

حذف فنل از محلول‌های آبی توسط جاذب نانوحفره سیلیکایی MCM-41 اصلاح شده با گروه‌های آلی دی آمینی

مریم مکی^۱ (M.Sc Student)، محمدحسن احرام‌پوش^۲ (Ph.D)، محمد ملکوتیان^{۳*} (Ph.D)

۱- گروه بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران

۲- گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی یزد، یزد، ایران

۳- مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران

۴- گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران

چکیده

هدف: فنل و مشتقاتش در فاضلاب‌های صنایع مختلفی از قبیل پالایشگاه‌های نفت، کوره‌های زغال‌سنگ، کک‌سازی‌ها، کارخانه‌های پتروشیمی، فولاد و صنایع تولید رزین و پلاستیک حضور دارند. این ماده برای انسان و محیط زیست بسیار سمی می‌باشد. این پژوهش با هدف حذف فنل از محلول‌های آبی با استفاده از نانوحفره سیلیکایی MCM-41 عاملدار شده با گروه‌های آلی دی آمینی (NH₂-MCM-41) انجام شد.

مواد و روش‌ها: مطالعه آزمایشگاهی است که در بازه زمانی ۶ ماه بر روی نمونه سینتتیک و نمونه واقعی صنعت فولاد کرمان انجام شد. ابتدا جاذب نانوحفره سیلیکایی MCM-41 سنتز گردید و با گروه‌های آلی دی آمینی عاملدار شد. برای شناسایی جاذب سنتز شده از آنالیزهای XRD، FTIR، BET استفاده شد. کیفیت شیمیایی فاضلاب خام تعیین گردید. با تهیه محلول سینتتیک اثر pH، مقدار جاذب، زمان تماس، غلظت‌های متفاوت فنل بر روی محلول واقعی نیز انجام گرفت. به منظور درک بهتر فرایند جذب سینتتیک جذب و ایزوترم‌های تعادل بررسی شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که افزایش جرم جاذب و زمان تماس منجر به افزایش راندمان حذف و افزایش pH و غلظت اولیه فنل منجر به کاهش راندمان حذف می‌گردد. مطابق با نتایج، بهترین راندمان حذف در pH اسیدی رخ داده و جذب در زمان ۴۵ دقیقه به تعادل رسیده بود. در pH=۶، مقدار جاذب ۱۰ گرم بر لیتر و غلظت ۷۰ میلی‌گرم بر لیتر برای محلول‌های سینتتیک و واقعی راندمان حذف به ترتیب برابر با ۷۳ درصد و ۷۱ درصد به دست آمد. هم‌چنین، جذب فنل از ایزوترم فروندلیچ با $(R^2=0.98)$ و سینتتیک واکنش درجه دوم کاذب با $(R^2=0.99)$ پیروی نمود.

نتیجه‌گیری: نتایج به دست آمده نشان داد که نانوحفره سیلیکایی MCM-41 اصلاح شده با گروه‌های آلی دی آمینی جاذبی مناسب برای حذف آلاینده‌های آلی به‌ویژه فنل از فاضلاب صنایع می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: جذب، فنل، نانوحفره سیلیکایی، ایزوترم، سینتتیک

مقدمه

زیرزمینی به مواد شیمیایی آلی و غیر آلی مختلفی از قبیل ترکیبات فنلی، رنگ‌ها و فلزات سنگین می‌باشد [۱]. به دلیل سمی بودن فنل حتی در غلظت‌های کم و هم‌چنین به دلیل

یکی از پیامدهای توسعه سریع صنایع، تولید حجم زیاد فاضلاب و در نتیجه آلوده شدن منابع آب‌های سطحی و

و فرآیند ازن زنی برای حذف فنل از آب‌های آلوده توسعه یافته است [۸].

