

## حذف یون آرسنیک (V) از محلول‌های آبی توسط نانو حفره سیلیکاتی MCM-48 عامل دار شده با APTMS در سیستم ناپیوسته

پریسا سهرابی<sup>۱</sup>، بابک سوری<sup>۲\*</sup> و فرشید قربانی<sup>۳</sup>

۱. دانش آموخته کارشناسی ارشد گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران.

۲. دانشیار گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران.

۳. استادیار گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران.

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۳/۰۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۵/۲۷)

### چکیده

هدف از مطالعه حاضر حذف (V) As از محلول‌های آبی با استفاده از ماده نانو حفره سیلیکاتی MCM-48 عامل دار شده با ۳-آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان در سیستم ناپیوسته است. ساختار جاذب MCM-48 تولید شده به روش سل-ژل با استفاده از آنالیزهای تفرق اشعه ایکس، جذب- و جذب گاز نیتروژن، آنالیز وزن سنجی حرارتی، میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف سنجی عبوری مادون قرمز فوریز مورد بررسی قرار گرفت. اثر متغیرهای وابسته شامل pH، غلظت اولیه یون آرسنیک، دوز جاذب، زمان تماس و دما مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان داد که ذرات MCM-48 دارای اندازه‌ای در دامنه ۴۰۰ تا ۵۰۰ nm هستند و ساختار کروی داشته و با میانگین اندازه حفرات حدود ۲/۴۴ nm، میزان سطح ویژه  $1326 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  و حجم کل حفرات  $1/11 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  بوده است. نتایج جذب سطحی نشان داد که شرایط بهینه حذف (V) As توسط NH<sub>2</sub>-MCM-48 برای متغیرهای pH، غلظت اولیه آرسنیک و دوز جاذب به ترتیب ۲،  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  و  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  بوده است. به علاوه، مطالعات ترمودینامیک نشان دهنده طبیعت گرماگیر و خودبخودی بودن فرآیند جذب بود. مطالعات سینتیک نشان داد که داده‌های تجربی برازش بهتری با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم دارند. از طرف دیگر، از دو مدل هم دمایی استفاده شده مدل لانگمایر برازش بهتری با داده‌های تجربی داشته است.

**کلید واژگان:** MCM-48، عامل دار کردن پس سنتزی، آرسنیک، جذب سطحی

## ۱. مقدمه

قلبی، عروقی، کلیوی، تنفسی، بیماری‌های پوستی، سرطان‌های ریه، پوست، مثانه، کلیه، جگر و پروستات است (Jeong *et al.*, 2007). سازمان بهداشت جهانی (WHO) و آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا (USEPA)، استاندارد آرسنیک را در آب‌های آشامیدنی  $10 \mu\text{g.L}^{-1}$  توصیه کرده‌اند (EPA., 2001; WHO., 1999). در ایران نیز سطح استاندارد آرسنیک در آب آشامیدنی از  $50 \mu\text{g.L}^{-1}$  به کاهش یافته است. با توجه به اینکه این آلاینده یکی از جدی‌ترین معضلات زیست محیطی بوده و از جمله خطرناک‌ترین آن‌ها برای موجودات زنده و خصوصاً انسان بشمار می‌آید، نیاز به استفاده از تکنولوژی‌های نوین با کارایی بالا جهت حذف این آلاینده‌ها از منابع آبی کاملاً احساس می‌شود. در این راستا تاکنون روش‌های مختلفی مورد استفاده قرار گرفته‌اند که از جمله این روش‌ها می‌توان ترسیب شیمیایی<sup>۱</sup> (Matlock *et al.*, 2012)، اکسیداسیون و کاهش شیمیایی<sup>۲</sup> (Yuehui *et al.*, 2003)، روش تبادل یونی<sup>۳</sup> (Dabrowski *et al.*, 2004)، فیلتراسیون<sup>۴</sup> (Saffaj *et al.*, 2004)، تصفیه الکتروشیمیایی با تکنولوژی غشایی<sup>۵</sup> (Grimm *et al.*, 1998)، بازیابی تبخیری<sup>۶</sup> (Antonini *et al.*, 2012) و جذب سطحی<sup>۷</sup> (Ghorbani *et al.*, 2012) را نام برد. همه این روش‌ها دارای یکسری مزایا و معایب هستند که ممکن است یکی را در یک شرایط خاص به دیگری برتری دهد. اما می‌توان گفت که فرآیند جذب سطحی دارای قابلیت انعطاف پذیری در طراحی و عمل بوده و در بسیاری از مطالعات نشان داده که جریان‌های خروجی آب یا پساب تصفیه شده با کیفیت بالا تولید می‌کند (Shabazi *et al.*, 2012; Ghorbani *et al.*, 2012). به علاوه، به این دلیل که در بسیاری از موارد فرآیند جذب

توسعه سریع شهرنشینی و صنعتی شدن جوامع در چند دهه گذشته موجب نگرانی‌های زیادی در رابطه با محیط زیست شده است. مسئله آلودگی محیط زیست به خصوص منابع آبی به عنوان پذیرنده نهایی آلاینده‌ها یکی از مهم‌ترین این دغدغه‌ها است. در میان آلاینده‌های مختلف موجود در منابع آبی، فلزات سنگین به دلیل سمیت بالا، فراوانی، ماندگاری بالا در محیط و همچنین تجمع در موجودات زنده از اهمیت بیشتری برخوردار هستند (Varol & Şen, 2012). فلزات سنگین از طریق منابع مختلف می‌توانند به اکوسیستم‌های آبی راه یابند که می‌توان آن‌ها را به دو دسته کلی، طبیعی و انسان منشاء طبقه‌بندی کرد (Akoto *et al.*, 2008). معمولاً در محیط‌های طبیعی که تحت تأثیر فعالیت‌های انسانی قرار نگرفته‌اند، منشاء فلزات سنگین فرسایش صخره‌ها و خاک است (Reza & Singh, 2010). آرسنیک از جمله عناصری است که در دسته شبه فلزات کمیاب پوسته جامد زمین قرار می‌گیرد که در گروه پنجم جدول تناوبی قرار گرفته و خواص فیزیکی و شیمیایی آن مشابه فسفر است (Anawar *et al.*, 2002). این عنصر به طور طبیعی به اشکال آلی و معدنی در محیط زیست وجود دارد که آرسنیک معدنی به صورت اکسی آنیون‌های آرسنات (As(V)) و آرسنیت (As(III)) معمول‌ترین حالت‌های آرسنیک در محیط‌های طبیعی هستند (Chang *et al.*, 2007). غلظت بالای آرسنیک در آب باعث ایجاد نشانه‌های مسمومیت مزمن با آرسنیک در جمعیت‌های محلی در کشورهای مختلف از قبیل هند، بنگلادش، تایوان، مغولستان، چین، ژاپن، لهستان، مجارستان، بلژیک، شیلی، آرژانتین و مکزیک شده است (Kundu *et al.*, 2004). در ایران نیز استان‌هایی همچون کردستان، آذربایجان شرقی و غربی، خراسان و سیستان و بلوچستان دارای منابع آب آلوده به آرسنیک هستند. اثرات مزمن آرسنیک در انسان شامل بیماری‌های

1- chemical precipitation

2- chemical oxidation and reduction

3- ion exchange

4- filtration

5- electrochemical treatment membrane technologies

6- evaporative recovery

7- adsorption

شرکت مرک<sup>۲</sup> خریداری شد و جهت تهیه منبع اصلی<sup>۳</sup> As(V) با غلظت  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$  مورد استفاده قرار گرفت که محلول‌های با غلظت‌های پایین‌تر از آن تهیه شد.

## ۲.۲. سنتز ماده نانو حفرة سيليكاتي MCM-48

سنتز ماده نانو حفرة MCM-48 به روش سل-ژل و در دمای محیط با اندکی تغییرات نسبت به منبع مرور شده انجام شد (Melendez Ortiz *et al.*, 2014) به طور خلاصه، ۲/۶ g از ماده CTAB به ۱۲۰ ml آب مقطر یون زدایی شده و ۵۰ ml اتانول تحت شرایط اختلاط شدید افزوده شد. سپس ۱۲ ml از ماده  $\text{NH}_4\text{OH}$  و ۳/۶ ml از ماده TEOS به آن افزوده شد و تحت اختلاط شدید در یک ظرف PTFE به مدت ۱۶ ساعت در دمای محیط واکنش یافت. در نهایت ماده جامد سفید رنگ تولید شده فیلتر شد و در دمای اتاق به مدت یک شب خشک گردید. در نهایت ماده قالب آن به روش کلسینه کردن در دمای  $540^\circ \text{C}$  به مدت ۹ ساعت حذف شد که ماده تولید شده MCM-48 است.

