

## مطالعات ترمودینامیکی و ایزوترمی حذف فنل با

### غربال مولکولی MCM-48

فاطمه رابع<sup>۱</sup> و زهره سعادت<sup>۲\*</sup>

۱ - دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد امیدیه

۲ - استادیار گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد امیدیه

(تاریخ دریافت ۹۵/۱۰/۱۷ - تاریخ پذیرش ۹۷/۰۱/۲۲)

#### چکیده:

برخی از آلاینده‌های آب و پساب با روش‌های معمول تصفیه از بین نمی‌روند، لذا باید از روش‌های جدید سازگار با محیط زیست استفاده کرد. هدف اصلی این پژوهش، بررسی کارایی حذف فنل از آب با استفاده از جاذب غربال مولکولی MCM-48 است. ابتدا MCM-48 سنتز شد و پس از ارزیابی مشخصه‌های ساختاری آن، پارامترهای موثر بر جذب سطحی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد بیشترین درصد جذب سطحی فنل در شرایط بهینه ۰/۳g جاذب، زمان تماس ۳۰ دقیقه، pH = ۶، غلظت فنل ۲/۵ mg/L، دمای ۲۹۸ K و دور ثابت ۳۰۰ rpm، در حدود ۸۸ درصد است. همچنین پارامتر ترمودینامیکی حاکی از یک فرایند جذب سطحی بصورت خود به خودی و گرما زا است. با توجه به نتایج تجربی و ضرایب همبستگی، جذب سطحی فنل از همدمای لانگمویر با ماکزیمم ظرفیت جذب ۳۸/۰۲ تبعیت کرده است.

**کلید واژگان:** جاذب غربال مولکولی MCM-48، فنل، جذب سطحی

## ۱. مقدمه

امروزه در جهان، صنعت و فناوری با سرعتی روز افزون به پیشرفت خود ادامه می‌دهند؛ در این راستا حجم بالایی از پساب با ترکیبات شیمیایی متفاوت که دفع یا پاکسازی آنها نیازمند صرف وقت و هزینه زیادی است، تولید می‌شود که مستقیم یا غیرمستقیم معلول این پیشرفت هاست. از جمله این ترکیبات شیمیایی، آلاینده‌های آلی هستند که تهدید جدی برای سلامت محیط زیست و موجودات محسوب می‌شوند (Association & Association, 1981; Demim *et al.*, 2014). ورود این ترکیبات شیمیایی مضر و سمی به خاک‌ها، سفره‌های آب زیرزمینی، رسوبات و حتی هوا، مسائل زیست محیطی جدی را به دنبال دارد و باعث پیدایش مشکلات اکولوژیکی جدی می‌شود (Trindade *et al.*, 2005). مواد آلی منابع اکسیژن رودخانه‌ها را مصرف می‌کنند و باعث ایجاد مزه ناخوشایند، بوی نامطبوع و متعفن می‌شوند. مواد شیمیایی آلی معینی نظیر فنل-ها در مزه آب‌های شرب اثر می‌گذارند. اگر آب رودخانه‌های دارای فنل به داخل چاه‌ها نفوذ کند، سبب ایجاد مزه‌های دارویی قابل تشخیص می‌شود. همچنین بسیاری از این مواد با نفوذ در بافت‌های موجودات دریایی و نیز گیاهان که منبع غذایی انسان‌ها محسوب می‌شود، اثرات مخربی بر سلامتی انسان‌ها دارند (Buckley *et al.*, 2016; Das *et al.*, 2010). به‌همین دلیل آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا مقدار مجاز فنل در پساب خروجی صنایع را ۰/۵ میلی‌گرم در لیتر تعیین نموده‌است (Koutny *et al.*, 2003). تاکنون روش‌های زیادی برای حذف ترکیبات آلاینده از آب‌ها پیشنهاد شده و تحقیق در این رابطه همچنان ادامه دارد. در بین رو

ش‌های مذکور، تکنولوژی جذب، توسعه و کاربرد بیشتری یافته است. جاذب‌های بسیار زیادی نیز برای حذف این ترکیبات به کار رفته‌است. از جمله این جاذب‌ها می‌توان به زئولیت، کربن‌های فعال، خاک رس، رزین‌های تعویض یون، جاذب‌های پلیمری و جاذب‌های زیستی اشاره نمود (Huang *et al.*, 2008). در بین جاذب‌های ذکر شده، ابتدا کربن فعال و زئولیت به علت ظرفیت بالای جذب و در دسترس بودن مورد توجه قرار گرفتند، اما معایب این جاذب‌ها سبب شده که مطالعات روی خانواده دیگری از جاذب‌ها متمرکز شود. در سالهای اخیر نسل جدیدی از جاذب‌های متخلخل به بازار عرضه شدند که کارایی آنها در زمینه جذب مؤثر و در برخی موارد منحصر به فرد برای گونه‌های مختلف به اثبات رسیده است (Anbia & Mohammadi, 2009). این جاذب‌ها که از خانواده جاذب‌های غربال مولکولی هستند، دارای خصوصیات منحصر به فردی در زمینه جذب ترکیبات هستند که از جمله می‌توان به ظرفیت جذب بسیار بالا، سطح ویژه زیاد، پایداری شیمیایی، حرارتی و مکانیکی بالا و قابلیت کاربرد در محیط‌های آبی و آلی و ... اشاره نمود (Cho *et al.*, 2015). به طور کلی مواد جامدی که در ساختارشان حاوی حفره و منفذ است به‌عنوان مواد متخلخل تعریف می‌شوند. یکی از مفاهیم مهمی که در مواد متخلخل مورد بررسی قرار می‌گیرد ضریب تخلخل می‌باشد. ضریب تخلخل از تقسیم حجم حفرات به حجم کلی ماده به دست می‌آید. برای اینکه بتوان ماده‌ای را متخلخل نامید ماده مورد نظر باید ضریب تخلخل بین ۰/۴ تا ۰/۹۵ داشته باشد (Rađenović *et al.*, 2011). در سال ۱۹۹۲ میلادی محققان در شرکت توسعه و

MCM-48، با سیستم کانالی سه بعدی، مزیت های بیشتری در واکنش جذب سطحی نسبت به MCM-41 دارد که سیستم کانالی یک بعدی است (Taralka *et al.*, 2008) با توجه به موارد ذکر شده، MCM-48 به عنوان یک جاذب موثر برای حذف فنل در نظر گرفته شده است.

