیمیایی است [۲۰]. در مطالعه حاضر، مقدار n بزرگ‌تر از یک برای هر سه نوع جاذب بیانگر جذب سطحی شیمیایی 4C2NP بر روی بنتونیت و گونه‌های عامل‌دار آن می‌باشد.

۴- نتیجه‌گیری

نتایج بدست آمده از این تحقیق حاکی از آن است که فرآیند جذب بر روی سطح جاذب‌ها بعد از ۱۵ دقیقه به تعادل می‌رسد. ارزیابی اثر مقدار جاذب نشان داد که با افزایش مقدار جاذب راندمان جذب سطحی افزایش می‌یابد. بررسی اثر غلظت اولیه ترکیب 4C2NP نشان داد که با افزایش غلظت، مکان‌های فعال جاذب

سریع تر اشغال شده و دیگر جاذب قادر به جذب سطحی بیشتری از ترکیب آلی نمی‌باشد. در واقع اشباع شدن جاذب، مانع از جذب بیشتر می‌گردد. مطالعه اثر pH نشان داد که حداکثر راندمان جذب سطحی 4C2NP بر روی جاذب‌ها در محیط‌های خنثی و اسیدی اتفاق می‌افتد. از بررسی ایزوترم‌های جذب سطحی نیز مشخص شد که جذب 4C2NP بر روی هر سه نوع جاذب از مدل فروندلیچ پیروی می‌نماید.

مراجع

- [1] Fang HH, Chen O. Toxicity of phenols toward aerobic biogranules. *Water Research* 1997; 31(9):2229–2242.
- [2] Zareen K, Anjaneyulu Y. Influence of soil components on adsorption–desorption of hazardous organics-development of low cost technology for reclamation of hazardouswaste dumpsites. *Journal of Hazardous Materials, B* 2005; 118(1-3):161–169.
- [3] Legrini O, Oliveros E, Braun AM. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews* 1993; 93(2):671–698.
- [4] Saritha P, Aparana C, Himabindu V, Anjaneyulu Y. Advanced oxidation of 4-chloro-2-nitrophenol (4C-2-NP)- A comparative study. *Journal of Hazardous Materials* 2007; 149(3):609-614.
- [5] Gharbani P, Khosravi M, Tabatabaï SM, Zare K, Dastmalchi S, Mehrizad A. Degradation of trace aqueous 4-chloro-2-nitrophenol occurring in pharmaceutical industrial wastewater by ozone. *International Journal of Environmental Science and Technology* 2010; 7(2):377-384.
- [6] Adami S, Fakhri A. Adsorption of 4-chloro-2-nitrophenol by zero valent iron nanoparticles and Pd-doped zero valent iron nanoparticles surfaces: isotherm, kinetic and mechanism modeling. *Journal of Physical Chemistry and Biophysics* 2013; 3(2):1-5.
- [7] Mehrizad A, Aghaie M, Gharbani P, Dastmalchi S, Monajjemi M, Zare K. Comparison of 4-chloro-2-nitrophenol adsorption on single-walled and multi-walled carbon nanotubes. *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering* 2012; 9(5):1-6.
- [8] Mehrizad A, Zare K, Aghaie H, Dastmalchi S. Removal of 4-chloro-2-nitrophenol occurring in drug and pesticide waste by adsorption onto nano-titanium dioxide. *International Journal of Environmental Science and Technology* 2012; 9(2): 355-360.
- [9] LeBaron PC, Wang Z, Pinnavaia TJ. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Applied Clay Science* 1999; 15(1-2):11-29.
- [10] Carter MR, Stewart BA. *Structure and Organic matter Storage in Agricultural soils*. CRC Press, Boca Raton, FL; 1995.
- [11] Yildiz N, Kapucu H, Alimli C. Adsorption of 4-toluene sulfonic acid on modied bentonite: Optimization by Response Surface Methodology. *Turkish Journal of Engineering Environmental Science* 2003; 27:397-407.
- [12] Alkaram UF, Mukhlis AA, Al-Dujaili AH. The removal of phenol from aqueous solutions by adsorption using surfactant-modified bentonite and kaolinite. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 169(1-3):324-332.
- [13] Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of American Chemical Society* 1916; 38(11):2221–2295.
- [14] Freundlich HMF. *Über die adsorption in losungen*. *Zeitschrift für physikalische Chemie* 1906; 57(A):385-470.
- [15] Temkin M, Pyzhev V. Kinetics of the synthesis of ammonia on promoted iron catalysts. *Journal of Physical Chemistry* 1939; 13:851-867.
- [16] Wilson MJ. *Clay Mineralogy Spectroscopic and Determinative Methods*. UK. Chapman and Hall; 1994.
- [17] Farmer CV. *The Infrared Spectra of Minerals*, Mineralogical Society. London; 1974.
- [18] Anbia M, Ghaffari A. Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions using carbon nanoporous adsorbent coated with polymer. *Applied Surface Science* 2009; 255(23):9487–9492.
- [19] Ehssan N, Yehia E. Adsorption of phenol from aqueous solutions by local Egyptian bentonite. *Journal of American Science* 2012; 8(8):581-589.
- [20] Behnajady MA, Bimeghdar S. Synthesis of mesoporous NiO nanoparticles and their application in the adsorption of Cr (VI). *Chemical Engineering Journal* 2014; 239(1):105-113.