## ۲.۳. عامل دار کردن MCM-48 با APTMS

ابتدا نانو حفرة تولید شده در داخل آون خلاء به مدت ۲۴ ساعت و در دمای  $150^\circ \text{C}$  فعال سازی شد. مقدار ۴/۸ g از ماده MCM-48 به داخل یک بالن شیشه‌ای تحت اتمسفر نیتروژن انتقال داده شد و ۱۰۰ ml محلول n-هگزان بدون آب به آن افزوده شد و سپس ۴/۸ ml از گروه عاملی APTMS به آن اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای  $80^\circ \text{C}$  رفلکس گردید (Ghorbani *et al.*, 2013). در نهایت آن را فیلتر نموده و با ۴۰ ml n-هگزان شستشو داده شد. ماده جامد تولید شده  $\text{NH}_2\text{-MCM-48}$  است. به کار بردن این جاذب در حذف اکسی آنیون آرسنیک (V) مستلزم پروتون دار کردن گروه آمین و تبدیل آن به آمونیوم در محلول اسیدی ۰/۲ نرمال اسید کلردریک

قابل بازگشت است، جاذب مورد استفاده می‌تواند بازیابی شود. مواد نانوحفرة به‌عنوان زیر مجموعه‌ای از مواد نانوساختار، با دارا بودن حفراتی در مقیاس نانومتر و مساحت سطح درونی بسیار بالا ( $1500\text{--}1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ )، قابلیت بسیار زیادی در جذب و برهم‌کنش با اتم‌ها، مولکول‌ها، و یون‌ها داشته و از این لحاظ اهمیت زیادی از لحاظ تئوریک و کاربردی پیدا کرده‌اند (Hoffmann *et al.*, 2006). هدف از مطالعه حاضر در ابتدا سنتز نانو حفرة MCM-48 با کیفیت بالا به روش سل-ژل در دمای محیط است. سپس سطح این جاذب با استفاده از گروه آلی آمینوپروپیل‌تری‌متوکسی‌سیلان (APTMS) عامل‌دار شده و جهت فرآیند جذب هدفمند می‌گردد. ساختار جاذب تهیه شده با استفاده از آنالیزهای BET، XRD، TGA و FT-IR مورد آنالیز قرار می‌گیرد و در نهایت جاذب تهیه شده جهت جذب (V) As در سیستم ناپیوسته جذب به کار گرفته می‌شود. ضمناً در فرآیند جذب برای به‌دست آوردن شرایط بهینه متغیرهای مختلف شامل دوز جاذب، pH محلول، غلظت یون آرسنیک و دما مورد بررسی قرار خواهد گرفت. همچنین مدل‌های هم‌دمایی، سینتیک و ترمودینامیک جهت آنالیز جذب تعادلی و تشریح مکانیسم جذب بکار گرفته می‌شوند.

## ۲. مواد و روش‌ها

### ۱.۲. مواد شیمیایی مورد استفاده

هگزادسیل‌تری‌متیل‌آمونیم برماید (CTAB)، ۳-آمینوپروپیل‌تری‌متوکسی‌سیلان (APTMS)، n-هگزان، اسید کلردریک (۳۷٪) و هیدرواکسید سدیم (NaOH)، اتانول خالص که همه از شرکت آلدریچ<sup>۱</sup> خریداری گردید و بدون هیچ گونه تصفیه مورد استفاده قرار گرفت. همچنین، پودر آرسنات سدیم ( $\text{Na}_2\text{HASO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) با خلوص ۹۸٪ از

<sup>1</sup>- Aldrich

<sup>2</sup>- Merck

<sup>3</sup>- stock solution

بررسی قرار گرفت. نمونه تهیه شده با فیلتر سرنگی  $\mu\text{m}$  ۰/۴۵ فیلتر شد و مقدار یون آرسنیک با استفاده از دستگاه جذب اتمی و با روش کوره اندازه‌گیری گردید. هر آزمایش سه بار تکرار شد و مقدار میانگین گزارش شد. در هر آزمایش کارایی جاذب به دو طریق اندازه‌گیری شد که عبارتند از ظرفیت تعادلی جذب ( $q_e$ ) بر حسب  $\text{mg.g}^{-1}$  و درصد جذب ( $R\%$ ). این دو پارامتر از رابطه‌های (۱) و (۲) محاسبه شدند (Ghorbani et al., 2008).

$$R\% = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

$$q_e = \frac{V(C_i - C_e)}{S}$$

که در آن‌ها  $C_i$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی فلز ( $\text{mg.L}^{-1}$ )،  $V$  حجم محلول فلزی (L) و  $S$  مقدار جاذب (g) مورد استفاده است.

## ۲.۶. کاربرد مدل‌های هم‌دمایی، سینتیکی و

### ترمودینامیک در بررسی فرآیند جذب

برای بررسی کارایی جاذب در این مطالعه از مدل‌های هم‌دمایی لانگمیر و فروندلیچ استفاده شد. فرض مدل لانگمیر این است که جذب در سطح جاذب به صورت تک لایه است و سطح جاذب دارای مکان‌های با انرژی مساوی است که هر ملکول جذب شونده تنها به یک مکان اختصاص داده می‌شود. معادله لانگمیر در رابطه (۳) بیان شده است.

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (3)$$

که در آن  $q_e$  مقدار یون‌های فلزی جذب شده بر حسب  $\text{mg.g}^{-1}$ ،  $C_e$  غلظت تعادلی یون‌های فلزی در محلول بر اساس  $\text{mg.L}^{-1}$ ،  $q_{\max}$  مقدار حداکثر  $q_e$  در جذب تک لایه بر حسب  $\text{mg.g}^{-1}$  و  $b$  ثابت تعادل است که به باندهای انرژی باز می‌گردد و بر اساس  $\text{mg.L}^{-1}$  است. در مدل هم‌دمایی فروندلیچ فرض بر جذب چند لایه‌ای روی سطح جاذب است و با افزایش غلظت فلز ظرفیت جذب

است که این فرآیند در دمای محیط و به مدت ۶ ساعت انجام شد (Li et al., 2008). جاذب نهایی تا زمان استفاده در فرآیند جذب در داخل دسیکاتور نگه داشته شد.

## ۲.۴. بررسی ویژگی‌های ساختاری جاذب

برای تعیین خصوصیات جاذب از آنالیزهای متنوعی استفاده شد. سطح ویژه MCM-48 و  $\text{NH}_2\text{-MCM-48}$  با استفاده از آنالیز جذب و واجذب گاز نیتروژن و به روش BET<sup>۱</sup> اندازه‌گیری شد. همچنین جهت تعیین الگوی ساختاری ماده نانوحفره سنتز شده از روش پراش پرتو ایکس (XRD)<sup>۲</sup> استفاده شد. الگوهای XRD با استفاده از تشعشع  $\text{CuK}\alpha$  با طول موج  $1.54 \text{ \AA}$  و در ولتاژ ۳۵ kV و با شدت ۳۴/۲ mA به دست آمد که زاویه پراش در مقیاس  $2\theta$  از  $1^\circ$  تا  $10^\circ$  اسکن گردید. جهت بررسی مورفولوژی ذرات نانو حفره از میکروسکوپ روبش الکترونی (SEM)<sup>۳</sup> استفاده گردید. همچنین جهت تعیین نوع ترکیبات شیمیایی در MCM-48 و  $\text{NH}_2\text{-MCM-48}$  از آنالیز طیف سنجی عبوری مادون قرمز فوریر FT-IR<sup>۴</sup> استفاده شد و تغییرات وزنی نمونه با استفاده از آنالیز وزن سنجی حرارتی TGA<sup>۵</sup> انجام گرفت.

## ۲.۵. فرآیند جذب در سیستم ناپیوسته

در مطالعه حاضر حذف آرسنیک از آب به وسیله ماده  $\text{NH}_2\text{-MCM-48}$  در سیستم ناپیوسته انجام شد. آزمایش‌ها در ارلن ۵۰۰ ml با حجم محلول ۱۰۰ ml انجام شد. در این مطالعه اثر متغیرهای مختلف شامل زمان واکنش (۰، ۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه)، غلظت آرسنیک (۰/۱، ۰/۵، ۱، ۲۵، ۵۰،  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ )، دوز جاذب (۰/۱، ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲،  $3 \text{ g.L}^{-1}$ ) و pH محلول (۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸) بر میزان جذب آرسنیک مورد

<sup>۱</sup>-Brunauer, Emmet and Teller

<sup>۲</sup>- X-Ray Diffraction

<sup>۳</sup>- Scanning Electron Microscopy

<sup>۴</sup>- Frustrated total internal reflection

<sup>۵</sup>- Thermal Gravimetric Analysis

که در آن  $K_2$  ثابت تعادل سرعت واکنش معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم می‌باشد که بر حسب  $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$  است. مقادیر  $q_e$  و  $K_2$  با روش تطبیق- نموداری وان هوف<sup>۲</sup> با رسم  $t/q_t$  ( $min \cdot g \cdot mg^{-1}$ ) در مقابل  $t$  ( $min$ ) به ترتیب برابر با شیب و عرض از مبدا می‌باشند. پارامترهای ترمودینامیکی می‌تواند با استفاده از ضریب توزیع ( $K$ ) که وابسته به دما است تعیین شود. تغییر در انرژی آزاد ( $\Delta G$ ) آنتالپی ( $\Delta H$ ) و اینتروپی ( $\Delta S$ ) مرتبط با فرآیند جذب با استفاده از معادله زیر محاسبه شد.

$$\ln K = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (7)$$

که در آن  $R$  ثابت جهانی گازها است که برابر است با  $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  و  $T$  دما بر حسب کلونین ( $^{\circ}\text{K}$ ) است. بر اساس رابطه (7) پارامترهای  $\Delta S^0$  و  $\Delta H^0$  با روش تطبیق- نموداری وان هوف با رسم  $\ln K$  در مقابل  $1/T$  به ترتیب برابر با شیب<sup>۳</sup> و عرض از مبدا<sup>۴</sup> است. آنتالپی نشان دهنده تغییرات انرژی در طی فرآیند جذب است که بر اساس آن می‌توان گرمازا بودن ( $\Delta H < 0$ ) یا گرماگیر بودن ( $\Delta H > 0$ ) فرآیند را مشخص نمود. همچنین می‌توان گفت که آنتالپی مربوط به افزایش نظم و یا بی‌نظمی در فرآیند جذب است. ضریب توزیع  $k$  از طریق غلظت اولیه یون‌های فلزی و غلظت تعادلی آن‌ها با استفاده از رابطه (8) محاسبه شد (Wang et al., 2005).

$$K = \frac{C_1 - C_2}{C_2} \cdot \frac{V}{m} \quad (8)$$

که در آن  $V$  حجم محلول بر اساس  $ml$  و  $m$  وزن جذب بر اساس  $g$  است. همچنین، انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G^0$ ) برای فرآیند جذب از طریق رابطه شناخته شده (9) محاسبه می‌شود.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (9)$$

نیز افزایش می‌یابد. با جذب یون فلزی روی یک مکان جذب، اثرات متقابل بین جاذب و یون فلزی نیروی محرکه‌ای برای جذب یون فلزی دیگر روی این سایت خواهد بود. این جذب بیشتر روی جاذب‌هایی با سطوح غیرهمگن اتفاق می‌افتد و به صورت رابطه (4) نوشته می‌شود (Ghorbani et al., 2008).