## ۲. مواد و روش ها

### ۱.۲. مواد شیمیایی و دستگاه ها

تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق از شرکت مرک و آلدریچ خریداری شده و بدون خالص سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفته اند. جهت تعیین جذب فنل از دستگاه اسپکتروفتومتر دوپرتویی Perkin Elmer مدل CT 06484 ساخت کشور آمریکا، برای تنظیم دماهای مورد نظر و سرعت دلخواه از همزن ساخت کشور آلمان، جهت اندازه گیری و تنظیم pH محلول از pH متر دستگاه ATC pH METER مدل Gp 353 استفاده شد. از کوره CARBOLITE مدل CWF 1200 جهت کلسینه کردن و آون مدل UC-T.A.M جهت خشک کردن جاذب مورد استفاده قرار گرفت. از دستگاه طیف سنجی FTIR (Perkin Elmer, RX1)، برای گرفتن طیف FTIR، دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM مدل TESCAN Vega Model و دستگاه سانتریفوژ جهت همگن کردن محلول استفاده گردید.

### ۲.۲. روش سنتز جاذب MCM-48

MCM-48 از ترکیب تترااتیل ارتوسلیکات (TEOS) به عنوان یک منبع سلیکاتی، ستیل تری-متیل آمونیوم برومید (CTAB) به عنوان سورفکتانت، سود به عنوان یک منبع قلیایی و سدیم فلورید ساخته

تحقیقات موبیل، سنتز خانواده جدیدی از غربال های مولکولی سیلیکاتی (M41S) با ساختار حفره ای یک شکل و با اندازه قابل توجه بزرگ را گزارش کردند. این مواد که به مزومتخلخل معروفند، می توانند اندازه حفره هایی در حدود 20-100 Å داشته باشند. با درک بهتر سنتز این مواد و مکانیسم های مربوطه دوره جدیدی از مهندسی مولکولی آغاز شده است. سنتز الک های مولکولی مزومتخلخل معروف به M41S یکی از کشف های بسیار مهم در زمینه سنتز مواد در دهه های گذشته بوده است. خانواده M41S به سه عضو طبقه بندی می شوند:

MCM-41 (هگزگونال)، MCM-48 (مکعبی)، MCM-50 (لاپه ای) (Balcar & Čejka, 2013). مزومتخلخل سیلیکاتی نوع MCM-48 دارای ساختار متقارن مکعب Ia3d می باشد. به خاطر ساختار خاص MCM-48 انتقال جرم در مقایسه با MCM-41 سریع تر صورت می گیرد، در نتیجه MCM-48 جاذب پرکاربردی برای جذب مواد می باشد. به هر حال سنتز MCM-48 نیازمند زمان بیشتر و شرایط سخت تر است. از MCM-48 به دو صورت کلسینه شده و کلسینه نشده می توان استفاده کرد (Meng *et al.*, 2014).

به دلیل ویژگی های منحصر به فرد غربال های مولکولی نسبت به سایر جاذب، به عنوان مثال بزرگی سطح، سینتیک جذب بالا، اندازه منافذ قابل کنترل و تنظیم منافع و دانسیته بالای گروه های سیلانول موجود در سطح. گزینه مناسبی برای بررسی حذف الاینده ها هستند و از طرفی با روش های مختلفی می توان خواص جذب آنها را بهبود بخشید (Yokoi *et al.*, 2004; Aguado *et al.*, 2009) از طرف دیگر، در بین ترکیبات غربال مولکولی،

#### ۴.۲. تهیه محلول بافر

برای ساخت محلول‌های بافر جهت تنظیم pH های مورد نظر، یک نمونه محلول اسیدی و یک نمونه محلول بازی درست کرده و با اضافه کردن حجم‌های مشخص از هر کدام می‌توان به pH های مورد نظر دست یافت.

#### ۵.۲. تهیه محلول استاندارد فنل

برای ساخت محلول استاندارد فنل با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، ۱ گرم فنل را در بالن یک لیتری با آب به حجم رسانده‌شود. سپس در غلظت‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰، ۴۵، ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر با بالن ۲۵ میلی‌گرمی به حجم رسانده‌شد.

### ۳. نتایج

#### ۱.۳. طیف FTIR غربال مولکولی

##### MCM-48

برای بررسی شیمیایی MCM-48 طیف FTIR آن گرفته شد (شکل ۱). همانطور که مشاهده می‌شود طیف عبوری از ناحیه  $1111 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های سیلاکسان (Si-O-Si) با قطبیت کمتر و انرژی جذب کمتر و پیک موجود در ناحیه ۸۰۰ مربوط به پیوند گروه سیلانول (Si-OH) با قطبیت و انرژی بیشتر می‌باشد.

#### ۲.۳. تصویر میکوسکوپ الکترونی روبشی

##### غربال مولکولی MCM-48

برای بررسی مورفولوژی غربال مولکولی MCM-48 تصویر SEM گرفته شده است (شکل ۲). این تصویر حاکی ذرات کروی انباشته و یکنواختی است.

می‌شود. ابتدا ۰/۵۷ گرم سود و ۰/۱۲ گرم سدیم فلوراید در ۶۰ میلی لیتر آب دوبار تقطیر شده حل شده و ۶/۳۳ میلی لیتر تترا اتیل ارتو سلیکات را به صورت قطره‌ای اضافه می‌گردد و سپس ۶/۷۱۲ گرم ستیل تری متیل آمونیوم برومید به محلول اضافه می‌شود و به مدت یک ساعت بر روی همزن هم زده تا محلول غلیظ حاصل شود. محلول را به مدت ۷۲ ساعت در آن قرار داده تا خشک و کریستالی شود. ماده به دست آمده با آب دوبار تقطیر شستشو و به وسیله قیف بوختر خشک می‌شود و سپس در کوره به مدت ۵ ساعت در دمای ۵۵۰ سانتی‌گراد جهت کلسینه شدن قرار داده می‌شود.