جاذب‌های اصلاح شده در بعضی از موارد بسیار ساده تهیه می‌شوند و خواص بسیار خوبی از نظر میزان جذب و انتخاب‌پذیری نسبت به جاذب‌های معمولی نشان می‌دهند. جاذب‌های اصلاح شده شامل طیف وسیعی از مواد متشکل از ساختارهای آلی، معدنی، بسیار طبیعی و زیست بسیار می‌باشند [۹].

کاربرد مواد میان حفره برای جذب انتخابی کاتیون‌ها، آنیون‌ها، ترکیبات آلی و فلزات سنگین بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱۰]. مواد سیلیکایی میان حفره برای اولین بار در سال ۱۹۹۲ سنتز شدند. جاذب نانوحفره سیلیکایی (MCM-41) گروهی از مواد میان حفره هستند که قطر تخلخل آن‌ها از ۱/۵-۱۰ نانومتر قابل تنظیم است. ویژگی بارز این نانو مواد عبارت است: ازحفراتی با شکل منظم، توزیع اندازه حفره‌های باریک، حجم زیاد حفره، ظرفیت جذب و مساحت سطح بسیار زیاد، همچنین تعداد زیاد گروه‌های سیلانول داخل حفره سبب واکنش‌پذیری سطحی زیاد این جاذب گردیده است [۱۱].

سیلیس مزوحفره به دلیل داشتن سطح ویژه بالا، تخلخل زیاد، کنترل‌پذیری و اندازه‌ی حفرات یکنواخت، بسیار مورد توجه محققین می‌باشد. اندازه‌ی بزرگ حفرات سیلیس مزوحفره علاوه بر فراهم آوردن شرایط عاملدار شدن این مواد توسط گروه‌های عاملی بزرگ، امکان رسیدن راحت جذب‌شونده به دیواره حفرات و در نتیجه سینتیک سریع جذب فیزیکی و شیمیایی را مهیا می‌سازد [۱۲].

عاملدار کردن دیواره‌ی حفرات سیلیس مزوحفره به عنوان مسیری ساده و پربازده به منظور افزایش سرعت و ظرفیت جذب و همچنین افزایش انتخاب‌پذیری این جاذب‌ها، مطرح است. در بین گروه‌های عاملی مختلف، گروه‌های آمینسی به دلیل واکنش آسان با گروه‌های سیلانول که روی دیواره حفرات وجود دارند و همچنین خواص خوبی که در جذب

این‌که حضور آن در منابع طبیعی آب می‌تواند سبب شکل‌گیری ترکیبات جانبی فرآیندهای گندزدایی و اکسیداسیون شود، این ماده یکی از شایع‌ترین مواد آلی آلاینده آبی می‌باشد. به طور معمول سالانه حدود ۶ میلیون تن فنل در سراسر جهان تولید می‌شود [۲]. فنل و مشتقاتش در فاضلاب صنایع مختلفی از قبیل پالایشگاه‌های نفت (۵۰۰-۶) میلی‌گرم بر لیتر، کک‌سازی‌ها (۲۸-۳۹۰۰) میلی‌گرم بر لیتر، کوره‌های زغال سنگ (۹-۶۸۰۰) میلی‌گرم بر لیتر، کارخانه‌های پتروشیمی (۲/۸-۱۲۲۰) میلی‌گرم بر لیتر، رزین و پلاستیک، فرآیندهای تولید روغن زیتون، کارخانه‌های پارچه و چرم، فرآیندهای ریخته‌گری، کارخانه‌های کاغذ و خمیر کاغذ و کارخانه‌های بازیافت کائوچو حضور دارند. فنل عمدتاً از طریق تخلیه فاضلاب این صنایع وارد محیط می‌شود. فنل ترکیبی سمی است می‌تواند اثرات مضر برای سلامت انسان و محیط داشته باشد [۳].

