

پتانسیل کارایی ابروژل هیبریدی کربن + سیلیس در حذف فنل از محلول‌های آبی و بررسی مطالعات ایزوترمی، سینتیکی کاربرد ابروژل در حذف فنل

احمد جنیدی جعفری^۱، ایوب رستگار^{۲*}

۱. استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط و عضو مرکز تحقیقات تکنولوژی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران.
۲. دانشجوی دوره دکترا مهندسی بهداشت دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران- ایران و عضو هیئت علمی دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، سبزوار- ایران
۳. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، سبزوار، ایران.

چکیده

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۵/۲۱

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۰/۲۴

زمینه و هدف: فنل و مشتقات آن به‌طور وسیع در صنایع پتروشیمی، شیمیایی و داروسازی استفاده می‌شود. فاضلاب این صنایع پایش شده است که حاوی غلظت بالایی از ترکیبات فنل است که ایجاد خطر برای زندگی آبزیان و انسان می‌کند. بنابراین فاضلاب‌های حاوی فنل قبل از دفع پساب بایستی تصفیه شوند. **روش کار:** ابروژل هیبریدی با ساختار آگریزی با استفاده از روش سل-ژل تهیه شد و به روش محیطی خشک شد، و برای حذف فنل از آب به کار گرفته شد، تأثیر پارامترهایی چون غلظت، زمان تماس و دوز جاذب بررسی شد، و مطالعات سینتیکی و ایزوترمی برای ارزیابی تأثیر متغیرها به کار گرفته شد. سطح ویژه ابروژل با استفاده از جذب نیتروژن در ۷۷ درجه کلوین توصیف شد. **یافته‌ها:** نتایج نشان داد که حداکثر ظرفیت جذب ابروژل در غلظت ۲۵۰ mg/l، ۴۹۳/۱۳ mg/g بود. سطح ویژه ابروژل سنتز شده ۵۴۳ m²/g، سایز حفره‌ها ۳/۲۴ نانومتری با درصد تخلخل ۴۴ و زاویه تماس ۱۵۶ درجه است و سینتیک از درجه دوم و ایزوترم جذب از مدل لانگمیر تبعیت می‌کند. **نتیجه‌گیری:** نتایج نشان داد که فرایند جذب فنل شامل هر دو پدیده لایه مرزی و انتشار درون ذره‌ای است. همچنین دلیل اصلی برای کارایی جذب بالای فنل، سطح آبدوستی و آگریزی ابروژل سنتز شده است.

کلیدواژه‌ها:

ابروژل، ایزوترم، فنل، هیبریدی

مقدمه

تولید کک، لاستیک‌سازی، پالایشگاه‌های نفت، کاغذ و پلاستیک استفاده می‌شود، فنل و ترکیبات آن فراریت بسیاری دارند و سریعاً در آب پخش و توزیع می‌شوند [۱] ورود فنل از طریق پساب این صنایع به محیط‌زیست سبب آلودگی آب‌های زیرزمینی و تهدید سلامتی انسان می‌شود [۲]، به‌طوری‌که

در سال‌های اخیر توجه بسیاری به تخلیه آلاینده‌های محلول در آب شده است. یکی از آلاینده‌های محلول در آب فنل است. فنل و ترکیبات آن یکی از سمی‌ترین ماده شیمیایی شناخته شده است که به‌طور گسترده در صنعت پتروشیمی،

* نویسنده مسئول: ایوب رستگار

نشانی: گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، سبزوار، ایران

دورنگار:

تلفن: ۰۹۱۵۱۸۹۴۳۰۵

رایانه: rastegar.89@gmail.com

شناسه ORCID: 0000-0002-6721-7509

شناسه ORCID نویسنده اول: 0000-0002-6726-9300

مجله علمی پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، دوره ۲۵، شماره ۵، آذر و دی ۱۳۹۷، ص
آدرس سایت: <http://jsums.medsab.ac.ir> رایانه: journal@medsab.ac.ir
شاپای چاپی: ۱۶۰۶-۷۴۸۷

فنل باشد، زیرا نتایج تعدادی مطالعات گزارش کردند که اصلاح سطح ایروژل یا جاذب با ترکیبات آبدوستی و آبگریزی ظرفیت جاذب آن را به 142 mg/g و در مطالعه دیگر با اصلاح سطح مزوپوره‌های سیلیکا با استفاده از ترکیب آب‌گریز ظرفیت جذب برای ترکیب $2,4,6$ ، 339 mg/g رسانده است. [۱۸] از این رو نتایج مطالعات بالانسان دهنده این است که اصلاح سطح ایروژل با ترکیبات آبدوستی و آب‌گریزی نقش مهمی در ظرفیت جذب دارد، از این رو به منظور افزایش مقاومت مکانیکی ایروژل با ترکیب کردن فازهای آلی پلیمری با ایروژل‌های سیلیکایی و تولید ایروژل‌های هیبریدی آلی- معدنی مقاومت ایروژل افزایش می‌یابد [۱۹، ۲۰] و با کربنی کردن ایروژل سطح آن را آب‌گریز کرده که سبب تقویت آن در حذف ترکیبات آب‌گریز شده است، از این رو در این مطالعه از پلیمر آلی (نووالاک) به دلیل قیمت پایین، در دسترس بودن و غیر سمی بودن نسبت به رزوسینول- فرمالدئید جهت تقویت مکانیکی ایروژل و به دلیل داشتن خواص آب‌گریزی آن استفاده شد و همزمان با کنترل خاصیت آبدوستی و آب‌گریزی ایروژل هیبرید (سیلیکا- نووالاک) با افزودن ترکیبات پیش ماده تترا اتوکسی سیلان به منظور ایجاد گروه‌های هیدروکسیل و پیش ماده متیل تری اتوکسی سیلان برای ایجاد گروه‌های کربوکسیل جهت تقویت ایروژل هیبریدی در جذب فنل استفاده شد [۲۱]، بنابراین هدف از این مطالعه کاربرد ایروژل هیبریدی با خاصیت آب‌گریزی و آبدوستی و با استحکام بالا برای ریکواری آن در حذف فنل از محلول‌های آبی است.