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (4)$$

که در آن  $q_e$  مقدار یون‌های فلزی جذب شده بر حسب  $mg \cdot g^{-1}$   $C_e$  غلظت تعادلی یون‌های فلزی در محلول بر اساس  $mg \cdot L^{-1}$  و  $k_f$  و  $n$  ثابت‌های فرندلیچ هستند که متأثر از ترکیبی از تمام عوامل مؤثر بر جذب از قبیل ظرفیت و شدت جذب است. ثابت‌های ایزوترم لانگمیر و فرندلیچ و ضرایب تبیین آن‌ها از طریق رسم منحنی غیر خطی  $q_e$  در مقابل  $C_e$  محاسبه می‌گردد. برای درک بهتر سرعت جذب فلز بر روی جاذب، مدل سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای توصیف داده‌های حاصل استفاده شد. معادله سینتیک شبه مرتبه اول<sup>۱</sup> برای بیان سرعت جذب یون محلول از محیط آبی به صورت رابطه (5) پیشنهاد شده است (Ghorbani et al., 2013).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (5)$$

که در آن  $q_e$  و  $q_t$  مقدار فلز جذب شده به ترتیب در زمان تعادل و زمان  $t$  بر حسب  $mg \cdot g^{-1}$  است و  $k_1$  ثابت تعادل سرعت واکنش مدل سینتیکی شبه مرتبه اول بر حسب  $min^{-1}$  است. خط راست  $\ln(q_e - q_t)$  در مقابل  $t$  کارایی مدل سینتیکی شبه مرتبه اول را نشان می‌دهد و در آن  $-K_1$  و  $\ln q_e$  به ترتیب برابر با شیب و عرض از مبدا نمودار است.

بر اساس جذب تعادلی، مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم با رابطه (6) بیان می‌شود (Ghorbani et al., 2008).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

<sup>1</sup> - Pseudo-first-order kinetic model

<sup>2</sup> - Van'Hoff curve- fitting program

<sup>3</sup> - slope

<sup>4</sup> - intercept

## ۳. نتایج

## ۳.۱. تعیین ویژگی‌های ساختاری جاذب

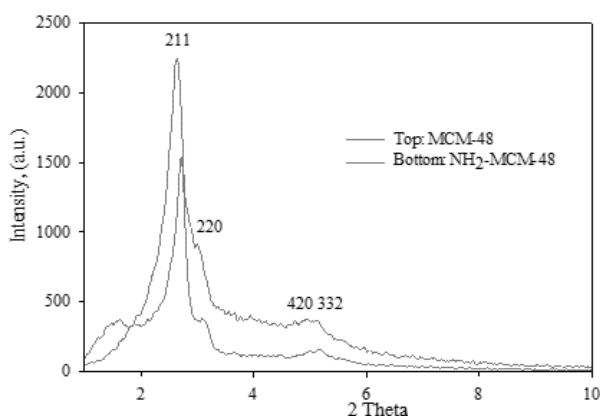
## نانوحفره سنتز شده

نمودار XRD ماده نانوحفره MCM-48 سنتز شده (شکل ۱) نشان می‌دهد که الگوی به‌دست آمده چهار پیک انعکاسی عمده را نشان می‌دهد که متعلق به صفحات (۲۱۱)، (۲۲۰)، (۴۲۰) و (۳۳۲) است. این الگو بیانگر تشکیل ساختار مکعبی Ia3d است که کاملاً منطبق بر الگوی ماده MCM-48 است. همچنین پارامتر سلول واحد ( $a_0$ ) که نشان دهنده فاصله مرکز یک حفره تا

مرکز حفره مجاور است با استفاده از صفحه  $d_{211}$  به وسیله رابطه (۱۰) محاسبه گردید.

$$a_0 = d_{211}(6)^{1/2} \quad (10)$$

که بر این اساس  $a_0$  برابر با ۸/۲۱ nm است. همچنین کاهش شدت پیک‌ها در نمودار XRD مربوط به  $\text{NH}_2\text{-MCM-48}$  می‌تواند بیانگر اشغال بخشی از فضای منافذ ماده نانو حفره توسط گروه آمینی باشد، که نشان‌دهنده موفقیت آمیز بودن فرآیند عامل‌دار کردن است.



شکل ۱. الگوی پراش اشعه ایکس - زاویه پایین ماده میان حفره MCM-48 و  $\text{NH}_2\text{-MCM-48}$

پیک، از شاخص‌های اصلی شناسایی در مواد نانو حفره سیلیکاتی هستند که بیانگر سنتز موفقیت آمیز MCM-48 است. ارتعاشات جذبی مربوط به پیوند H-O-H در آب در محدوده  $1650 \text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود (An et al., 2010). طیف ماده نانو حفره، یک باند پهن جذبی در محدوده  $2935\text{-}3753 \text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد که مربوط به ملکول‌های جذب شده آب است (Kalapathy et al., 2000; An et al., 2010). همچنین دو پیک جذبی در نواحی  $2850 \text{ cm}^{-1}$  و  $2955 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن C-H در زنجیره پروپیل است و

طیف FT-IR مربوط به ماده نانو حفره سنتز شده MCM-48 و ماده عامل‌دار شده  $\text{NH}_2\text{-MCM-48}$  با گروه عاملی APTMS در شکل (۲) نشان داده شده است. این نمودار سیگنال‌های ارتعاشی در محدوده  $1080$ ،  $805$  و  $456 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن<sup>۱</sup>، کششی متقارن<sup>۲</sup> و خمشی<sup>۳</sup> گروه سیلوکسان Si-O-Si در شبکه بهم فشردده سیلیکاتی است (Zhao et al., 2007; Shahbazi et al., 2011). این سه

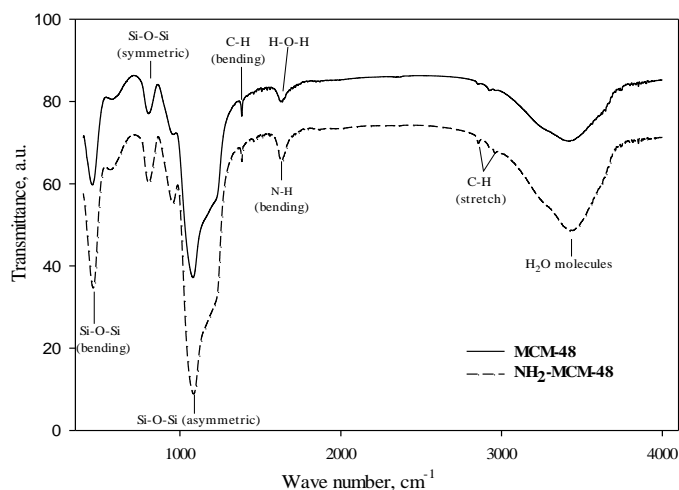
<sup>۱</sup>- asymmetric stretching

<sup>۲</sup>- symmetric stretching

<sup>۳</sup>- bending

مربوط به پیوند H-O-H است. همچنین ارتعاشات کششی ماده N-H در محدوده  $3300-3500\text{ cm}^{-1}$  در طیف مربوط به ماده جاذب  $\text{NH}_2\text{-MCM-48}$  وجود دارد که توسط باند جذبی ملکول‌های آب پوشانده شده است (Heidari et al., 2009).