فنل قابل حل در آب بوده و به راحتی قابل جابه‌جایی است، که این امر احتمال وارد شدن آن را به منابع آبی پایین دست تخلیه‌ها، بسیار بالا می‌برد [۴]. استفاده از آب آلوده شده به فنل سبب تجزیه پروتئین، خوردگی بافت‌ها، ناتوانی سیستم عصبی مرکزی و همچنین آسیب به کلیه، جگر و پانکراس بدن انسان می‌شود. غلظت مجاز مشتقات فنلی، بر اساس پیشنهاد WHO در آب آشامیدنی ۱ میکروگرم بر لیتر می‌باشد. فنل حتی با غلظت‌های کم مثلاً (۲۵-۵) میلی‌گرم بر لیتر می‌تواند به آبزیان از قبیل ماهی‌ها آسیب برساند [۵].

بنابراین به منظور حفظ و کنترل سلامت انسان و محیط در مقابل اثرات مضر فنل، ضروری است که فاضلاب حاوی این ترکیبات سمی قبل از تخلیه به محیط با یک فرآیند موثر و کارآمد تصفیه گردد [۶]. اغلب روش‌های متعارف تصفیه فاضلاب برای تصفیه موثر آلاینده‌های آلی مقاوم دچار مشکل می‌شوند [۷]. بنابراین روش‌های مختلف تصفیه از قبیل جذب سطحی، اکسیداسیون شیمیایی، اکسیداسیون فتوکاتالیستی، اکسیداسیون الکتروشیمیایی، اکسیداسیون مرطوب با پراکساید

هدف از این تحقیق، سنتز نانوحفره سیلیکایی NH₂-MCM-41، بررسی کارایی نانو حفره در حذف فنل از محلول‌های آبی و بررسی تأثیر پارامترهای pH، جرم جاذب، غلظت اولیه فنول و زمان تماس بر روی فرآیند جذب بوده است. همچنین ایزوترم‌های جذب لانگمیر و فروندلیچ نیز مورد بررسی قرار گرفتند.

مواد و روش‌ها

تحقیق به صورت آزمایشگاهی است، بر روی نمونه سینتتیک و فاضلاب واقعی صنعت فولاد کرمان با تعداد نمونه ۴۶ عدد در مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان انجام گرفت.

مواد مورد استفاده: جهت انجام آزمایش‌ها و سنتز جاذب نانوحفره سیلیکایی NH₂-MCM-41 اکسید سیلیس، ستیل تری متیل آمونیوم برمید (CTMAB)، نرمال هگزان، سدیم هیدروکسید، هیدروکلریک اسید ۳۷ درصد از شرکت مرک آلمان و ۳-آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان از شرکت پنتا جمهوری چک خریداری شد. نمونه واقعی از حوضچه متعادل‌سازی فاضلاب کارخانه فولاد کرمان برداشت و تحت شرایط استاندارد به آزمایشگاه منتقل شد.

روش انجام آزمایشات: آزمایش‌ها در زمان تماس، pH، دز جاذب و غلظت‌های متفاوت فنل برای به دست آوردن شرایط بهینه در دمای محیط انجام گرفت. برای تهیه محلول سینتتیک ابتدا یک گرم فنل در یک لیتر آب مقطر حل شد. سپس رقت‌های مختلف فنل از این محلول به دست آمد. آزمایشات به صورت ناپیوسته و با تغییر فاکتورهای pH در مقادیر ۳ تا ۸ با فاصله ۱ واحد بررسی شد. مدت زمان تماس ۱۵ تا ۱۲۰ دقیقه با فاصله زمانی ۱۵ دقیقه انتخاب گردید. غلظت فنل بر حسب میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب برابر با ۳۰-۵۰-۷۰-۹۰-۱۲۰-۱۵۰ و مقدار جاذب اضافه شده به میزان (۱/۳-۰/۵-۰/۷-۱) گرم بود. اثر پارامترهای ذکر شده با ثابت نگه داشتن تمامی پارامترها و تغییر دادن یکی از آنها بررسی شد. آزمایش‌ها در ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتری شامل ۱۰۰

فلزات سنگین و ترکیبات آلی نشان می‌دهند، بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۳].