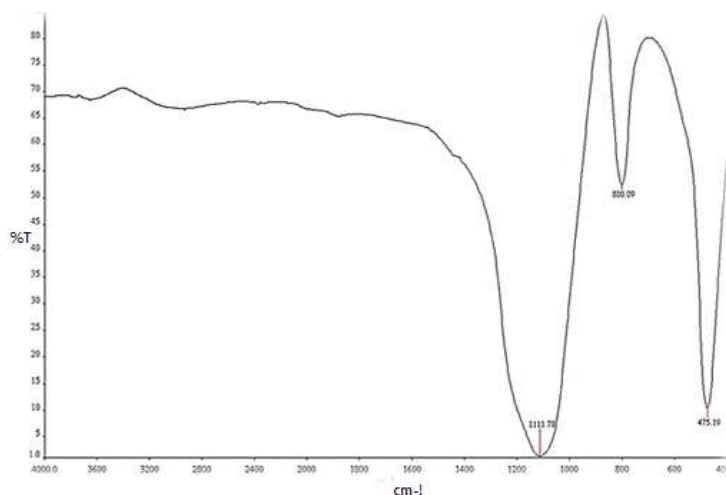
#### ۳.۲. آزمایش‌های ناپیوسته

تمام آزمایش‌های جذب فنل توسط جاذب جاذب غربال مولکولی MCM-48 به صورت سیستم ناپیوسته انجام شد. به منظور دستیابی به بیشترین مقدار جذب سطحی، تاثیر پارامترهای مختلف نظیر pH، زمان، غلظت جذب شونده، مقدار جاذب و دما بر میزان حذف فنل بررسی و بهینه شد. جهت اطمینان از نتایج، تمامی آزمایش‌ها تکرار شدند و مقدار میانگین در نتایج گزارش شد درصد حذف و ظرفیت جذبی ( $q_e$ ) توسط روابط ۱ و ۲ محاسبه شدند:

$$\% \text{Removal} = \left( \frac{C_o - C_e}{C_o} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{W} \quad (2)$$

در این رابطه  $C_o$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت‌های اولیه تعادلی بر حسب  $(\text{mg. L}^{-1})$ ،  $q_e$  ظرفیت جذبی بر حسب میلی‌گرم بر گرم،  $V$  حجم محلول بر حسب لیتر و  $W$  جرم ماده جاذب بر حسب گرم می‌باشد.



شکل ۱- طیف FTIR غربال مولکولی MCM-48

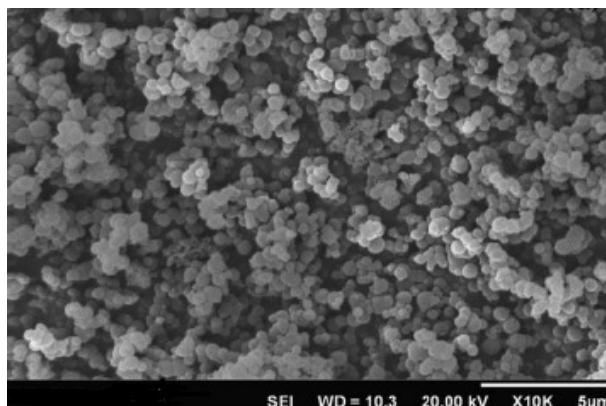
متفاوتی از محلول فنل با غلظت‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰، ۴۵، ۵۰ ppm در دمای محیط (۲۹۸k) تهیه و سپس جذب آنها توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر خوانده و در انتها منحنی کالیبراسیون رسم شد (شکل ۳).

۳.۳. بررسی و بهینه کردن پارامترهای موثر

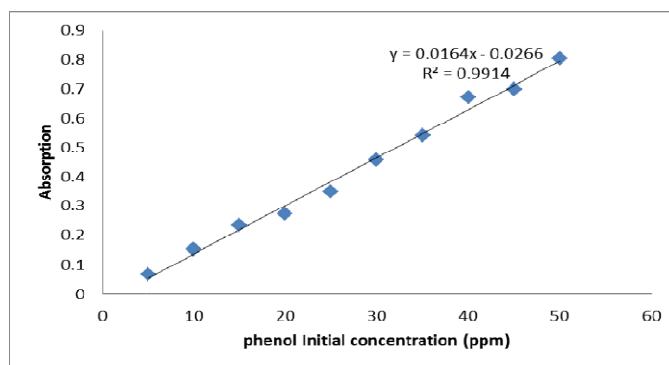
جذب سطحی فنل با MCM-48

۱.۳.۳. منحنی کالیبراسیون

برای تعیین منحنی کالیبراسیون، غلظت‌های



شکل ۲- تصویر SEM غربال مولکولی MCM-48



شکل ۳- منحنی کالیبراسیون جذب غلظت‌های اولیه مختلف از محلول فنل در دمای محیط

### ۲.۳.۳. بررسی و بهینه کردن pH

۵۰ میلی لیتر محلول فنل با غلظت ۵۰ ppm را در pH های متفاوت به ۰/۱ گرم جاذب MCM-48 افزوده و در مدت زمان ۳۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی با دور ثابت ۳۰۰ دور بر دقیقه قرار داده و سپس محلول ها را از کاغذ صافی گذرانده و سانتریفیوژ کرده و سپس جذب محلول توسط دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه گیری شد. از نتایج حاصل مشاهده شد که بیشترین درصد حذف فنل با استفاده از جاذب MCM-48 در pH=۶ می باشد.