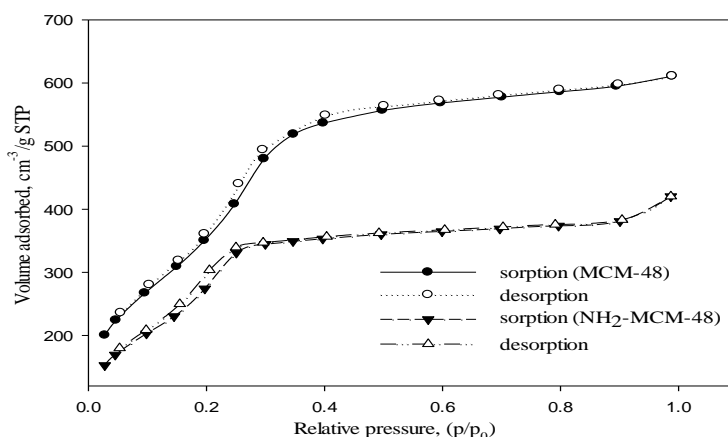
پیک موجود در  $1380\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات خمشی C-H هستند (Zhao et al., 2007). ارتعاشات خمشی ماده N-H بایستی در محدوده  $1630\text{ cm}^{-1}$  در طیف مربوط به ماده جاذب  $\text{NH}_2\text{-MCM-48}$  مشاهده شود در حالی که این پیک دارای همپوشانی با ارتعاشات جذبی



شکل ۲. طیف بینی FTIR ماده نانو حفره MCM-48 و  $\text{NH}_2\text{-MCM-48}$

نوع IV بر اساس طبقه‌بندی IUPAC است که مربوط به مواد متخلخل میان حفره است (Zhao et al., 2007).

آنالیز جذب و واجذب گاز نیتروژن بر روی ماده نانو حفره سنتز شده انجام شد. همان گونه که در تصویر (۳) نشان داده شده است این ایزوترم منطبق بر ایزوترم



شکل ۳. ایزوترم جذب- واجذب گاز نیتروژن ماده میان حفره MCM-48 و  $\text{NH}_2\text{-MCM-48}$

می‌دهد که تحت شرایط فرآیند عامل‌دار شدن، ساختار و نظم ماده میان حفره سنتز شده پایدار است. ملاحظه می‌شود که پس از فرآیند عامل‌دار شدن از میزان سطح، قطر حفرات و حجم حفرات کاسته می‌شود که بیانگر قرارگیری گروه‌های عاملی در درون حفرات میان‌حفره است که توسط مطالعات پیشین مورد تأیید قرار گرفته است (Ghorbani *et al.*, 2013).

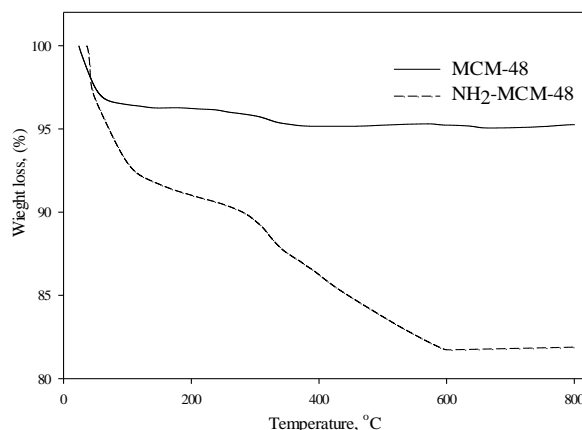
بررسی سطح، تخلخل و اندازه حفرات با استفاده از آنالیز BET با روش جذب و واجذب گاز نیتروژن انجام گردید. همان طور که در جدول (۱) مشاهده می‌شود نمونه MCM-48 قبل از عامل‌دار شدن دارای مساحت سطح بسیار بالای  $1326 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  است. به علاوه، حجم کل حفرات در این مورد  $1/11 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  و بر اساس روش BJH میانگین قطر حفرات  $2/44 \text{ nm}$  است. نمودار ایزوترم جذب و واجذب گاز نیتروژن ماده  $\text{NH}_2\text{-MCM-48}$  نشان

جدول ۱. ویژگی‌های ساختاری  $\text{NH}_2\text{-MCM-48}$  در مقایسه با MCM-48 در آنالیز BET

ماده میان‌حفره	میزان سطح ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	قطر حفرات به روش BJH (nm)	حجم حفرات ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
MCM-48	۱۳۲۶	۲/۴۴	۱/۱۱
$\text{NH}_2\text{-MCM-48}$	۱۰۳۷	۲/۱۸	۰/۷۵

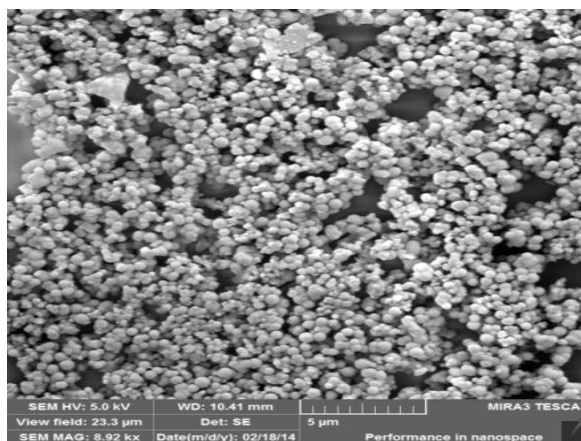
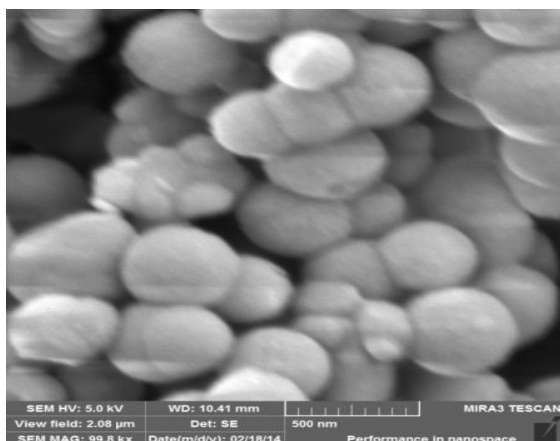
توجه به نمودار وزن سنجی حرارتی، میزان آمین قرار گرفته روی سطح MCM-48 در فرآیند عامل‌دار کردن، حدود  $0/103 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$  ( $0/57 \text{ mmol}$ ) محاسبه می‌گردد. بررسی شکل ظاهری ذرات سنتز شده MCM-48 با استفاده از آنالیز SEM انجام شد که نتایج آن در شکل (۵) نشان داده شده است. بررسی نتایج نشان می‌دهد که ذرات سنتز شده نانو حفره کاملاً کروی بوده و دارای ابعاد بین  $400\text{-}500 \text{ nm}$  هستند. کروی بودن و یکسان بودن توزیع اندازه ذرات می‌تواند به افزایش نرخ انتقال جرم در فرآیند جذب کمک کند.

آنالیز TGA در محدوده دمایی  $25$  تا  $800^\circ \text{C}$  برای نمونه‌های سنتز شده صورت گرفت که نتیجه آن در شکل (۴) نشان داده شده است. در نتایج بدست آمده منحنی تغییرات وزن نمونه به عنوان تابعی از تغییرات درجه حرارت ثبت گردید که از روی نتایج آن میزان مواد قابل احتراق یا قابل تبخیر از جمله آب و ترکیبات آلی نمونه تخمین زده شد. در چهار مرحله کاهش وزن نمونه  $\text{NH}_2\text{-MCM-48}$ ، مرحله دوم و سوم یعنی از دمای  $120^\circ \text{C}$  تا  $590^\circ \text{C}$  مربوط به احتراق گروه آلی است و  $10/34\%$  کاهش وزن دیده می‌شود. به عبارت دیگر می‌توان گفت با



شکل ۴. نمودار وزن سنجی حرارتی ماده  $\text{NH}_2\text{-MCM-48}$  در مقایسه با میان حفره MCM-48





(ب)

(الف)

شکل ۵. تصاویر SEM ماده میان حفره MCM-48 با بزرگنمایی: (الف) ۸۹۲۰ برابر و (ب) ۹۹۸۰۰ برابر.

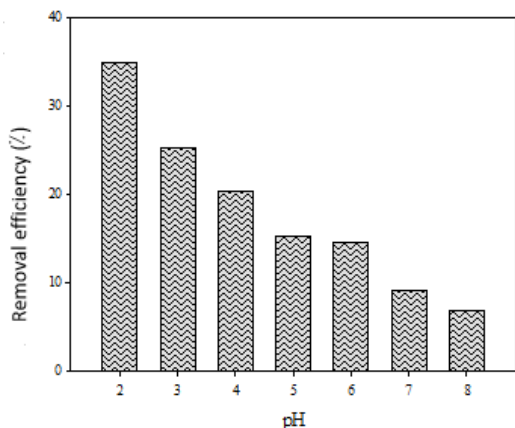
$32/36 \text{ mg.g}^{-1}$  و به تدریج با افزایش pH راندمان حذف کاهش یافته و به مقدار  $6/74\%$  در pH ۸ نزول یافته است (با ظرفیت تعادلی جذب  $7/15 \text{ mg.g}^{-1}$ ). حذف آرسنیک در pH پایین یا اسیدی را می‌توان در ابتدا به افزایش تعداد یون‌های هیدروژن در سطح جاذب نسبت داد و همچنین در دامنه pH  $2/9$  تا  $6/8$ ، آرسنات غالباً به صورت گونه  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  است که تمایل بیشتری به جذب بر روی گروه آمونیوم دارد. مطالعات پیشین تأییدکننده نتایج بدست آمده است (Wu et al., 2014; Martinson & Reddy., 2009).