مهربان و همکاران (۲۰۰۹) حذف یون‌های فلزی با استفاده از نانوحفره سیلیکایی MCM-41 عامل‌دار شده را بررسی نمودند که با افزایش pH و غلظت اولیه راندمان حذف کاهش یافت [۱۴]. حذف آنیون نیترات با استفاده از مزوپوره‌های سیلیکایی توسط Hamodi و همکاران (۲۰۰۷) بررسی شد که با افزایش زمان تماس و جرم جاذب راندمان حذف افزایش یافت [۱۵] Mangrulkar و همکارانش (۲۰۰۸) فنل و کلروفنل را با جاذب نانوحفره سیلیکایی MCM-41 با راندمان ۴۵ و ۸۰ درصد حذف نمودند که با افزایش غلظت اولیه راندمان حذف کاهش یافت [۱۶].

ملکوتیان و همکاران (۲۰۱۴) کارایی حذف ارتوکلروفنل از محیط آبی با خاکستر فرار فعال شده نیروگاه سوخت فسیلی زرد را بررسی نمودند که با افزایش زمان تماس و جرم جاذب راندمان حذف افزایش یافت [۱۷]. کارایی پوسته غلاف گیاه آکاسیاتورتیلیس در حذف فنل توسط ملکوتیان و همکاران (۲۰۱۵) بررسی شد که با افزایش pH راندمان حذف کاهش یافت [۱۸].

ززولی و همکارانش (۲۰۱۵) با استفاده از ازناسیون کاتالیزوری با نانوکامپوزیتی کربن غلظت‌های بالای ۲ و ۴ دی نیتروفنل از فاضلاب با راندمان ۹۲ درصد حذف نمودند [۱۹]. دیانتی و همکاران (۲۰۱۳) با استفاده از نور خورشید و کاتالیزور اکسید روی ۴-کلروفنل را به میزان ۷۵ درصد حذف نمودند [۲۰]. ملکوتیان و همکاران (۲۰۱۶) حذف فتوکاتالیستی ارتوکلروفنل از محلول‌های آبی با استفاده از خاکستر فرار اصلاح شده دی اکسید تیتانیوم را بررسی نمودند که با افزایش pH و غلظت اولیه راندمان حذف کاهش یافت [۲۱]. ملکوتیان و همکاران (۲۰۱۶) کارایی نانو لوله‌های کربنی چند جداره اکسید شده با مخلوط H₂SO₄/HNO₃ جهت حذف ۴-کلروفنل از محلول‌های آبی را بررسی نمودند که راندمان حذف ۹۱/۸ درصد مشاهده شد و با افزایش غلظت اولیه راندمان حذف کاهش یافت [۲۲].

سیس مقدار ۱/۸ گرم سیلیسیوم اکسید در دمای ۸۰ سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت به آن اضافه نمودیم تا کاملاً حل شود. بعد از سرد شدن در دمای محیط مقدار ۵/۴۶ گرم از ستیل تری متیل آمونیوم برومید همراه با هم‌زدن شدید در دمای محیط به آن اضافه شد تا محلولی کاملاً یکنواخت با ویسکوزیته بالا به دست آمد. بعد از یک ساعت مقدار ۰/۳ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید به آن اضافه شد. بعد از ده دقیقه ۲۴ میلی‌لیتر آب دیونیزه اضافه گردید. ژل شیری رنگی حاصل شد که به مدت دو ساعت با شدت دور ۳۰۰ rpm هم‌زده سیس مخلوط حاصل به ظرف پلی پروپیلنی منتقل و به مدت ۳ روز در آونی با دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس قرار گرفت [۱۴].