پس pH=۶ به عنوان pH بهینه انتخاب شد. در pH های پایین، سطح جاذب پروتونه می شود، از طرفی فنل که اسید ضعیفی است ( $pK_a = 10$ )، به طور جزئی در محلول یونیزه شده و یونهای منفی فنولات به واسطه نیروهای الکتروستاتیک جذب سطح جاذب می شوند. در pH های بالا، بین یونهای  $OH^-$  و فنل رقابت ایجاد شده و سبب کاهش جذب سطحی فنل می گردد (Uddin et al., 2007). از طرفی 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 ۴).

### ۳.۳.۳. بررسی و بهینه کردن مقدار جاذب

#### MCM-48

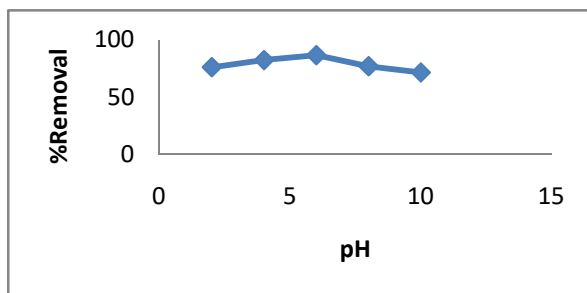
۵۰ میلی لیتر محلول فنل با غلظت ۵۰ ppm و pH=۶ را به مقدارهای متفاوت از جاذب MCM-48 بر حسب گرم افزوده و در دمای محیط و در مدت زمان ۳۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی با دور ثابت ۳۰۰ دور بر دقیقه قرار داده و سپس محلول ها را از کاغذ صافی گذرانده و سانتریفیوژ کرده و سپس جذب محلول توسط دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه

گیری شد. از نتایج حاصل مشاهده شد که بیشترین درصد حذف فنل با مقدار ۰/۳ گرم از جاذب MCM-48 اتفاق افتاده است (شکل ۵).

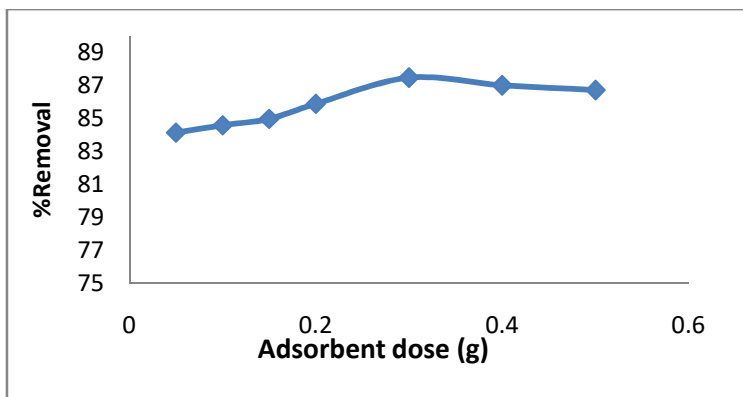
واضح است که با افزایش مقدار جاذب، محل های در دسترس برای برهمکنش جاذب-حل شونده افزایش یافته و در نتیجه درصد جذب افزایش می یابد. ولی مقدار فنل جذب شده به واحد جرم جاذب یا ظرفیت جذب ( $q_e$ ) کاهش می یابد. ممکن است کاهش ظرفیت جذب، دو دلیل داشته باشد. ۱- افزایش مقدار جاذب در حجم و غلظت ثابت محلول باعث اشباع شدن محل های جذب سطحی در طول فرایند جذب خواهد شد (Özacar & Şengil, 2005; Shukla et al., 2003; Yu et al., 2002)، ۲- کاهش ظرفیت جذب ممکن است به دلیل برهمکنش ذرات، مثلاً تجمع ذرات ناشی از غلظت بالای جاذب باشد (Özacar & Şengil, 2005).

### ۴.۳.۳. بررسی و بهینه کردن دما

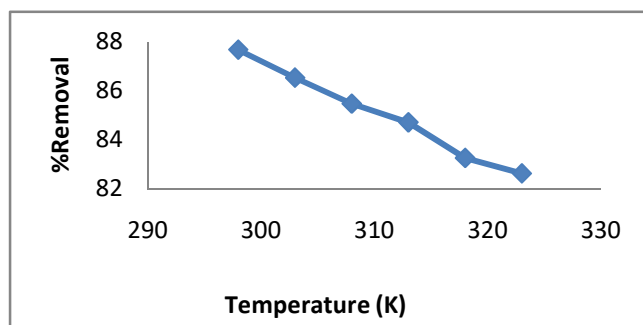
۵۰ میلی لیتر محلول فنل با غلظت ۵۰ ppm و pH=۶ را به ۰/۳ گرم از جاذب MCM-48 افزوده و در دماهای متفاوت و در مدت زمان ۳۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی با دور ثابت ۳۰۰ دور بر دقیقه قرار داده و سپس محلول ها را از کاغذ صافی گذرانده و سانتریفیوژ کرده و سپس جذب محلول توسط دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه گیری شد. نتایج بدست آمده نشان داد که بیشترین درصد حذف فنل توسط جاذب MCM-48 در دمای ۲۹۸ کلوین اتفاق افتاده است (شکل ۶). این نتیجه نشانگر گرمازا بودن فرایند است.



شکل ۴- اثر pH بر درصد حذف فنل توسط MCM-48



شکل ۵- اثر مقدار جاذب بر درصد حذف فنل توسط MCM-48

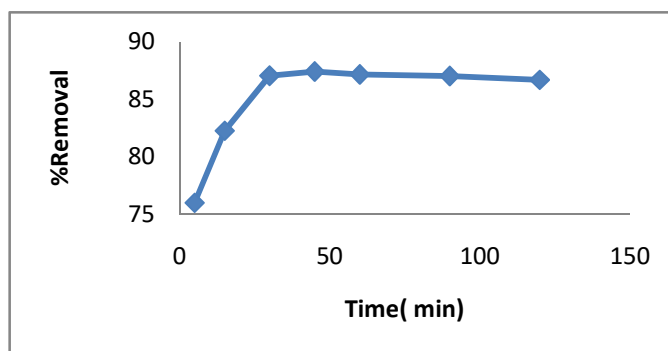


شکل ۶- اثر دما بر درصد حذف فنل توسط MCM-48

صورت گرفته است (شکل ۷). عملیات جذب به طور کلی در دو مرحله انجام می‌شود، مرحله اول که مرحله سریع جذب روی سطح جاذب است و مرحله دوم، مرحله آهسته انتقال جرم داخلی است. در حالت اول به سبب این که بیشتر محل‌های جاذب خالی است، جذب به سرعت بر روی جاذب انجام می‌شود و با گذشت زمان و پر شدن تدریجی محل‌های جاذب، نفوذ جذب شونده از بین جذب شده‌های قبلی و اتصال به محل‌های خالی باعث کندتر شدن فرایند جذب می‌شود (Poots et al., 1976).