### ۳،۲. فرآیند جذب در سیستم ناپیوسته

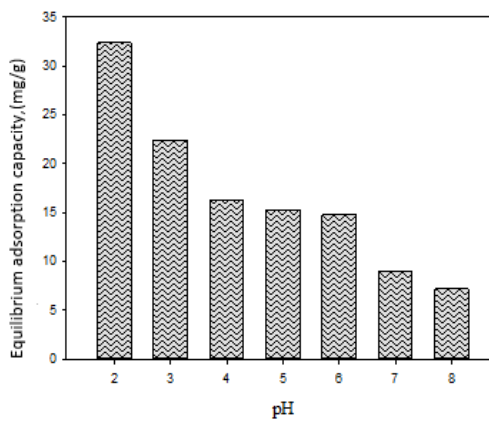
#### ۱،۲،۳. بررسی اثر pH بر فرآیند جذب

#### آرسنیک

به منظور آگاهی از مکانیسم جذب توسط جاذب  $\text{NH}_2\text{-MCM-48}$ ، فرآیند جذب در محدوده pH اسیدی، خنثی و قلیایی ارزیابی شد. شکل (۶) تأثیر pH اولیه محلول را بر روند جذب آرسنیک توسط  $\text{NH}_2\text{-MCM-48}$  نشان می‌دهد. همان گونه که ملاحظه می‌شود، حداکثر کارایی حذف آرسنیک توسط این جاذب در pH حدود ۲ و به میزان  $35\%$  رخ داده است (با ظرفیت تعادلی جذب



(ب)



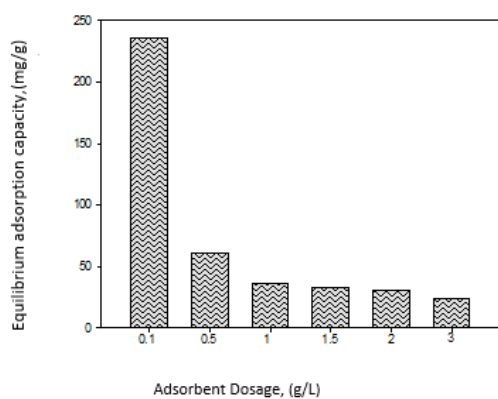
(الف)

شکل ۶. اثر تغییر pH بر: (الف) درصد جذب (%R) (ب) ظرفیت تعادلی جذب ( $q_e$ ) در غلظت  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  و در دوز جاذب  $1 \text{ g.L}^{-1}$

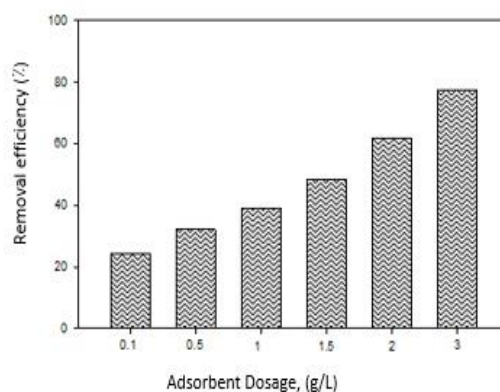
می‌شود که با افزایش دوز جاذب ظرفیت تعادلی جذب ( $q_e$ ) یک روند کاهشی را نشان می‌دهد. این روند کاهشی به دلیل تعداد زیاد سایت‌های غیر اشباع جاذب در حجم بالای دوز جاذب است. در واقع با افزایش مقدار جاذب تعداد زیادی از سایت‌های جذبی که می‌تواند در عمل جذب شرکت نماید به دلیل محدود بودن تعداد یون‌های آرسنیک به صورت آزاد باقی خواهد ماند (Bulut & Aydin., 2006; Wan Ngah & Makm., 2008).

### ۲.۲.۳. بررسی تأثیر دوز جاذب بر میزان حذف آرسنیک

شکل (۷) عملکرد مقادیر مختلف دوز جاذب  $NH_2-MCM-48$  را در حذف آرسنیک (V) با غلظت اولیه  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  و در  $\text{pH} 2$  در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه نشان می‌دهد. طبق نتایج بدست آمده با افزایش دوز جاذب درصد جذب ( $R\%$ ) افزایش یافته است که دلیل آن افزایش تعداد سایت‌های فعال جاذب است که می‌تواند در اختیار یون‌های آرسنیک قرار گیرند. با این حال مشاهده



(ب)

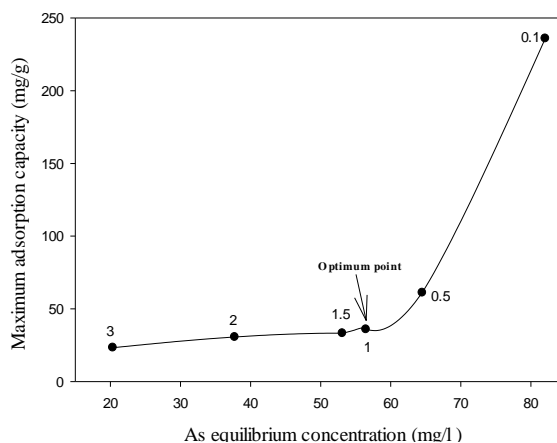


(الف)

شکل ۷. اثر دوز جاذب بر: الف) درصد جذب ( $R\%$ ) ب) ظرفیت تعادلی جذب (q) در غلظت  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  و با  $\text{pH} 2$

عطف منحنی  $1 \text{ g.L}^{-1}$  است که در ادامه جهت بهینه کردن سایر متغیرها از این دوز استفاده شد.

با رسم مقادیر غلظت تعادلی یون آرسنیک ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) در مقابل حداکثر ظرفیت جذب ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) می‌توان دوز بهینه جاذب در فرآیند جذب را تعیین کرد. همان گونه که در شکل ۸ دیده می‌شود نزدیک‌ترین دوز به نقطه



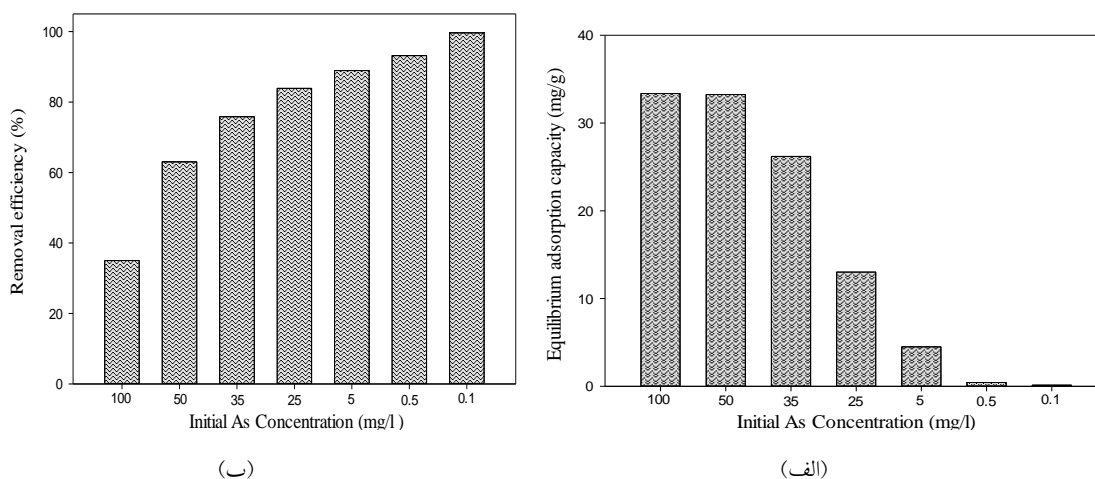
شکل ۸. تعیین دوز جاذب بهینه در غلظت  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  آرسنیک و با  $\text{pH} 2$

فعال آمونیوم سطح جاذب بیشتر می‌شود و در نتیجه مکان‌های فعال جاذب اشباع می‌گردد (Ghorbani & Younesi., 2008). به عبارت دیگر ظرفیت جذب تعادلی با زیاد شدن غلظت یون‌های فلزی در محلول افزایش می‌یابد. علاوه بر آن افزایش غلظت یون‌های فلزی، باعث افزایش تعداد برخوردهای بین یون‌های فلزی و جاذب می‌گردد که این پدیده به نوبه خود فرآیند جذب را تسریع می‌کند (Kumar *et al.*, 2008).

### ۳,۲,۳. بررسی اثر غلظت یون آرسنیک بر

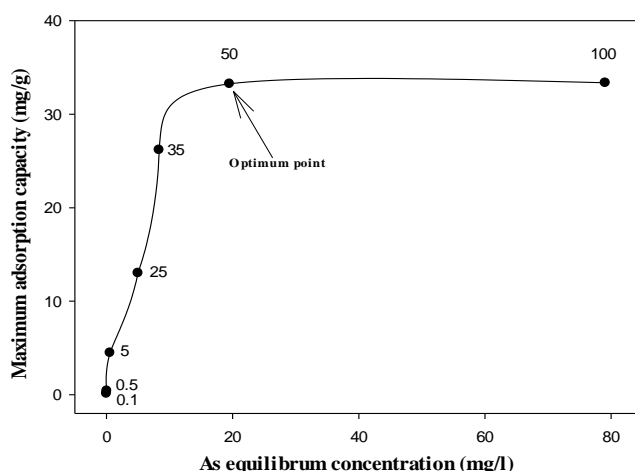
#### میزان جذب

در شکل (۹) مشاهده می‌شود که عملکرد جاذب در  $\text{NH}_2\text{-MCM-48}$  حذف غلظت‌های پایین آرسنیک بالا است. اگر چه با افزایش غلظت اولیه یون‌های فلزی درصد جذب این یون‌ها کاهش می‌یابد، اما ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت اولیه یون‌های فلزی، تعداد یون‌های در حال رقابت برای واکنش با گروه‌های



شکل ۹. اثر تغییر غلظت اولیه یون آرسنیک بر: الف) درصد جذب (%R) ب) ظرفیت تعادلی جذب (q) در دوز جاذب  $1 \text{ g.L}^{-1}$  و با  $\text{pH} 2$

غلظت بهینه یون آرسنیک در فرآیند جذب بر اساس شکل (۱۰) برابر با  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  است.