مواد و روش کار

مواد مصرفی: حلال پروپانوال، نووالاک، اسید هیدروکلریک، تترا اتوکسی سیلان، متیل تری اتوکسی سیلان و فنل است که درصد خلوص این ترکیبات بالای ۹۸ درصد از نمایندگی مرک آلمان در ایران خریداری شد.

تهیه ایروژل آب‌گریزی

روش سنتز ایروژل هیبریدی در مطالعات گذشته اشاره شده است [۲۲، ۲۳] ولی به طور خلاصه نخست سل‌های نووالاک، تترا اتوکسی سیلان و متیل تری اتوکسی سیلان آماده شدند. در نهایت، سه سل آلی و معدنی تهیه شده، با نسبت‌های معین (سل نووالاک ۵ درصد وزنی، سل تترا اتوکسی سیلان ۴ درصد وزنی و سل متیل تری اتوکسی سیلان ۱ درصد وزنی) به گونه‌ای که درصد جامد در سل هیبریدی ۱۰ درصد وزنی باشد با هم مخلوط شدند و به مدت ۱۰ دقیقه به منظور اختلاط و همگن شدن سه سل آلی و معدنی اختلاط صورت

وجود فنل در غلظت $0/5$ میلی‌گرم بر لیتر سبب ایجاد طعم و بوی نامطبوع آب می‌شود و غلظت کشنده آن در خون mg/L $4/7$ تا 130 است، به دلیل سمیت بالا و صدمات اکولوژیکی تماس طولانی مدت با فنل می‌تواند مشکلات زیادی ایجاد کند [۳]، از این رو حداکثر غلظت مجاز فنل برای تخلیهٔ پساب‌های صنایع به داخل آب‌های سطحی کمتر از 1 mg/L بوده و برای آب‌های آشامیدنی $0/5 \mu\text{g/L}$ است [۴]، و جزء آلاینده‌های اولویت‌دار (high level) تلقی نموده‌اند [۴]. از این رو حذف فنل از فاضلاب صنایع قبل از ورود آن‌ها به محیط زیست ضروری است که روش‌های متداول برای حذف آن از پساب شامل جذب، ترسیب، انعقاد و لخته‌سازی، تبادل یون، اسمز معکوس، الکتروشیمیایی و روش‌های بیولوژیکی است [۵] ولی کاربرد فرایندهای تصفیهٔ بیولوژیکی متداول مشکل یا غیرممکن است [۶] و به کار بردن روش‌های غشایی و اکسیداسیون پیشرفته مشکلاتی از قبیل هزینهٔ بالا، راندمان پایین و تولید محصولات جانبی سمی دارند [۶]. فرایند جذب به دلیل بازیافت و بازیابی جاذب طی چندین دوره کانون توجه قرار گرفته است [۷] که کربن فعال یکی از اقتصادی‌ترین و وسیع‌ترین جاذب به کار گرفته شده برای حذف آلاینده‌ها به شمار می‌آید. بنابراین توسعهٔ کارایی جاذب برای تصفیهٔ فاضلاب و گاز روش مؤثری است [۸، ۹] استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت از قبیل خاکستر باگاس [۱]، bentonit [۱۰] پوست پرتقال [۱۱] و سبوس برنج [۱۲] روشی ساده و مؤثر است، ولی سطح ویژه، ریکواری و ظرفیت جذب پایین این جاذب‌ها باعث شده است که استفاده از آن‌ها مقرون به صرفه نباشد. از این رو اخیراً شکلی جدید از مزوپوره‌های کربن به نام ایروژل توسعه یافته است [۱۳] ایروژل دارای خصوصیات چون سطح بالا، قابلیت کاربرد چند بار استفاده کردن، دارای خلل و فرج مزوپور و میکرو پور، شیمی سطح و اصلاح جاذب، اندازهٔ منافذ، توزیع منافذ، ریکواری آسان و ظرفیت جذب بالاتری نسبت به کربن فعال، سیکاژل و دیگر جاذب‌ها ارجحیت پیدا کرده است [۱۴] بنابراین کاربرد ایروژل به عنوان جاذب در حذف آلاینده نسبت به دیگر جاذب‌ها به دلیل خواص منحصر به فرد کانون توجه قرار گرفته است [۱۵، ۱۶] و به دلیل خاصیت امفیفیلیک فنل و دارای خواص آب‌گریزی و آبدوستی به طور هم‌زمان، متناسب با گروه‌های عاملی مختلف هستند. تعدادی از مطالعات استفاده از ایروژل یا رزوزل برای جذب ترکیبات فنلی نسبت به ترکیبات رنگی ظرفیت جذب پایین (20 mg/g تا 45) گزارش شده است [۱۷]. علت پایین بودن ظرفیت جذب پایین فنل می‌تواند به دلیل خاصیت آمفیفیلیک

سینتیک جذب فنل

سینتیک‌های جذب یکی از اطلاعات مهم به‌منظور درک مکانیسم‌های جذب و ارزیابی عملکرد جاذب‌ها هستند. مدل‌های مختلفی از جمله شبه درجه اول، شبه درجه دوم برای اطلاعات تجربی و به‌منظور پیش‌بینی سینتیک‌های جذب به‌کار گرفته شد. معادلات سینتیکی ترتیب به صورت معادلات شماره ۱ و ۲ بیان می‌شوند.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

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

در این معادله k_1 و k_2 ثابت‌های سرعت جذب هستند. q_t ظرفیت جذب در زمان t و q_e ظرفیت جذب در حالت تعادل است [۲۴].

به طور کلی در پایان هر مرحله آزمایش برای محاسبه ظرفیت جذب یا مقدار فنل جذب شده به ازای واحد دوز جاذب (q_{eq} (mg/g)) و کارایی حذف فنل از معادله (۳) و معادله (۴) استفاده شد.

$$R = \frac{(C_0 - C_t)}{q_e} \quad (3)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_t)V}{M} \quad (4)$$

۲.۴. ایزوترم جذب فنل

ایزوترم جذب خواص جذبی و داده‌های تعادلی هستند که به توصیف چگونگی واکنش آلاینده‌ها با مواد جاذب می‌پردازند و در بهینه‌سازی مصرف جاذب نقش اساسی دارند. برای مدل سازی تعادل جذب از مدل لانگمویر، و فروندلیچ استفاده شد. مدل ایزوترم لانگمویر بر مبنای جذب یک لایه‌ای و یکنواخت (همگن) ماده جذب شونده با انرژی یکسان بر تمام سطوح روی جاذب است که شکل خطی آن به صورت معادله زیر است.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (5)$$

که در این معادله q_e (mg/g) ظرفیت جذب در لحظه تعادل، C_e (mg/g) غلظت فنل در لحظه تعادل، b (L/mg) ثابت لانگمویر، q_{max} (mg/g) حداکثر ظرفیت جذب که مقدار q_{max} و b از نمودار رگرسیون خطی $\frac{C_e}{q_e}$ در مقابل C_e به دست می‌آید. یکی از پارامترهای مهم ایزوترم لانگمویر ضریب (R_L) است که توانایی جاذب برای جداسازی آلاینده‌ها را مشخص می‌سازد، که از معادله ۶ به دست می‌آید.