### ۵.۳.۳. بررسی و بهینه کردن اثر زمان تماس

۵۰ میلی لیتر محلول فنل با غلظت ۵۰ ppm و pH=۶ را به ۰/۳ گرم از جاذب MCM-48 افزوده و در دمای ۲۹۸ کلوین و زمان‌های متفاوت بر حسب دقیقه روی همزن مغناطیسی با دور ثابت ۳۰۰ دور بر دقیقه قرار داده و سپس محلول‌ها را از کاغذ صافی گذرانده و سانتریفیوژ کرده و سپس جذب محلول توسط دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه گیری شد. نتایج بدست آمده نشان داد که بیشترین درصد حذف فنل توسط جاذب MCM-48 در مدت زمان ۳۰ دقیقه



شکل ۷- اثر زمان تماس بر درصد حذف فنل توسط MCM-48

### ۶.۳.۳. بررسی اثر غلظت فنل

۵۰ میلی لیتر محلول فنل با غلظت های متفاوت در pH=۶ را به ۰/۳ گرم از جاذب MCM-48 افزوده و در دمای ۲۹۸ کلوین و در مدت زمان ۳۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی با دور ثابت ۳۰۰ دور بر دقیقه قرار داده و سپس محلول ها را از کاغذ صافی گذرانده و سانتریفیوژ کرده و سپس جذب محلول توسط دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه گیری شد. نتایج بدست آمده نشان داد که با افزایش غلظت درصد حذف کاهش یافته است (شکل ۸).

این پدیده را می توان چنین توصیف کرد که با افزایش غلظت، مکان های موجود بر روی سطح جاذب کمتر می شود (Yu et al., 2003). همچنین محدودیت ابعاد حفره های جاذب باعث کاهش میزان جذب شده و در نتیجه درصد حذف فنل نیز کاهش می یابد (Jiang et al., 2010).

### ۴.۳. محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی

در این تحقیق، تغییرات میزان جذب فنل با دما توسط پارامترهای ترمودینامیکی نظیر تغییرات انرژی آزاد استاندارد گیبس ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) آنتروپی ( $\Delta S^{\circ}_{ads}$ ) و آنتالپی ( $\Delta H^{\circ}_{ads}$ )، تفسیر شد. پارامترهای ترمودینامیکی در ۵ دمای مختلف در

محدوده ۲۹۸-۳۲۳ کلوین بررسی شد. با بررسی تغییرات میزان جذب بر حسب دما می توان راجع به ماهیت واکنش (گرماگیر یا گرمازا بودن) اظهار نظر کرد از روی بررسی تأثیرات دما، می توان دمای بهینه و لازم را برای رسیدن به حداکثر جذب و بازیابی به دست آورده و سپس ثابت های جذب و ثابت های تعادل را از روی شیب منحنی ها محاسبه کرد. همچنین می توان به این نتیجه رسید که جذب فیزیکی بر روی بستر جامد با یک پیوند شیمیایی یا فیزیکی صورت می گیرد.

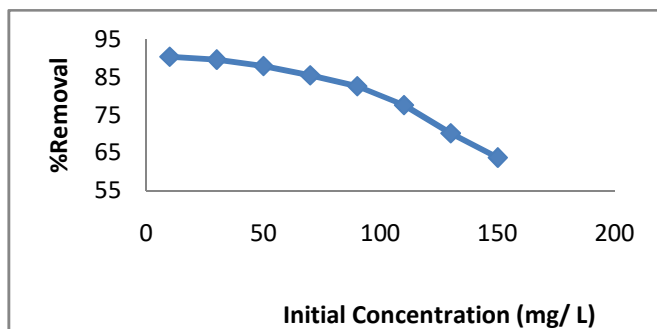
هر چه یک فرایند جذب در دمای کمتری اتفاق بیفتد از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه تر است. به منظور محاسبه  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  از معادلات زیر می توان از شیب معادله خط، آنتالپی را محاسبه کرد (شکل ۹). که T برحسب K و  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  برحسب  $J mol^{-1}$  و R ثابت گازها برحسب  $J mol^{-1}k^{-1}$  می باشد.

$$K_c = \frac{C_o - C_e}{C_e} \quad (1)$$

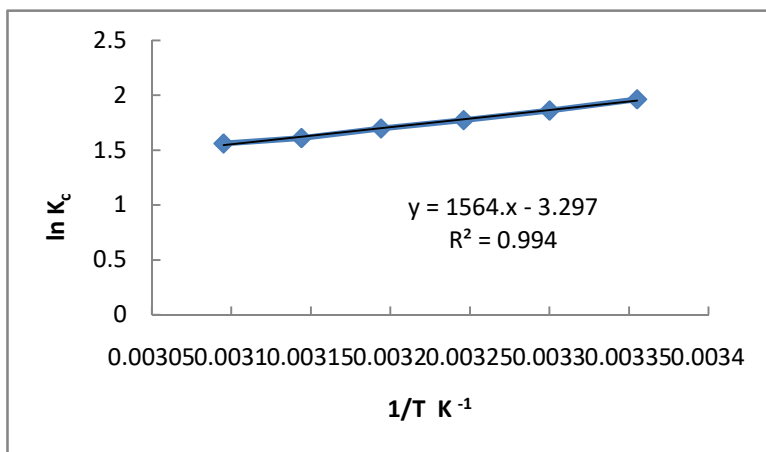
(۲)

$$\ln K_c = \left( \frac{-\Delta H^{\circ}_{ads}}{RT} \right) + D$$





شکل ۸- اثر غلظت های اولیه بر درصد حذف فنل توسط MCM-48



شکل ۹- منحنی ln K<sub>c</sub> بر حسب 1/T. شیب خط نمایانگر آنتالپی استاندارد جذب سطحی فنل

انرژی آزاد استاندارد گیبس جذب سطحی (G°) می توان با استفاده از معادله زیر محاسبه کرد. (۶)

مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی در جدول (۱) کرد.