شکل ۱۰. تعیین غلظت بهینه یون آرسنیک با دوز جاذب  $1 \text{ g.L}^{-1}$  و در  $\text{pH} 2$

### ۴,۲,۳. سینتیک جذب

مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول و سینتیک شبه مرتبه دوم بر داده‌های تجربی حاصل از فرآیند جذب در غلظت‌های مختلف آرسنیک برازش شدند. مقادیر ثابت سرعت جذب ( $K_1$ ) و ( $q_e$ ) محاسبه شده توسط معادله سینتیک شبه مرتبه اول به همراه ( $q_e$ ) تجربی برای

غلظت‌های مختلف آرسنیک در جدول (۲) نمایش داده شده است. با توجه به ضریب تبیین ( $R^2$ ) مدل‌ها در غلظت‌های مختلف آرسنیک مدل سینتیک شبه مرتبه دوم نسبت به مدل سینتیک شبه مرتبه اول برازش بهتری با داده‌های تجربی دارد.

جدول ۲. پارامترهای محاسبه شده برازش مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول و دوم بر داده‌های جذبی یون آرسنیک

مدل سینتیک شبه مرتبه دوم			مدل سینتیک شبه مرتبه اول				
$R^2$	$K_2$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_{e2}$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$R^2$	$-K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_{e1}$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$q_{ea}$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$C_i$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
۰/۹۷	۱۱/۰۴	۰/۱۲	۰/۴۴	-۰/۰۹	۰/۰۳	۰/۱۲	۰/۱
۰/۹۸	۱/۱۷	۰/۴۰	۰/۱۷	۰/۰۳	۰/۰۳	۰/۴۲	۰/۵
۰/۹۵	۰/۷۳	۴/۸۱	۰/۷۴	۰/۰۵	۳/۲۹	۴/۴۹	۵
۰/۹۷	-۰/۲۵	۱۲/۹۹	۰/۲۶	۰/۰۲	۲/۸۵	۱۳/۰۱	۲۵
۰/۹۶	۰/۲۷	۲۸/۵۷	۰/۹۹	۰/۰۵	۲۳/۳۳	۲۶/۱۹	۳۵
۰/۹۵	۰/۱۰	۳۵/۷۱	۰/۹۹	۰/۱۱	۳۴/۸۰	۳۳/۲۶	۵۰
۰/۸۱	۰/۲۱	۲۷/۰۳	۰/۱۷	۰/۰۲	۱۰/۹۱	۳۲/۳۶	۱۰۰

$C_i$ : غلظت اولیه یون آرسنیک ( $V$ )؛  $q_{ea}$ : مقدار تجربی؛  $q_{e1}$  و  $q_{e2}$ : مقادیر محاسبه شده؛  $K_1$  و  $K_2$ : نرخ‌های ثابت

### ۵,۲,۳. ایزوترم جذب

نتایج برازش مدل‌های لانگمیر و فروندلیچ بر داده‌های تجربی در جدول (۳) نشان داده شده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود هر دو مدل برازش مناسبی با داده‌های تجربی حاصل شده دارند. اما با توجه به اینکه مقدار ضریب تبیین در مدل لانگمیر (۰/۹۵) بالاتر است، می‌توان نتیجه گرفت که جذب آرسنیک توسط جاذب MCM-48 بیشتر از مدل ایزوترمی لانگمیر تبعیت

می‌کند. مطابق با داده‌های ارائه شده در جدول مقدار ثابت  $b$  در ایزوترم لانگمیر برای جذب آرسنیک ۰/۱۹ به دست آمده است که نشان دهنده انرژی پیوند MCM-48 با آرسنیک است. به علاوه، مقدار حداکثر ظرفیت جذب تعادلی ( $q_m$ ) بدست آمده است برابر با  $37/31 \text{ mg.g}^{-1}$  که بیانگر این مسئله است که جاذب مورد استفاده از کارایی بالایی برخوردار است.

جدول ۳. پارامترهای محاسبه شده برازش مدل لانگمیر و فروندلیچ بر نتایج جذب آرسنیک.

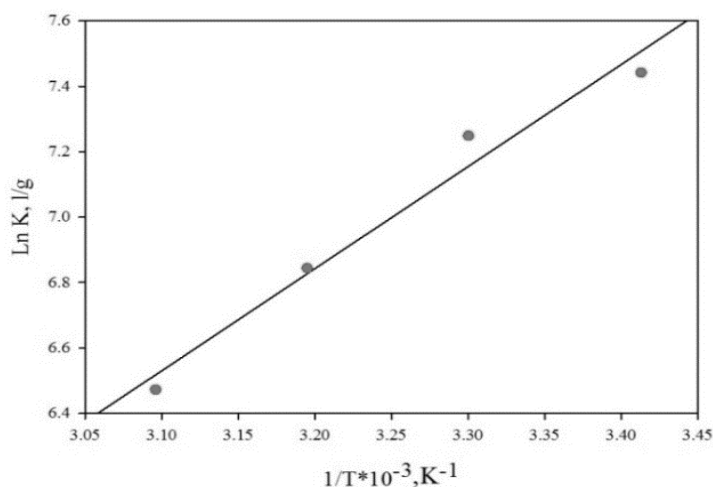
مدل فروندلیچ			مدل لانگمیر			تجربی
$R^2$	$K_f$	$n$	$R^2$	$q_{max}$	$b$	$q_e$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
۰/۸۵۸	۱۰/۹۸	۳/۵۶	۰/۹۵۴	۳۷/۳۱	۰/۱۹	۳۳/۲۶

پارامترهای ترمودینامیک شامل انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G^0$ )، آنتروپی ( $\Delta S^0$ ) و آنتالپی ( $\Delta H^0$ ) با استفاده از مدل وان هوف و با رسم منحنی لگاریتم طبیعی ضریب توزیع  $k$  در مقابل  $1/T \times 10^{-3}$  (شکل ۱۱) و با استفاده از معادلات (۷ تا ۹) محاسبه شدند و نتایج مربوط به آن در جدول (۴) ارائه شده است.

### ۳،۲،۶. تأثیر دما بر میزان جذب و مطالعات

#### ترمودینامیکی

راندمان جذب آرسنیک در چهار دمای ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰°C با استفاده از جذب مورد مطالعه بررسی شد و اثر درجه حرارت بر فرآیند جذب با تغییرات دما با استفاده از معادلات ترمودینامیک مورد ارزیابی قرار گرفت.



شکل ۱۱. نمودار وان هوف برای جذب یون‌های آرسنیک در دماهای مختلف

آرسنیک است. همچنین مقادیر مثبت  $\Delta S^0$  نشان دهنده افزایش بی‌نظمی سیستم در مواجهه جذب با محلول یون آرسنیک در طول فرآیند جذب و همچنین برگشت ناپذیر بودن فرآیند جذب است (Ghorbani *et al.*, 2013).

مقادیر منفی  $\Delta G$  تأیید کننده ماهیت خود به خودی بودن فرآیند جذب آرسنیک است. به علاوه، افزایش مقدار منفی  $\Delta G^0$  با افزایش دما نشان می‌دهد که با افزایش دما میزان خودبخودی بودن واکنش افزایش می‌یابد. مثبت بودن مقدار  $\Delta H$  بیانگر ماهیت گرماگیر بودن جذب

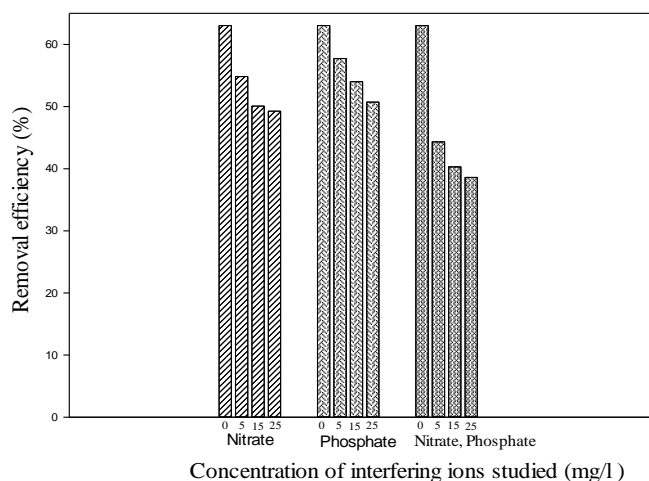
جدول ۴. پارامترهای ترمودینامیکی جذب آرسنیک در دماهای مختلف

$R^2$	$-\Delta G^0, kJ/mol$				$\Delta S^0 (J/mol \cdot K)$	$\Delta H^0 (J/mol)$
	۲۹۳°K	۳۰۳°K	۳۱۳°K	۳۲۳°K		
۰/۹۷۳	۷/۵۷	۷/۸۶	۸/۱۲	۸/۳۸	۲۵/۹۴	۲۶/۱۰