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (6)$$

گرفت. سپس سل هیبریدی را در قالبی از جنس پروپیلن ریخته و قالب را به صورت در باز درون محفظه اتوکلاو حاوی حلال پروپانول قرار داده و سپس اتوکلاو در درون فور با دمای 120°C به مدت زمان ۲۰ ساعت نگاه‌داشته شد، بعد از تشکیل ژل و سرد شدن، پس از تهیه ژل هیبریدی نووالاک-سیلیکا و به‌منظور ممانعت از ترک خوردن نمونه‌ها در اثر خروج سریع مقدار زیادی حلال، نخست نمونه برای مدت‌زمان حدود ۲۴ ساعت درون شرایط محیطی خشک‌شدند و سپس، به‌منظور انجام هم‌زمان دو فرایند تکمیل واکنش‌های پخت و خروج حلال نمونه درون آون با دمای 90°C برای ۲۴ ساعت، 120°C برای ۲۴ ساعت و 140°C برای ۴ ساعت قرار داده شدند. وزن نمونه‌ها هر ۶۰ دقیقه یک‌بار اندازه‌گیری شد و عدم تغییر وزن در ۵ اندازه‌گیری متوالی به عنوان معیاری برای حصول اطمینان از کامل شدن خروج حلال از درون حفرات ژل انتخاب شد. آنگاه ایروژل تشکیل شده را برای تبدیل به ایروژل کربنی در کوره تحت گاز نیتروژن با میزان جریان ۱۰ ml/min و دمای 600°C به مدت زمان ۲ ساعت پیرولیز شد. سپس به بررسی خصوصیات ایروژل از قبیل BET, FTIR آزمون زوایه تماس و تخلخل ایروژل سنتز شده پرداخته شد.

روش آزمایش

فنل مورد استفاده در این مطالعه خلوص بیشتر از ۹۸ درصد داشت. محلول استوک را با حل کردن ۱ گرم فنل در ۱ لیتر از آب دوبار تقطیر، آماده شد. سپس محلول فنلی برای آزمایش جذب سطحی با ترقیق محلول استوک ساخته شدند. مطالعات جذب فنل روی ایروژل کربنی (نووالاک-سیلیکا) در شرایط بسته (Batch Condition) انجام گرفت. در این مطالعه ۵ متغیر از قبیل دوز جاذب (۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۱۵، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸ و ۱/۰)، pH (۳-۱۱)، غلظت آلاینده (۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰)، دما (۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰) و به منظور بهینه‌سازی متغیرهای فوق، در تمامی مراحل برای بررسی تأثیر هر متغیر با ثابت نگه داشتن سایر فاکتورها و تغییر دادن فاکتور مورد نظر آزمایش‌ها انجام شدند. به منظور اختلاط مناسب ماده جذب شونده و جاذب در تمامی نمونه‌های مورد آزمایش از دستگاه شیکر انکوباتور با دور rpm ۲۰۰ استفاده شد. غلظت فنل باقی مانده در هر یک از محلول‌ها با استفاده از اسپکتروفتومتری UV در طول موج ۲۷۰ نانومتری اندازه‌گیری شد [۲۴].

هستند. همچنین قله‌های در اعداد موجی ۲۹۰۰ تا cm^{-1} ۳۱۰۰ به دلیل کشش پیوندهای C-H مربوط به گروه عاملی فنل، موجود در ساختار شیمیایی نووالاک هستند. با توجه به قله‌های مذکور در نمونه‌های هیبریدی، تشکیل فاز سیلیکا در ساختار ابروزل هیبریدی تأیید می‌شود نتایج نشان می‌دهد استفاده از متیل تری اتوکسی سیلان سبب ایجاد قله‌ای جدید در عدد موجی 1276 cm^{-1} شده است که این موضوع حاکی از تشکیل پیوندهای Si-CH_3 در ساختار ابروزل است و خواص آب‌گریزی و یا آب‌دوستی مواد با استفاده از سیستم اندازه‌گیری زاویه تماس انجام شد. نتایج آزمون زاویه تماس نشان داد که این زاویه برای ابروزل هیبریدی سنتز شده ۱۵۶ درجه است به طوری که هرچه زاویه تماس به صفر نزدیک‌تر باشد ترشوندگی بیشتر است. هرچه زاویه تماس به ۱۸۰ نزدیک‌تر باشد آب‌گریزی افزایش می‌یابد، افزایش نسبت مولی متیل تری اتوکسی سیلان اندازه حفرات ابروزل بزرگ‌تر شده است که در نتیجه این امر انتظار می‌رود سرعت نفوذ به درون ساختار بیشتر شود. اما با توجه به کاهش گروه‌های عاملی هیدروکسیل روی سطح تمایل آب برای افزایش سطح تماس کاهش یافته است [۱۶].

آنالیز BET بر اساس سنجش حجم گاز نیتروژن جذب و جذب شده توسط سطح ماده در دمای ثابت نیتروژن مایع (۷۷ درجه کلوین) اطلاعاتی در خصوص اندازه حفرات و حجم آن‌ها در اختیار می‌گذارد. همان‌گونه که در شکل ۱ مشاهده می‌شود در فشارهای نسبی پایین افزایش شدیدی در منحنی جذب-واجذب مشاهده می‌شود که ناشی از حضور میکرو حفرات در ساختار ابروزل است. در فشارهای نسبی بالا نیز افزایشی شدید در منحنی جذب-واجذب، یک حلقه پسماند مشاهده می‌شود که ناشی از حضور مزو حفرات در ساختار ابروزل کربنی و تراکم موئین در مزو حفرات است. به خصوصیات ابروزل سنتز شده در جدول ۱ و شکل ۲ اشاره شده است.