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln K_c \quad (۵)$$

$$\Delta S_{ads}^{\circ} = \left( \frac{\Delta H_{ads}^{\circ} - \Delta G_{ads}^{\circ}}{T} \right) \quad \text{را } (\Delta S_{ads}^{\circ})$$

جدول ۱. مقادیر انرژی آزاد استاندارد گیبس جذب سطحی فنل توسط MCM-48

T (K)						پارامترهای
۲۹۸	۳۰۳	۳۰۸	۳۱۳	۳۱۸	۳۲۳	ترمودینامیکی
۱۳/۰۰۹	۱۳/۰۰۹	۱۳/۰۰۹	۱۳/۰۰۹	۱۳/۰۰۹	۱۳/۰۰۹	$\Delta H_{ads}^{\circ}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
-	-	-	-	-	-	
-۴/۱۸۵۶	-۴/۶۰۸	-۴/۵۳۲	-۴/۲۱۱	-۳/۹۸۹	-۳/۷۱۶	$\Delta G_{ads}^{\circ}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
-۰/۰۲۷	-۰/۰۲۷	-۰/۰۲۷	-۰/۰۲۷	-۰/۰۲۷	-۰/۰۲۷	$\Delta S_{ads}^{\circ}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )

در این رابطه  $C_e$  و  $q_e$  مشابه موارد مطرح شده قبلی،  $q_m$  بیشترین ظرفیت جذب ماده جاذب است که به صورت تک لایه با جذب شونده پوشش یافته و بر حسب میلی‌گرم بر گرم و  $K_L$  ثابت لانگمویر بر حسب لیتر بر میلی‌گرم که وابسته به انرژی جذب است (Langmuir, 1918). نتایج مربوط به  $R_L$  براساس رابطه (۸)، در جدول (۲)، مطلوب بودن جذب فنل (مقادیر بین صفر تا یک)، توسط MCM-48 را نشان داده است.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (8)$$

### ۲.۵.۳. بررسی همدمای فرندلیچ

این مدل برای توصیف جذب سطحی چند لایه در سطوح ناهمگن یا برهمکنش بین مولکول‌های جذب سطحی شده به‌کار می‌رود. مدل فروندلیچ پیشنهاد می‌کند که انرژی جذب سطحی با افزایش پوشش سطح به‌صورت نمایی کاهش می‌یابد. فرم خطی معادله فروندلیچ با معادله (۹) بیان می‌شود (Freundlich, 1906).  $F$  ثابت فرندلیچ بر حسب میلی‌گرم بر گرم که در رابطه با ظرفیت جذب چند لایه‌ای جاذب و  $n$  فاکتور ناهماهنگی که در ارتباط با شدت جذب هستند. حال اگر مقدار فاکتور ناهماهنگی بین ۱-۱۰ باشد، بیانگر جذب مطلوب است (Namasivayam *et al.*, 1994).

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (9)$$

### ۵.۳. بررسی همدماهای جذب سطحی فنل توسط

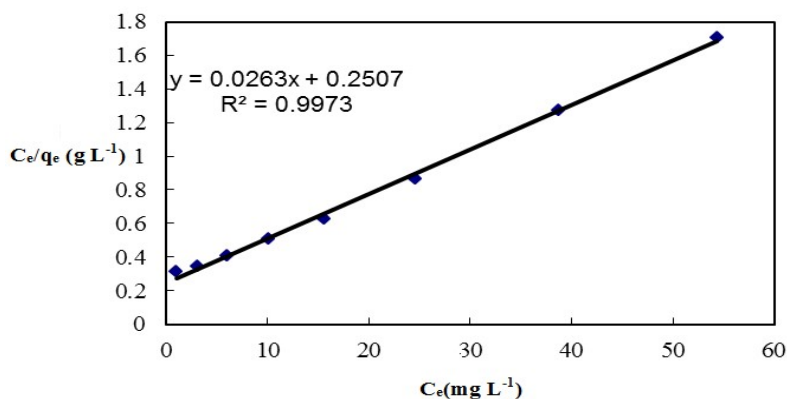
MCM-48

در منحنی‌های جذبی ارتباط بین مقدار آنالیت جذب شونده توسط جاذب و مقدار باقی‌مانده در محلول توصیف می‌شود. با استفاده از داده‌های جذبی حاصل می‌توان ارتباطات و اطلاعاتی راجع به مکانیسم، ویژگی‌های سطحی و تمایل جاذب به جذب شونده به دست آورد. ایزوترم‌های جذبی برای فهمیدن نوع برهم‌کنش جاذب و جذب‌شونده به ویژه برای حذف ترکیبات آلی کاربرد زیادی دارد. پس از اعمال نمودارهای جذبی مختلف با در نظر گرفتن ضریب هم‌بستگی آنها می‌توان به نوع معادله حاکم بر جذب پی برد و اطلاعات مربوط به فرایند جذب از قبیل ثابت مربوطه و ظرفیت فاز جاذب برای جذب آنالیت را اندازه‌گیری کرد. با در نظر گرفتن ضریب هم‌بستگی می‌توان نتیجه‌گیری کرد که کدام نوع منحنی جذبی برازش بیشتری با داده‌های تجربی فرایند جذب دارد.