## ۷،۲،۳. بررسی اثر یون‌های مزاحم بر فرآیند جذب

حضور برخی از آنیون‌ها در آب می‌تواند از طریق رقابت مانع از جذب آنیون‌های آرسنیک به مکان‌های فعال جذب در سطح جاذب گردد. شکل (۱۲) عملکرد جاذب  $\text{NH}_2\text{-MCM-48}$  را در حذف آرسنیک در حضور غلظت‌های متفاوتی از آنیون‌های فسفات و نیترات را نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که کارایی حذف آرسنیک (V) در حضور غلظت‌های مختلف از آنیون‌های فسفات و نیترات کاهش می‌یابد. در حضور یون نیترات با غلظت‌های ۵، ۱۵ و  $25 \text{ mg.L}^{-1}$  درصد حذف آرسنیک از حدود  $63/04$  درصد به ترتیب به  $54/83$ ،  $50/08$  و

$49/26$  درصد کاهش یافته است. از طرف دیگر با حضور یون فسفات با غلظت‌های مذکور درصد حذف آرسنیک به ترتیب به  $57/72$ ،  $54/00$  و  $50/73$  درصد کاهش یافته است. لذا اثر یون نیترات بر کاهش راندمان جذب آرسنیک بیشتر از فسفات است. همچنین با حضور همزمان همان غلظت‌ها از یون‌های فسفات و نیترات مقدار کاهش درصد جذب شدیدتر بوده است و به ترتیب به  $44/32$ ،  $40/29$  و  $38/60$  درصد کاهش یافته است. نتایج بدست آمده در مطالعات پیشین تأیید کننده نتایج بدست آمده در این مطالعه است (Meng *et al.*, 2002; Zeng., 2004).

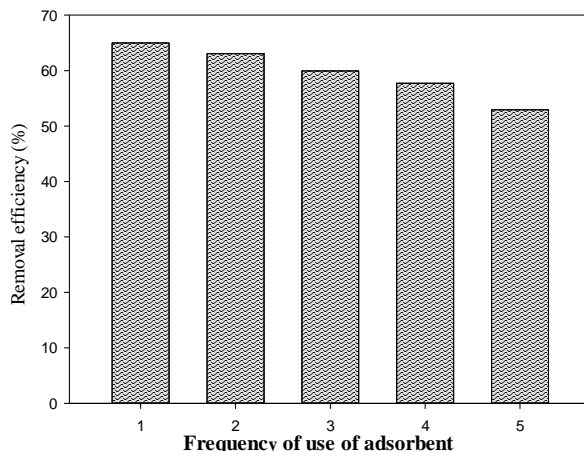


شکل ۱۲. اثر یون‌های مزاحم در فرآیند جذب با دوز جاذب  $1 \text{ g.L}^{-1}$ ، غلظت  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  آرسنیک و با  $\text{pH } 2$

## ۸،۲،۳. بازیابی جاذب

جهت بررسی امکان بازیابی جاذب پس از فرآیند جذب، آرسنیک جذب شده به  $\text{NH}_2\text{-MCM-48}$  واجذب شد. واجذب آرسنیک با استفاده از اسید هیدروکلریک  $0/3$  مولار انجام شد. پس از هر فرآیند جذب، جاذب بازیابی شده و مجدداً مورد استفاده قرار گرفت که این فرآیند تا پنج بار متوالی تکرار شد. شکل (۱۳) قابلیت

بازیابی جاذب در فرآیند جذب را نشان می‌دهد. همان گونه که مشاهده می‌شود درصد جذب آرسنیک پس از پنج بار بازیابی متوالی از  $64/99$  درصد به ترتیب به  $63/05$ ،  $59/93$ ،  $57/72$  و  $52/94$  درصد کاهش یافته است. این مقدار کاهش ظرفیت چندان محسوس نیست و لذا استفاده مجدد از این جاذب امکان پذیر است.



شکل ۱۳. قابلیت بازیابی جاذب در فرآیند جذب با دوز جاذب  $1 \text{ g.L}^{-1}$ ، غلظت  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  آرسنیک و با  $\text{pH}$  ۲

ارزیابی عملکرد جاذب نانو حفرة سیلیکاتی MCM-48 در حذف آرسنیک از آب چاه روستای مالوجه شهرستان قروه نمونه برداری شد که به طور طبیعی آلوده به آرسنیک است. مشخصات فیزیکوشیمیایی این نمونه آب در جدول (۵) ارائه شده است.

### ۳.۳. کاربرد جاذب در حذف آرسنیک از

#### نمونه‌های واقعی

جذب در سیستم ناپیوسته اساس طراحی‌های مربوط به سیستم پیوسته خواهد بود. لذا برای اجرایی کردن استفاده از یک جاذب دارای اهمیت فراوانی است. برای

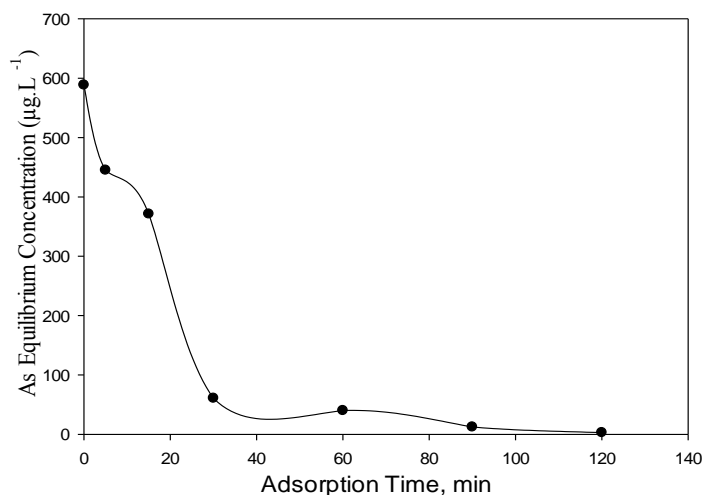
جدول ۵. ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی آب زیرزمینی منطقه آلوده به آرسنیک در روستای مالوجه (قروه)

مقدار	پارامتر مورد بررسی	ردیف
۷/۶۸	pH	۱
۴۶/۸۶	کلراید (Cl) بر حسب $(\text{mg.L}^{-1})$	۲
۰/۳۱۵	فسفات $(\text{PO}_4^{3-})$ بر حسب $(\text{mg.L}^{-1})$	۳
۳/۲۰	نیتрат $(\text{NO}_3^-)$ بر حسب $(\text{mg.L}^{-1})$	۴
۲۷۰	سختی بر حسب $(\text{mg.L}^{-1}.\text{CaCO}_3^{2-})$	۵
۵۳۵/۹۱	آرسنیک (As) بر حسب $(\mu\text{g.L}^{-1})$ با pH طبیعی	۶
۵۸۸/۴۹	آرسنیک (As) بر حسب $(\mu\text{g.L}^{-1})$ با pH بهینه	۷
n.d*	سرب (Pb) بر حسب $(\mu\text{g.L}^{-1})$	۸
n.d	کروم (Cr) بر حسب $(\mu\text{g.L}^{-1})$	۹
۱/۴۶	کادمیوم (Cd) بر حسب $(\mu\text{g.L}^{-1})$	۱۰
۰/۱۷	مس (Cu) بر حسب $(\text{mg.L}^{-1})$	۱۱
۲/۳۷	آهن (Fe) بر حسب $(\text{mg.L}^{-1})$	۱۲
۰/۴۹	منگنز (Mn) بر حسب $(\text{mg.L}^{-1})$	۱۳

\* n.d: غیر قابل تشخیص توسط دستگاه

(شکل ۱۴) حاکی از آن است که جاذب تهیه شده با وجود یون‌های دیگر در محیط واکنش می‌تواند به طور اختصاصی عمل کرده و آرسنیک را در مدت زمان ۲ ساعت کاملاً حذف نماید.

تحت شرایط بهینه بدست آمده در مطالعات آزمایشگاهی (دوز جاذب  $1 \text{ g.L}^{-1}$ ، دمای  $20^\circ \text{C}$  و با pH ۲) فرآیند جذب بر روی این نمونه آب که دارای غلظت  $588 \mu\text{g.L}^{-1}$  آرسنیک بود انجام شد. نتایج بدست آمده



شکل ۱۴. فرآیند جذب آرسنیک توسط  $\text{NH}_2\text{-MCM-48}$

در نمونه آب زیرزمینی منطقه آلوده به آرسنیک با دوز جاذب  $1 \text{ g.L}^{-1}$ ، دمای  $20^\circ \text{C}$  و با pH ۲

واکنش و در نتیجه کارایی جاذب افزایش می‌یابد. مطالعات سینتیک جذب نشان می‌دهد که مدل سینتیک شبه مرتبه دوم نسبت به مدل سینتیک شبه مرتبه اول برآزش بهتری با داده‌های تجربی دارد. همچنین نتایج مطالعات هم دمایی جذب نشان می‌دهد که جذب آرسنیک بیشتر از مدل ایزوترمی لانگمیر تبعیت می‌کند. بررسی اثر یون‌های مزاحم نترات و فسفات نشان داد که سبب کاهش درصد جذب می‌شود. همچنین، نتایج نشان داد که جاذب استفاده شده قابل بازیابی است و درصد جذب آرسنیک پس از پنج بار بازیابی متوالی از  $64/99$  به  $52/94$  درصد رسیده است. لذا می‌توان جاذب  $\text{NH}_2\text{-MCM-48}$  را یک جاذب مناسب و کارا جهت حذف آرسنیک (V) از محلول‌های آب معرفی کرد.