$C_0 \text{ mg/g}$: غلظت اولیه فنل است. مقدار R_L به عنوان معرف قابل اعتماد برای جذب است که برای جذب مطلوب $0 < R_L < 1$ و برای جذب نامطلوب $1 < R_L$ و برای جذب خطی $R_L = 1$ و برای جذب غیر قابل برگشت $R_L = 0$ است. اما معادله تجربی ایزوترم فروندلیچ بر خلاف مدل لانگمیر، بر مبنای جذب چند لایه‌ای و ناهمگن ماده جذب شونده روی جذب بوده که رابطه خطی آن به صورت معادله ۷ نوشته می‌شود.

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} + \ln C_e \quad (7)$$

در رابطه فوق k_F و n نیز ثابت‌ها فروندلیچ هستند که شاخص میزان مطلوبیت فرایند جذب و k_F ظرفیت جذب جاذب بر حسب mg/g (1 mg)^{1/n} است. در این مدل مقادیر $n > 1$ نشان دهنده جذب ضعیف و مقادیر ۱-۲ و ۲-۱۰ به ترتیب بیانگر جذب به طور متوسط و مطلوب است. مقادیر ضرایب n و k_F به ترتیب از طریق شیب و عرض از مبدأ نمودار خطی $\ln q_e$ در مقابل $\ln C_e$ تعیین می‌شوند.

۳. نتایج

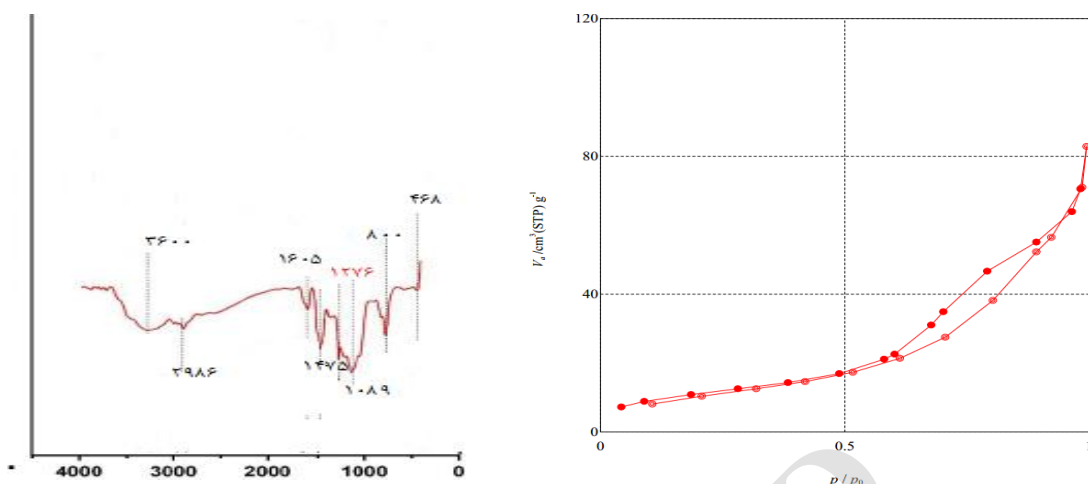
خصوصیات ابروزل کامپوزیتی

ساختار شیمیایی ابروزل تهیه شده با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز بررسی شد، نتایج (شکل ۱) نشان داد که قله موجود در عدد موجی 468 cm^{-1} به دلیل تغییر شکل خمشی پیوندهای Si-O-Si مربوط به فاز سیلیکایی است. قله موجود با شدت زیاد در عدد موجی‌های ۱۰۰۰ تا 1100 cm^{-1} و قله ضعیف نزدیک به عدد موجی 800 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی و خمشی پیوندهای Si-O-Si هستند. همچنین قله پهن در ناحیه 3472 cm^{-1} به پیوندهای OH- در نووالاک و Si-OH نسبت دارد.

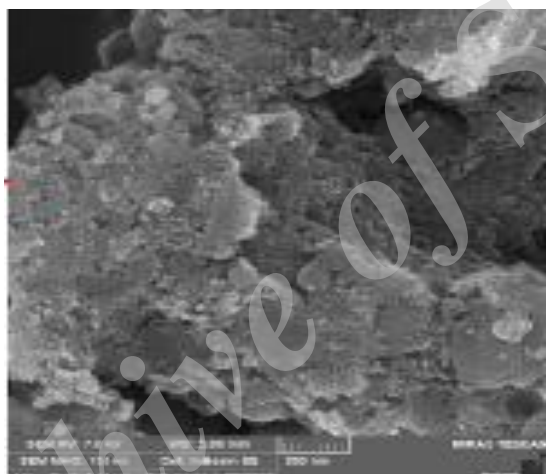
و دو قله ضعیف در محدوده عددی موجی ۱۴۰۰ تا cm^{-1} ۱۶۰۰ نیز مربوط به کشش پیوندهای C=C آروماتیک