در نهایت محلول پس از رسیدن به دمای محیط توسط صافی معمولی صاف شده، ماده جامد حاصله بعد از چندین بار شستشو با آب مقطر به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس خشک شد. پودر سفید رنگ حاصل در دو مرحله یعنی ۲ ساعت در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس و ۶ ساعت در دمای ۵۴۰ درجه سلسیوس تکلیس شد. برای آمین‌دار نمودن جاذب مقدار ۲/۵ گرم از MCM-41 تکلیس شده در بالنی ته‌گرد به همراه ۵۰ میلی‌لیتر نرمال هگزان قرار گرفت. مقدار ۲/۵ گرم معرف ۳-امینو پروپیل تری متوکسی سیلان به آن اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت ۶ ساعت رفلکس گردید. بعد از خنک شدن مخلوط تا دمای محیط نمونه صاف شده توسط ۲۰ میلی‌لیتر نرمال هگزان شسته شد و تا زمان مصرف در دسیکاتور جاذب رطوبت قرار گرفت [۲۵].

شناسایی جاذب سنتز شده: آنالیز طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) به منظور شناسایی گروه‌های آلی دی‌آمینی قرار گرفته روی سطح جاذب به وسیله دستگاه FTIR مدل TENSOR27 ساخت کشور آلمان در دانشگاه باهنر کرمان انجام شد. همچنین شناسایی ساختار کریستالی نمونه، آنالیز پراش پرتو ایکس با استفاده از تشعشع $CuK\alpha$ دستگاه XRD مدل (PANalytical) ساخت شرکت (X'Pert Pro MPD) با طول موج ۱/۵۴ آنگستروم در شرکت کارآفرینی و فناوری

میلی‌لیتر محلول فنل در سرعت ۲۰۰ rpm در دمای محیط انجام گردید. بعد از ۱ ساعت که فرایند جذب به مرحله تعادلی رسید، ۵ میلی‌لیتر از مخلوط برداشته و فاز جامد و مایع با استفاده از سانتریفیوژ (CENTRIFUGE-150) با سرعت ۳۰۰ rpm برای ده دقیقه از یک‌دیگر جدا شد. به منظور جداسازی ذرات ریز جاذب از فیلتر غشایی با روزنه ۰/۴۵ میکرومتر عبور داده و فنل با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر دوپرتوی (uv-vis Shimadzu, Japan-1800) با سل کوارتز ۱ سانتی‌متری ساخت کشور ژاپن در طول موج ۵۰۰ nm اندازه‌گیری شد. دستگاه اسپکتروفوتومی uv-vis غلظت ۵ تا ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر فنول را اندازه‌گیری می‌نماید. به منظور اطمینان از نتایج کلیه آزمایشات سه بار تکرار گردید و نتایج به صورت میانگین گزارش شد. کلیه آزمایشات تحت شرایط یکسان بر روی نمونه واقعی فاضلاب کارخانه فولاد کرمان انجام گرفت.

در پایان هر آزمایش جذب، ظرفیت جذب تعادلی عبارت از میلی‌گرم فنل جذب شده به ازای هر گرم جاذب از رابطه (۱) محاسبه گردید. همچنین درصد حذف فنل (R%) از رابطه (۲) محاسبه شد [۲۳].

$$qe = (C_0 - C_e)V/M$$

$$\%R = (C_0 - C_e)100/C_0$$

که در آن q_e ظرفیت جذب تعادلی بر حسب میلی‌گرم بر گرم، V حجم محلول بر حسب لیتر، C_0 غلظت اولیه بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، C_e غلظت تعادلی بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، M وزن جاذب بر حسب گرم است. کلیه نمونه‌برداری و آزمایشات بر اساس روش‌های مندرج در کتاب روش‌های استاندارد آب و فاضلاب چاپ بیستم انجام گردید. فاضلاب واقعی از مخزن متعادل‌کننده فاضلاب فولاد کرمان نمونه‌برداری و سپس کیفیت شیمیایی آن از نظر pH، میزان کدورت، BOD، COD اندازه‌گیری شد. برای تجزیه تحلیل داده‌ها از نرم‌افزار SPSS نسخه ۱۶ و آزمون رگرسیون، ضریب پیرسون و درجه معنی‌داری استفاده شد [۲۴].