### ۱.۵.۳. بررسی همدمای لانگمویر

همدمای جذب سطحی لانگمویر برای جذب سطحی تک لایه معتبر است. در این مدل فرض می‌شود جذب سطحی ثابت بوده و ماده جذب سطحی شده در سطح جذبی، هیچ مهاجرت و حرکتی ندارد. فرم خطی ایزوترم لانگمویر با معادله (۷) بیان می‌شود و طبق (شکل ۱۰) می‌توان ثابت‌های لانگمویر را محاسبه کرد.

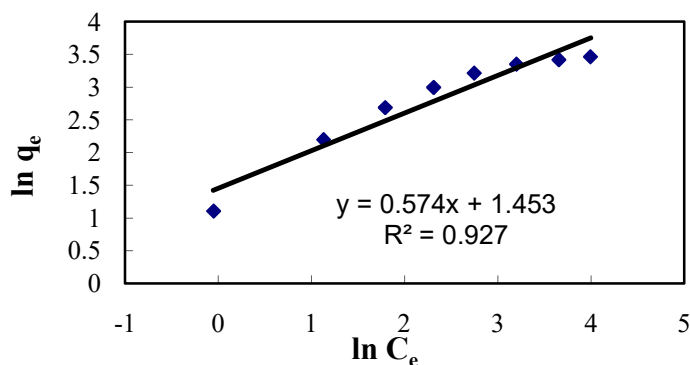
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (7)$$



شکل ۱۰- همدمای جذب سطحی لانگمویر برای جذب سطحی فنل بر روی ۰/۳ گرم MCM-48 در مدت زمان ۳۰ دقیقه، pH = ۶ و دمای ۲۹۸K

اینست که فرایند جذب فنل در مکان‌های همگن خاصی رخ می‌دهد و یک جذب سطحی تک لایه روی جاذب MCM-48 اتفاق افتاده است (Kumar et al., 2012).

نتایج محاسبات ایزوترمی در جدول (۳) ارائه شده‌است. بررسی نتایج و ضرایب همبستگی ( $R^2$ ) حاصل، انطباق بسیار خوب نتایج تجربی را با ایزوترم لانگمویر نشان می‌دهد (شکل ۱۱). این انطباق بیانگر



شکل ۱۱- همدمای جذب سطحی فرنلینج برای غلظت‌های مختلف از فنل بر روی ۰/۳ گرم MCM-48 در مدت زمان ۳۰ دقیقه، pH = ۶ و دمای ۲۹۸K

جدول ۲. مقدار  $R_L$  برای غلظت‌های مختلف از فنل

$C_0$ (mg L <sup>-1</sup> )	۱	۳۰	۵۰	۷۰	۹۰	۱۱۰	۱۳۰	۱۵۰
$R_L$	۴	۰/۲۳	۰/۱۵	۰/۱۲	۰/۰۹	۰/۰۸	۰/۰۷	۰/۰۶
		۰/۸						

جدول ۳. داده‌های ایزوترمی جذب سطحی فنل توسط MCM-48

مقادیر	ثابت‌ها	مدل ایزوترم
۳۸/۰۲	$q_m$ (mg/g)	لانگمویر
۰/۱۱	$K_L$ (L/mg)	
/۹۹۷۳	$R^2$	
۴/۲۸	$K_F$ (mg <sup>1-n</sup> )	فرنرندلیچ
۱/۷۴	n	
۰/۹۲۷۰	$R^2$	

#### ۴. بحث و نتیجه گیری

این است که واکنش جذب خودبخودی است. مقدار منفی ( $\Delta S^{\text{ads}}$ ) نشان دهنده کاهش بی نظمی در نتیجه جذب سطحی است، زیرا با جذب سطحی تعداد درجات آزادی کاهش می یابد. بررسی همدماهای جذب سطحی برتری مدل لانگمویر را با داشتن ماگزیمم رگرسیون (۰/۹۹۷۳) نشان می‌دهد. حداکثر ظرفیت جذب فنل توسط جاذب ۳۸/۰۲ میلی‌گرم بر گرم به دست آمده است. مقادیر فاکتور جداسازی در غلظت‌های متفاوت اولیه، مطلوب بودن فرایند را نشان داد. در جدول (۴)، مقایسه‌ای بین حداکثر ظرفیت جذبی چند جاذب صورت گرفته است. نتایج نشانگر اینست که جاذب MCM-48 قابل قیاس با جاذب‌های مطرح و کارآمد است.

#### ۵. تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی دانشگاه آزاد اسلامی امیدیه صمیمانه تشکر می‌نمایند.

در این تحقیق از جاذب غربال مولکولی MCM-48 برای حذف فنل استفاده شده است. پارامترهای موثر بر حذف فنل از جمله pH، مقدار جاذب، دما و زمان تماس مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد بیشترین درصد جذب سطحی فنل در شرایط بهینه ۰/۳g جاذب، زمان تماس ۳۰ دقیقه، pH = ۶، غلظت فنل ۲/۵ mg/L، دمای K ۲۹۸ و دور ثابت ۳۰۰ rpm، در حدود ۸۸ درصد است. همچنین جذب سطحی فنل بر روی غربال مولکولی از لحاظ ترمودینامیکی نیز مورد بررسی قرار گرفت که فرایند جذب را به صورت خود به خودی و گرماده نشان داده است. منفی بودن مقدار  $\Delta H^{\text{ads}}$  نشان دهنده گرماده بودن فرایند جذب و مقدار کم  $\Delta H^{\text{ads}}$  حاکی از برهمکنش‌های ضعیف میان گونه‌های جذب شونده و جاذب است که نشان دهنده جذب فیزیکی است. منفی بودن مقدار  $\Delta G^{\circ}$  بیانگر

جدول ۴. مقایسه ظرفیت جذبی چند جاذب برای حذف فنل

مرجع	$q_m$ (mg/g)	جاذب
(Vázquez <i>et al.</i> , 2007)	۱/۴۸	زغال فعال
(Özkaya, 2006)	۴۹/۷۲	کربن فعال تجاری
(Istratie <i>et al.</i> , 2016)	۱۹/۳۵	مگنتیک نانو کامپوزیت
(Yousef <i>et al.</i> , 2011)	۳۴/۵۰	زنولیت
-	۳۸/۰۲	MCM-48 - تحقیق حاضر