جدول ۱. خصوصیات فیزیکی ابروزل سنتز شده

زاویه تماس	حجم حفرات	سایز حفرات nm	BET m^2/g	ایروزل هیبریدی
۱۵۶	۴۴	۳/۲۴	۷/۵۴۳	



شکل ۱. پروفیل جذب نیتروژن و FTIR ابروزل هیبریدی



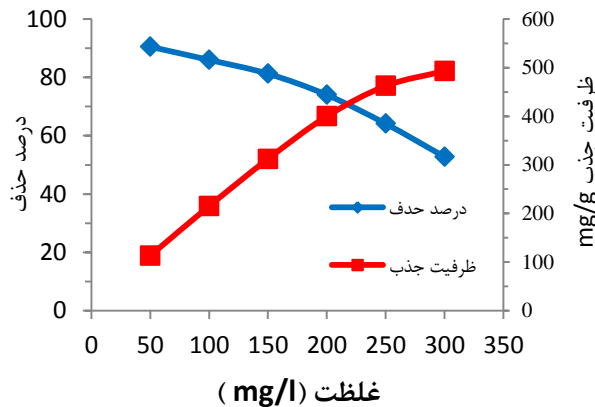
شکل ۲. FE-SEM ابروزل آبگریز سنتز شده

تأثیر دوز ابروزل و غلظت فنل

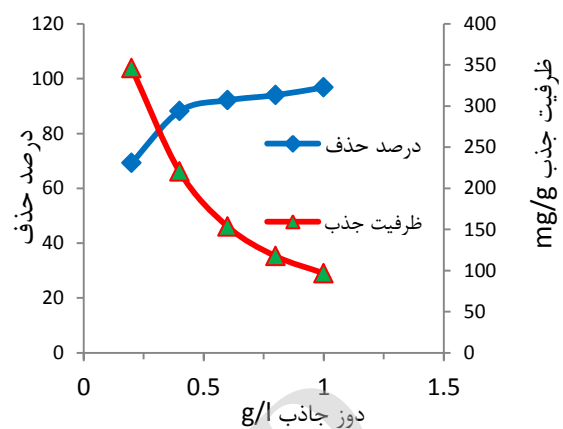
در این مطالعه برای تعیین دوز جاذب تعیین کننده اثر مقدار جاذب بر کارایی حذف فنل آزمایش شد. شکل ۵ نشان می‌دهد که میزان حذف در دوز پایین تر (۰/۲۵ گرم بر لیتر) ۶۹/۲۵ درصد و در ۱ گرم بر لیتر به ۹۷ درصد افزایش یافته است. همچنین ظرفیت تعادلی جاذب در غلظت‌های متفاوت از فنل در شکل ۶ ارائه شده است. نکته قابل ذکر آن است که ظرفیت جذب جاذب با افزایش غلظت فنل افزایش می‌یابد که با افزایش غلظت فنل ظرفیت جذب از ۱۱۳/۱۲ mg/g به ۴۹۳/۱۳ افزایش یافته است. ولی درصد حذف با افزایش غلظت اولیه فنل میزان حذف کاهش چشمگیری داشته که این میزان حذف در غلظت‌های اولیه ۹۰ درصد بود و در غلظت نهایی به ۵۲ درصد رسید.

تأثیر PH و زمان تماس بر راندمان حذف فنل

شکل ۳ روند تغییرات جذب فنل توسط ابروزل هیبریدی فنل/فرمالدهید-سیلیکا در pHهای مختلف را نشان می‌دهد. نتایج بیانگر این است که با افزایش pH تا حدود ۸، کارایی حذف فنل توسط ابروزل هیبریدی به طوری چشمگیری افزایش داشت. همچنین شکل ۴ تأثیر زمان تماس را نشان می‌دهد که ابتدای زمان تماس، میزان حذف فنل سریع بود و با نزدیک شدن به زمان تعادل درصد حذف افزایش ناچیزی داشت، به طوری که با افزایش زمان، راندمان حذف و مقدار جذب فنل افزایش پیدا کرده و پس از ۲۰ دقیقه به حداکثر مقدار جذب رسیده است و پس از این مدت زمان مقدار جذب ثابت بوده که نشان دهنده تعادل ایجاد شده بین فنل و ابروزل هیبریدی است. از این رو زمان ۲۰ دقیقه، زمان تعادلی برای جذب فنل توسط ابروزل هیبریدی کربنی در نظر گرفته شد.



شکل ۵. تأثیر غلظت اولیه فنل بر کارایی حذف فنل با ایروژل pH=8 دوز ایروژل ۰/۴g/l زمان تماس ۲۰ دقیقه



شکل ۵. تأثیر میزان دوز جاذب بر کارایی حذف فنل با ایروژل در شرایط pH=8 غلظت ۱۰۰ mg/g زمان تماس ۲۰ دقیقه

سطحی توجیه کرد. علت افزایش ابتدایی کارایی به این دلیل است که با افزایش مقدار جاذب، تعداد سایت‌های فعال جذب بر جاذب که می‌تواند در اختیار فنل قرار گیرد افزایش می‌یابد. با این حال مقدار فنل جذب شده در واحد جرم جاذب (برحسب میلی‌گرم در گرم) پس از عبور از یک بیشینه، ثابت می‌شود. این روند در ظرفیت جذب با افزایش مقدار جاذب به خاطر تعداد زیاد سایت‌های غیراشباع جذب است. در واقع با افزایش مقدار جاذب تعداد زیادی از سایت‌های جذبی که می‌تواند در عمل جذب شرکت نماید به دلیل محدود بودن تعداد مولکول‌های فنل به‌صورت آزاد باقی خواهند ماند بنابراین ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. به‌طوری‌که در مطالعه qina در غلظت ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر ظرفیت جذب ۳۴ میلی‌گرم بر گرم بود که افزایش غلظت فنل به ۲۹۰ میلی‌گرم بر لیتر ظرفیت جذب به ۱۴۲ میلی‌گرم بر گرم شد. علت افزایش ظرفیت جذب در این مطالعه می‌تواند به دلیل سایز حفرات نانومتری ایروژل هیبریدی و ساختار آبگریزی و آب‌دوستی بودن ایروژل باشد چون فنل ترکیبی دوگانه (امفیپاتیک) است [۲۴]

تأثیر غلظت فنل بر ظرفیت جذب، بیانگر این بود که علت افزایش ظرفیت با افزایش غلظت به دلیل افزایش احتمال برخورد و تماس بین جاذب و جذب‌شونده است. در چنین شرایطی نیروی انتقال جرم افزایش یافته، زیرا با افزایش غلظت فنل، نیروی محرک انتقال جرم و بنابراین سرعت عبور مولکول‌های فنل از محلول به‌طرف لایه مایع احاطه‌کننده جاذب و نهایتاً به‌طرف سطح ذرات جاذب افزایش می‌یابد. همچنین همان‌طور که انتظار می‌رود تعادل جذب و بازده