#### ۴. بحث و نتیجه گیری

آنالیزهای ساختاری انجام شده مانند XRD و SEM بیانگر سنتز موفقیت آمیز  $\text{MCM-48}$  به روش سل-ژل است. همچنین نتایج حاصل از آنالیزهای جذب و واجذب گاز نیتروژن و FT-IR نشان می‌دهد که  $\text{MCM-48}$  اصلاح شده با گروه عاملی ۳-آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان به دلیل بالا بودن مساحت سطح ( $1037 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) و داشتن گروه‌های عاملی آمونیوم پس از اسیدی شدن، جاذبی مؤثر و کارا برای حذف یون‌های آرسنیک از محلول‌های آبی است. متغیرهای مورد بررسی شامل غلظت اولیه یون آرسنیک، PH، و دوز جاذب نشان داد که شرایط بهینه حذف آرسنیک در متغیرهای pH در محدوده ۲، دوز جاذب  $1 \text{ g.L}^{-1}$  و غلظت آرسنیک  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  است. همچنین با افزایش دما میزان خودبخودی بودن



## References

- Akoto, O., Bruce, T.N., Darko, G., 2008. Heavy metals pollution profiles in streams serving the owabi reservoir. *African Journal of Environmental Science and Technology* 2(11),354-359.
- Anawar, H.M., Akai, J., Mostofa, K.M.G., Safiullah, S., Tareq, S.M., 2002. Arsenic poisoning in groundwater: Health risk and geochemical sources in Bangladesh. *Environment International* 27(7),597-604.
- An, D., Guo, Y. Zhu, Y. and Wang, Z., 2010. Agree route to preparation of silica powders with rice husk ash and waste gas. *Chemical Engineering Journal* 162,509-514.
- Babaie Far, L., Souiri, B., Heidari, M., Khoshnavazi, R., 2012. Evaluation of iron and manganese-coated pumice application for the removal of As(v) from aqueous solutions. *Iranian journal of Environmental Health Sciences & Engineering*, 9:21.
- Bulut, Y., Aydın, H., 2006. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination* 194, 259-67.
- Chang, Y., Song, K.H., Yang, J.K., 2007. Removal of As(III) in a column reactor packed with iron-coated sand and manganese-coated sand. *Journal of Hazardous Materials* 150(3), 565-572.
- Dabrowski, A., Hubicki, Z., Podkościelny, P., Robens, E., 2004. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere* 56(2),91-106.
- EPA, 2001. National primary drinking water regulations arsenic and clarification to compliance and new source contaminants monitoring final rule. Available from [http:// water. epa.gov/drink/info/arsenic/upload/2005-11-10\\_arsenic\\_noda.pdf](http://water.epa.gov/drink/info/arsenic/upload/2005-11-10_arsenic_noda.pdf). Accessed 19<sup>th</sup> November 2014
- Ghorbani, F., and Younesi, H., 2008. Biosorption of cadmium(II) Ions by *Saccharomyces cerevisiae* biomass from aqueous solutions. *Water and Wastewater*, 68, 33-39.
- Ghorbani, F., Younesi, H., Ghasempouri, S. M., Zinatizadeh, A.A., Amini, M., and Daneshi, A., 2008. Application of response surface methodology for optimization of cadmium biosorption in an aqueous solution by *Saccharomyces cerevisiae*. *Chemical Engineering Journal*, 145(2): p. 267-275.
- Ghorbani, F., Younesi, H., Mehraban Z., Sabri Celikc, M., Ghoreyshid, A. A., Anbiae M., 2013. Aqueous Cadmium Ions Removal by Adsorption on APTMS Grafted Mesoporous Silica MCM-41 in Batch and Fixed Bed Column Processes. *International Journal of Engineering*, 26(5 (B ))).
- Heidari, A., Younesi, H., and Mehraban, Z., 2009. Removal of Ni(II), Cd(II), and Pb(II) from a ternary aqueous solution by amino functionalized mesoporous and nano mesoporous silica. *Chemical Engineering Journal*. 153(1-3):70-9.
- Hoffmann, F., Cornelius, M., Morell, J., Fröba, M., 2006. Periodic Mesoporous Organosilicas (PMOs): Past, Present, and Future. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6: p. 265-288.
- Jeong, Y., Fan, M., Singh, S.H., Chuang, C.h., 2007. Evaluation of iron oxide as potential arsenic ( V ) adsorbent. *Chemical Engineering and Processing* , 64, pp.1030-1039.
- Kalpathy, U., Proctor, A., and Shultz., J., 2000. A simple method for production of pure silica from rice hull ash. *Bioresource Technology* 73:257-262.
- Kumar, R., Bishnoi, N., Garima R., and Bishnoi, K. G., 2008. Biosorption of chromium(VI) from aqueous solution and electroplating wastewater using fungal biomass. *J. of Chemical Engineering*, 135 (3), 202-208.,
- Kundu, S., Kavalakatt, S.S., Pal, A., Ghosh, S.K., Mandal, M. & Pal T., 2004. Removal of arsenic using hardened paste of Portland cement: batch adsorption and column study. *Water Research*. 38(17):3780-90.
- Li, J., Miao, X., Hao, Y., Zhao, J., Sun, X., and Wang, L., 2008. Synthesis, amino-functionalization of mesoporous silica and its adsorption of Cr(VI). *Journal of Colloid and Interface Science*, 318(2): p. 309-314.
- Martinson, C.A. and Reddy, K.J., 2009. Adsorption of arsenic(III) and arsenic(V) by cupric oxide nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 336(2): p. 406-411
- Matlock, M.M., Howerton, B.S. & Atwood, D.A., 2012. Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage. *Water Research*. 36(19):475. 46-7.

- Meléndez-Ortiz H.I., Perera-Mercado, Y.A., García-Cerda, L.A., Mercado-Silva, J.A., Castruita, G., 2014. Influence of the reaction conditions on the thermal stability of mesoporous MCM-48 silica obtained at room temperature. *Ceramics International*, 40(3): p. 4155-4161.
- Meng, X., Korfiatis, G.P., Bang, S., Bang, K.W., 2002. Combined effects of anions on arsenic removal by iron hydroxides. *Toxicology Letters*, 133:1, pp. p. 103-111.
- Reza, R., Singh, G., 2010. Heavy metal contamination and its indexing approach for river water. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 7:785-92.
- Shahbazi, A., Younesi, H., and Badiei, A., 2011. Functionalized SBA-15 mesoporous silica by melamine-based dendrimer amines for adsorptive characteristics of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) heavy metal ions in batch and fixed bed column. *Chemical Engineering Journal* 168:505-518.
- Tongon, W., Chiarakorn, S., Sthiannopkao, S., Kim, K.W., 2008. Adsorption of Arsenic As<sup>3+</sup> AND As<sup>5+</sup> by RH-Fe-MCM-41. . *International Symposium on Environmental Management: Hazardous-Environmental Management Toward Sustainability*. Royal Hill Resort & Spa Nakorn Nayok, Thailand 22-23.
- Tripathy, S.S. and Raichur, A.M., 2007. Enhanced adsorption capacity of activated alumina by impregnation with alum for removal of AS (V) from water. *Chemical Engineering Journal*, pp.1-8.
- Tuutijarvi, T., Lub, J., Sillanpaa, M., & Chen, G., 2009. AS(V) adsorption on maghemite nanoparticles *Journal of Hazardous Materials*, 166, pp.1415-1420.
- Varol, M., Sen, B., 2012. Assessment of nutrient and heavy metal contamination in surface water and sediments of the upper Tigris River Turkey. *CATENA*. 92(0):1-10.
- Wang, X., Chen, C., Hu, W., Ding, A., Xu, D., and Zhou, X., 2005. Sorption of 243Am(III) to multiwall carbon nanotubes". *Environmental Science and Technology*, Vol. 39, No. 8, p. 2856-2860.
- Wan Ngah W.S and MAKM, H., 2008. Adsorption of copper on rubber (*Hevea brasiliensis*) leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Biochem Eng J*. 2008;39(3):521-30.
- World Health Organization., 1999. Arsenic in drinking water, Fact sheet No. 210 February, [<http://www.who.int/inf-fslen/fact210.htm>] (Jun. 15, 2001).
- Wua, Y., Jin, Y., Cao, J., Yilihan, P., Wen, Y., Zhou, J., 2013. Optimizing adsorption of arsenic(III) by NH<sub>2</sub>-MCM-41 using response surface methodology. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* xxx xxx-xxx .
- Wu, Y., Jin, Y., Cao, J., Yilihan, P., Wen, Y., Zhou, J., 2014. Optimizing adsorption of arsenic(III) by NH<sub>2</sub>-MCM-41 using response surface methodology. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5): p. 2792-2800.
- Yuehui, H., Libao, C., Baiyun, H. & Liaw, P.K., 2003. Recycling of heavy metal alloy turnings to powder by oxidation-reduction process. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 21(5-6):227-31.
- Zeng, L., 2004. Arsenic Adsorption from Aqueous Solutions on an Fe(III)-Si Binary Oxide Adsorbent. *Water Qual. Res. J. Canada*, 39, No. 3, : p. 267-275.
- Zhao, H., Hu, J., Wang, J., Zhou, L. and Liu, H., 2007. CO<sub>2</sub> Capture by the Amine-modified Mesoporous Materials. *Acta Physico-Chimica Sinica* 23:801-806.