## References:

- Anbia, M., & Mohammadi, N., 2009. A nanoporous adsorbent for removal of furfural from aqueous solutions. *Desalination* 249(1), 150-153 .
- Aguado, J., Arsuaga, J. M., Arencibia, A., Lindo, M., & Gascón, V., 2009. Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica. *Journal of Hazardous Materials* 163(1), 213-221.
- Association, A. P. H., & Association, A. W. W., 1981. Standard methods for the examination of water and wastewater :selected analytical methods approved and cited by the United States Environmental Protection Agency: American Public Health Association.
- Balcar, H., & Čejka, J., 2013. Mesoporous molecular sieves as advanced supports for olefin metathesis catalysts. *Coordination Chemistry Reviews* 257(21), 3107-3124.
- Buckley, J. P., Herring, A. H., Wolff, M. S., Calafat, A. M., & Engel, S. M., 2016. Prenatal exposure to environmental phenols and childhood fat mass in the Mount Sinai Children's Environmental Health Study. *Environment international* 91, 350-356.
- Cho, S., Lee, D., & Lee, Y.-S. (2015). Separation of biomass using carbon molecular sieves treated with hydrogen peroxide. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 278-282.
- Das, D., Das, N., & Mathew, L., 2010. Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of Ag (I) from aqueous solution by macrofungus *Pleurotus platypus*. *Journal of hazardous materials* 184(1), 765-774.
- Demim, S., Drouiche, N., Aouabed, A., Benayad, T., Couderchet, M. and Semsari, S., 2014. Study of heavy metal removal from heavy metal mixture using the CCD method. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20(2), 512-520.
- Freundlich, H., 1906. Adsorption in solution. *Z. Phys. Chemie* 57, 384-470.
- Huang, J.H., Huang, K.L., Liu, S.Q., Wang, A.T. and Yan, C., 2008. Adsorption of Rhodamine B and methyl orange on a hypercrosslinked polymeric adsorbent in aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 330(1), 55-61.
- Istratie, R., Stoia, M., Păcurariu, C., & Locovei, C., 2016. Single and simultaneous adsorption of methyl orange and phenol onto magnetic iron oxide/carbon nanocomposites. *Arabian Journal of Chemistry* .
- Jiang, M., Wang, K., Kennedy, J.F., Nie, J., Yu, Q. and Ma, G., 2010. Preparation and characterization of water-soluble chitosan derivative by Michael addition reaction. *International journal of biological macromolecules*, 47(5), 96-699.
- Koutny, M., Ruzicka, J., & Chlachula, J., 2003. Screening for phenol-degrading bacteria in the pristine soils of south Siberia. *Applied Soil Ecology* 23(1), 79-83 .
- Kumar, N.S., Woo, H.S. and Min, K., 2012. Equilibrium and kinetic studies on biosorption of 2, 4, 6-trichlorophenol from aqueous solutions by *Acacia leucocephala* bark. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 94, pp.125-132.
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society* 40(9), 1361-1403 .
- Meng, J., Cao, Y., Zheng, G., Li, J., Wu, H., Guan, X., & Zheng, X., 2014. Assembling of Al-MCM-48 supported H3PW12O40 mesoporous materials and their catalytic performances in the green synthesis of benzoic acid. *Materials Research Bulletin* 60, 20-27 .
- Namasivayam, C., Jeyakumar, R., & Yamuna, R., 1994. Dye removal from wastewater by adsorption on 'waste' Fe (III)/Cr (III) hydroxide. *Waste management* 14(7), 643-648 .
- Özacar, M., & Şengil, İ. A., 2005. Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust. *Bioresource Technology* 96(7), 791-795 .

- Özkaya, B., 2006. Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models. *Journal of hazardous materials* 129(1), 158-163 .
- Poots, V.J.P., McKay, G. and Healy, J.J., 1976. The removal of acid dye from effluent using natural adsorbents—I peat. *Water research* 10(12), 1061-1066.
- Rađenović, A., Malina, J., & Štrkalj, A., 2011. Removal of Ni (II) from aqueous solution by low-cost adsorbents. *The holistic approach to environment* 1(3), 109-120 .
- Shukla, A., Zhang, Y.-H., Dubey, P., Margrave, J., & Shukla, S. S., 2002. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. *Journal of hazardous materials* 95(1), 137-152 .
- Taralkar, U. S., Kasture, M. W., & Joshi, P. N., 2008. Influence of synthesis conditions on structural properties of MCM-48. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69(8), 2075-2081.
- Trindade, P., Sobral, L., Rizzo, A., Leite, S., & Soriano, A., 2005. Bioremediation of a weathered and a recently oil-contaminated soils from Brazil: a comparison study. *Chemosphere* 58(4), 515-522 .
- Uddin, M., Islam, M., & Abedin, M., 2007. Adsorption of phenol from aqueous solution by water hyacinth ash. *ARNP Journal of Engineering and Applied Sciences* 2(2), 11-17 .
- Vázquez, I., Rodríguez-Iglesias, J., Marañón, E., Castrillón, L., & Alvarez, M., 2007. Removal of residual phenols from coke wastewater by adsorption. *Journal of hazardous materials* 147(1), 395-400 .
- Yokoi, T., Yoshitake, H., & Tatsumi, T., 2004. Synthesis of amino-functionalized MCM-41 via direct co-condensation and post-synthesis grafting methods using mono-, di- and tri-amino-organoalkoxysilanes. *Journal of Materials Chemistry* 14(6), 951-957.
- Yousef, R. I., El-Eswed, B., & Ala'a, H., 2011. Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: kinetics, mechanism, and thermodynamics studies. *Chemical engineering journal* 171(3), 1143-1149 .
- Yu, L. J., Shukla, S. S., Dorris, K. L., Shukla, A., & Margrave, J., 2003. Adsorption of chromium from aqueous solutions by maple sawdust. *Journal of hazardous materials* 100(1), 53-63 .