بحث

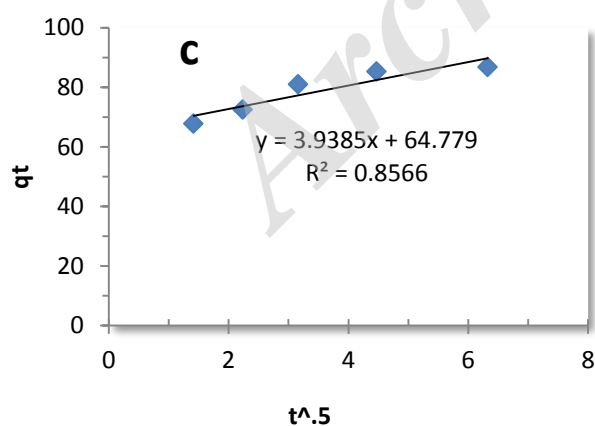
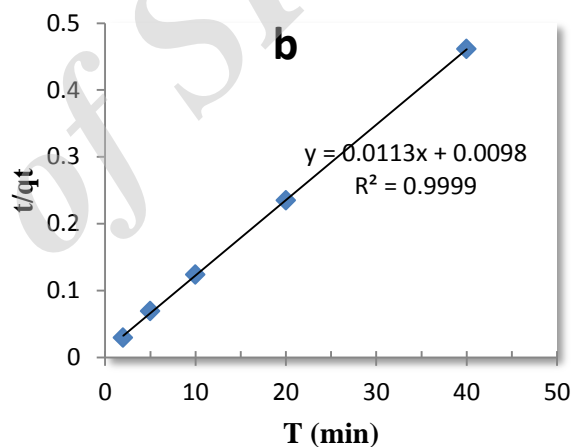
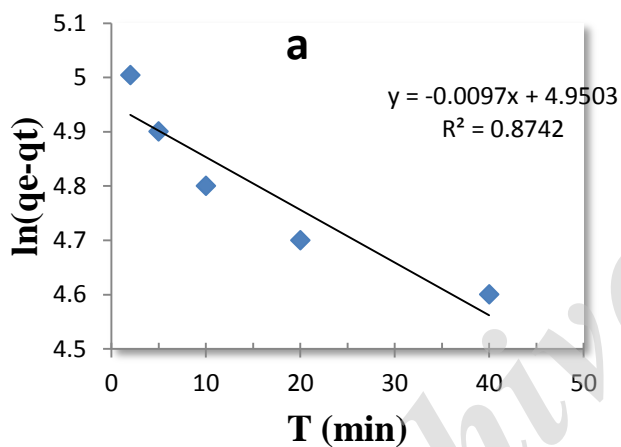
علت کاهش درصد حذف در شرایط قلیایی به دلیل دیپروتونیزه شدن فنل در pH بیش از ۸ است که به کاهش جذب فنل توسط ایروژل هیبریدی کربنی-سیلیکا منجر شده است. از این رو pH=۸ به عنوان pH حداکثر مقدار جذب در نظر گرفته شده و در آزمایش‌ها جذب و سینتیک جذب از آن استفاده شد. نتایج مطالعات Iana نشان داد که جذب ترکیبات فنل روی رزول کربنی در pH=۸ بیشتر بود که با نتایج این مطالعه همخوانی دارد [۲۵]

افزایش درصد حذف در زمان تماس‌های اولیه به این دلیل بوده است که تعداد مکان‌های خالی روی سطح ایروژل برای جذب سطحی در دسترس تر بوده است. از این رو میزان جذب سریع رخ داده است و با گذشت زمان شیب بسیار ملایم و آرامی به خود گرفته است که نشان‌دهنده مکان‌های سطحی خالی کمتری روی سطح جاذب باقی‌مانده است. در مطالعه‌ای که qin و همکارانش انجام دادند نتایج این مطالعه نشان دهنده این است که حذف فنل با غلظت ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در زمان ۲۰ دقیقه توسط ایروژل گرانولی سیلیکا به تعادل رسیده است که این زمان تعادل با افزایش غلظت کوچک‌تر شده است [۲۴]

ولی ظرفیت جذب با افزایش دوز ایروژل از ۳۴۶/۲۵ mg/g به ۹۶/۸ کاهش یافته است. کارایی جذب در فرایند جذب با جاذب‌های مختلف معمولاً تابعی افزایشی از مقدار جذب‌کننده است که در مقدار معینی بیشینه وجود دارد و با افزایش بیشتر مقدار جاذب ثابت می‌ماند. دلیل این امر با توجه به ویژگی‌های

به منظور به دست آوردن زمان تعادل و بررسی سرعت جذب فنل بر ابروزل هیبریدی کربنی-سیلیکا آزمایش سنتیک جذب در زمان‌های مختلف بررسی شد، و در آزمایش‌های ایزوترم جذب زمان ۲۰ دقیقه به عنوان زمان تعادل در نظر گرفته شده است. سینتیک واکنش جذب فنل توسط ابروزل هیبریدی فنل/فرمالدهید-سیلیکا به وسیله سه مدل شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم و نفوذ ذره‌ای شبیه‌سازی شد. یافته‌های حاصل نشان داد (شکل ۶ و جدول ۲) که مدل شبه درجه دوم با ضریب همبستگی ۰/۹۹ با داده‌های به دست آمده از آزمایش‌ها تطابق داشته است که این نتایج با مطالعه Matias همخوانی دارد [۱۳].

جذب برای ابروزل‌های هیبریدی بالاست که علت آن مساحت سطح ویژه بزرگ‌تر و ساختار با تخلخل بسیار بالای ابروزل‌هاست. در صورتی که بازه جذب فنل در همان زمان روند عکس را نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اولیه فنل از ۵۰ به ۳۰۰ راندمان حذف فنل از ۹۲ به ۵۲/۷۵ درصد کاهش می‌یابد. این واقعیت بدین صورت قابل تفسیر است که جاذب دارای مکان‌های جذب مشخص و محدودی هستند در غلظت‌های پایین مکان‌های جذب بیشتری بر سطح جاذب در دسترس است و موجب می‌شود مولکول‌های فنل به سرعت جذب و راندمان حذف افزایش یابد. در غلظت‌های بالاتر، با افزایش مواد جذب شونده روی جاذب، به سرعت مکان‌های جذب سطوح بالایی روی جاذب اشباع شده و راندمان حذف ماده جاذب کاهش می‌یابد [۲۵، ۲۶].



شکل ۶. برازش مدل سنتیک درجه اول (a) درجه دوم (b) و نفوذ ذره‌ای (c) با داده‌های به دست آمده از آزمایش‌های جذب با استفاده از ابروزل هیبریدی

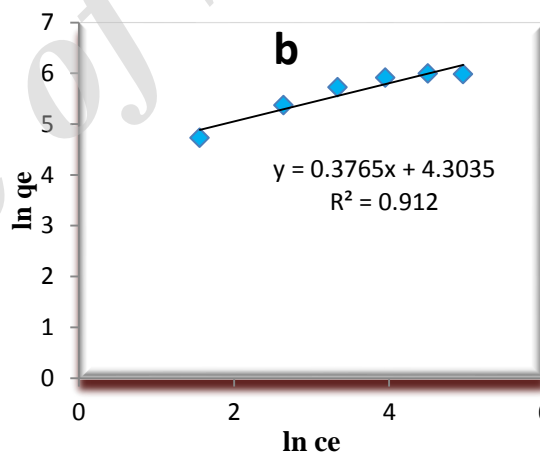
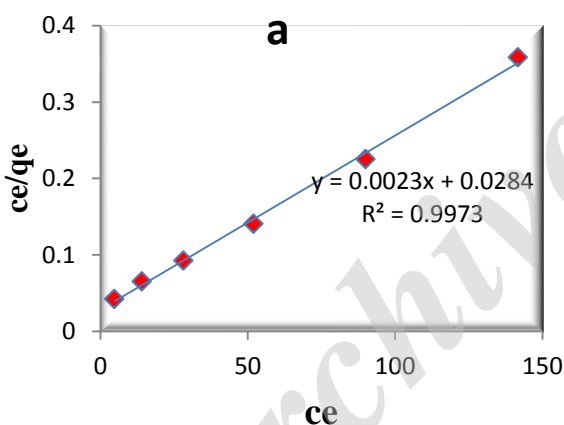
جدول ۲. ضرایب مدل های سینتیک جذب فنل بر ابروژل هیبریدی فنل/فرمالدهید-سیلیکا

جاذب	شبه درجه اول		شبه درجه دوم		نفوذ ذره ای	
	R^2	$K_1(\text{min}^{-1})$	R^2	$K_2(\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	I (mg/g)	K_i (mg/g min ^{0.5})
	۰/۸۷۴	۰/۰۰۲	۰/۹۹۹	۰/۰۲	۶۴/۷۷	۳/۳۹

جذب فنل توسط ابروژل هیبریدی فنل/فرمالدهید-سیلیکا به وسیله ایزوترم های فروندلیچ و لنگمویر شبیه سازی شده و یافته های حاصل از شکل ۷ و جدول ۳ این شبیه سازی ها نشان می دهد که مدل لانگمیر به خوبی با داده های به دست آمده از آزمایش تطابق داشته و فرایند جذب فنل توسط ابروژل هیبریدی کربن-سیلیکا را به خوبی شبیه سازی کرده است. از این رو می توان از پارامترهای به دست آمده از مدل لانگمیر کارایی جاذب ابروژل هیبریدی در حذف فنل را در مقیاس صنعتی ارزیابی کرد.

Error! Reference source not found. روند تغییرات

جذب فنل توسط ابروژل هیبریدی کربنی-سیلیکا و درصد حذف فنل توسط این جاذب را در غلظت های مختلف نشان می دهد. داده های حاصله نشان می دهد که روند جذب فنل توسط ابروژل تا محدوده ۲۵۰ میلی گرم در لیتر به روند ثابتی نرسیده است و با افزایش مقدار فنل درصد حذف نیز افزایش یافته است که این امر نشان دهنده کارایی بالایی جاذب در حذف فنل حتی در غلظت های بیش از ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر است.



شکل ۷. برازش مدل های لانگمیر (a) و فروندلیچ (b) با داده های به دست آمده از آزمایش های جذب با استفاده از ابروژل هیبریدی

جدول ۳. ضرایب مدل های ایزوترم جذب فنل بر ابروژل هیبریدی فنل/فرمالدهید-سیلیکا

جاذب	لانگمیر			فروندلیچ		
	$Q_m(\text{mg/g})$	b (L/mg)	R_L	R^2	$K_f(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{(1/n)}$	n
	۴۹۳/۱۲	۰/۰۷۹	۰/۹۸	۰/۹۹۷	۱۱۵	۲/۶۵

سل-ژل در محیط اشباع از بخار حلال بود. نتایج آزمون تخلخل سنجی جذب و واجذب نیتروژن نشان داد که متوسط اندازه حفرات برای ابروژل سنتز شده ۱۲ نانومتر و ویژه این ابروژل $400 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ است. بهترین pH برای انجام آزمایش های جذب فنل $\text{pH}=8$ انتخاب شد، زیرا فنل در pH

نتیجه گیری

تهیه ابروژل های هیبریدی کربنی-سیلیکای آب گریز به وسیله فرایند سل-ژل در محیط اشباع از بخار حلال تهیه شد و ریزساختار ابروژل هیبریدی وابسته به عوامل فرایندی و موادی

۲۵۰ میلی گرم در لیتر به روند ثابتی نمی‌رسد. این امر نشان دهنده کارایی بالایی جاذب در حذف فنل حتی در غلظت‌های بیش از ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر است. همچنین مدل لانگمیر تطابق خوبی با داده‌های به‌دست‌آمده تجربی داشت و فرایند جذب فنل توسط ایروژل هیبریدی را به خوبی شبیه‌سازی می‌کند.

References

- [1]. Srivastava VC, Swamy MM, Mall ID, Prasad B, Mishra IM. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2006;272(1):89-104.
- [2]. Liu Q-S, Zheng T, Wang P, Jiang J-P, Li N. Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. *Chemical Engineering Journal*. 2010;157(2-3):348-56.
- [3]. Shirzad-Siboni M, Jafari S-I, Farrokhi M, Yang JK. Removal of phenol from aqueous solutions by activated red mud: equilibrium and kinetics studies. *Environmental Engineering Research*. 2013;18(4):247-52.
- [4]. Ahmaruzzaman M. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: a review. *Advances in colloid and interface science*. 2008;143(1):48-67.
- [5]. Gao X, Dai Y, Zhang Y, Fu F. Effective adsorption of phenolic compound from aqueous solutions on activated semi coke. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2017;102:142-50.
- [6]. Busca G, Berardinelli S, Resini C, Arrighi L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;160(2):265-88.
- [7]. Mohammadi S, Kargari A, Sanaeepur H, Abbassian K, Najafi A, Mofarrah E. Phenol removal from industrial wastewaters: a short review. *Desalination and Water Treatment*. 2015;53(8):2215-34.
- [8]. Roostaei N, Tezel FH. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. *Journal of Environmental Management*. 2004;70(2):157-64.
- [9]. Asfaram A, Ghaedi M, Hajati S, Goudarzi A, Dil EA. Screening and optimization of highly effective ultrasound-assisted simultaneous adsorption of cationic dyes onto Mn-doped Fe₃O₄-nanoparticle-loaded activated carbon. *Ultrasonics sonochemistry*. 2017;34:1-12.
- [10]. Cheng WP, Gao W, Cui X, Ma JH, Li RF. Phenol adsorption equilibrium and kinetics on zeolite X/activated carbon composite. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2016;62:192-8.
- [11]. Karri RR, Jayakumar N, Sahu J. Modelling of fluidised-bed reactor by differential evolution optimization for phenol removal using coconut shells based activated carbon. *Journal of Molecular Liquids*. 2017;231:249-62.
- [12]. Khan S, Raha ZF, Jabeen M, Rukh M, Reza ST, Khan EA. Removal of Organic Pollutant from Aqueous Solution by Rice Husk Activated Carbon (RHAC). *Journal of Chemical Engineering*. 2017;29(1):29-33.
- [13]. Matias T, Marques J, Quina MJ, Gando-Ferreira L, Valente AI, Portugal A, et al. Silica-based aerogels as adsorbents for phenol-derivative compounds. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2015;480:260-9.
- [14]. Li Y-Q, Samad YA, Polychronopoulou K, Alhassan SM, Liao K. Carbon aerogel from winter melon for highly efficient and recyclable oils and organic solvents absorption. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2014;2(6):1492-7.
- [15]. Seraji MM, Ghafoorian NS, Bahramian AR. Investigation of microstructure and mechanical properties of novolac/silica and C/SiO₂/SiC aerogels using mercury porosimetry method. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2016;435:1-7.
- [16]. Wu Z, Joo H, Ahn I-S, Haam S, Kim J-H, Lee K. Organic dye adsorption on mesoporous hybrid gels. *Chemical Engineering Journal*. 2004;102(3):277-82.
- [17]. Lv G, Wu D, Fu R. Performance of carbon aerogels particle electrodes for the aqueous phase electro-catalytic oxidation of simulated phenol wastewaters. *Journal of hazardous materials*. 2009;165(1):961-6.
- [18]. Anbia M, Amirmahmoodi S. Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions using functionalized SBA-15 as a nano-sorbent. *Scientia Iranica*. 2011;18(3):446-52.
- [19]. Seraji MM, Ghafoorian NS, Bahramian AR, Alahbakhsh A. Preparation and characterization of C/SiO₂/SiC aerogels based on novolac/silica hybrid hyperporous materials. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2015;42:146-51.
- [20]. Seraji MM, Sameri G, Davarpanah J, Bahramian AR. The effect of high temperature sol-gel polymerization parameters on the microstructure and properties of hydrophobic phenol-formaldehyde/silica hybrid aerogels. *Journal of colloid and interface science*. 2017;493:103-10.
- [21]. Yu H, Liang X, Wang J, Wang M, Yang S. Preparation and characterization of hydrophobic silica aerogel sphere products by co-precursor method. *Solid State Sciences*. 2015;48:155-62.
- [22]. Seraji MM, Seifi A, Bahramian AR. Morphology and properties of silica/novolac hybrid xerogels synthesized using sol-gel polymerization at solvent vapor-saturated atmosphere. *Materials & Design*. 2015;69:190-6.
- [23]. Seraji MM, Seifi A, Ghafoorian NS, Bahramian AR. Synthesis of Novolac-silica Hybrid Aerogel using Modified Sol-gel Polymerization in Solvent-saturated Vapor Atmosphere. 2014.
- [24]. Qin G, Yao Y, Wei W, Zhang T. Preparation of hydrophobic granular silica aerogels and adsorption of phenol from water. *Applied Surface Science*. 2013;280:806-11.
- [25]. Rodrigues LA, Campos TMB, Alvarez-Mendes MO, dos Reis Coutinho A, Sakane KK, Thim GP. Phenol removal from aqueous solution by carbon xerogel. *Journal of sol-gel science and technology*. 2012;63(2):202-10.
- Zhang F, Wu W, Sharma S, Tong G, Deng Y. Synthesis of cyclodextrin-functionalized cellulose nanofibril aerogel as a highly effective adsorbent for phenol pollutant removal. *BioResources*. 2015;10(4):7555-68.

The Potential of Efficiency Aerogel Hybrid (Carbon + Silica) in the Removal of Phenol from Aqueous Solutions and Studying Isothermal Studies, the Traditional

Ahmad Janeidi Jafari¹, Ayoub Rastegar^{2*}

1. Professor, Environmental Health Engineering and Member of Environmental Health Technology Research Center, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
2. Ph.D. Student, Department of Environmental Health Engineering, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran| Faculty of Environmental Health Engineering, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran

Abstract

Background Phenol and its derivatives are widely used as raw material in many petrochemical, chemical and pharmaceutical industries. Wastewaters from the industries mentioned above contain phenolic compounds which are highly hazardous to aquatic life. Therefore, phenolic wastewaters must be specially treated before disposing off the effluents

Materials & Methods Hybrid aerogel with structure of hydrophobicity was prepared through sol-gel synthesis followed by drying at ambient. The aerogel was used for phenol adsorption from water and the effects of phenol concentration, also contact time were studied. Batch kinetic and isotherm studies were carried out to evaluate the effects of contact time and phenol concentration. The Aerogel surface was characterized by nitrogen adsorption at 77 K.

Results The result showed that the maximum adsorption was in the concentration 250 mg L^{-1} 493.13 mg g^{-1} . The specific surface area of the synthesized aerogel is 543.4 g m^2 , the pore size is 3.24 nm with a porosity of 44 and a contact angle of 156 degrees. The Langmuir model and the pseudo-second-order fitted the experimental data

Conclusion The results showed that the phenol adsorption process involved both boundary layer diffusion and inter particle diffusion. Hydrophilic and hydrophobic surface of the aerogel is synthesized and shows the main reason for its higher adsorption efficiency of phenol.

Received: 2017/10/09
Accepted: 2018/01/23

Keywords: aerogel, hybrid, isotherm, phenol.