آماده‌سازی جاذب: برای تهیه جاذب مقدار ۰/۶۴ گرم سدیم هیدروکسید در ۲۷ میلی‌لیتر آب عاری از یون حل شد،

ایران انجام شد. مساحت سطح، اندازه، حجم حفره جاذب سنتز شده از طریق آنالیز جذب و واجذب گاز نیتروژن (BET) به وسیله دستگاه (Belsorp mini II) ساخت شرکت ژاپنی BelJapan در دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شریف اندازه‌گیری شد.

نتایج

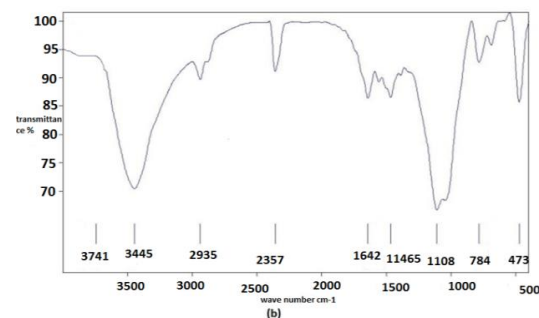
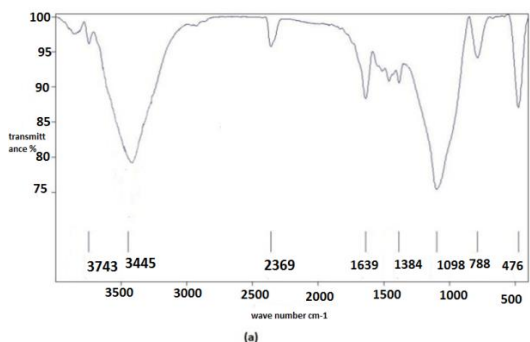
مشخصات شیمیایی فاضلاب خام کارخانه فولاد کرمان میانگین کیفیت شیمیایی فاضلاب خام کارخانه فولاد کرمان از نظر کیفیت شیمیایی، در جدول ۱ خلاصه شده است. این میانگین حاصل برداشت جمعاً شش نمونه می‌باشد که در میانه هر ماه از حوضچه متعادل‌کننده فاضلاب کارخانه برداشت شده است.

جدول ۱. مشخصات کیفیت شیمیایی فاضلاب خام کارخانه فولاد کرمان

۱۳۹۳

پارامتر	میانگین	انحراف معیار
PH	۴/۵	۱/۷
BOD(mg/L)	۱۸۵	۱۶/۵
COD(mg/L)	۸۸۰	۷۴/۳
TSS(ppm)	۴۷۹/۲	۶۹/۲
سختی (mg/L)	۲۷۵	۶۹/۱
EC(μs/cm)	۱۴۰۰	۱۳۸/۴
Ca(mg/L)	۲۴۰	۵۷/۴
Mg(mg/L)	۳۵	۶/۸
Cl(mg/L)	۲۹۸	۷۴/۵
SO4(mg/L)	۲۵	۵/۴
PO4(mg/L)	۴	۱/۱
NO3(mg/L)	۴۳	۲۱/۲
Na(mg/L)	۲۵۰	۲۶/۳
K(mg/L)	۲۱	۲/۹
آمونیاک (mg/L)	۲۳	۳/۸
غلظت فنل (mg/L)	۱۳۸	۲۵/۲
چربی و روغن (mg/L)	۹۷	۱۶/۴

مشخصات جاذب سنتز شده. در شکل ۱ طیف FTIR از جاذب MCM-41 و NH₂-MCM-41 نشان داده شده است.



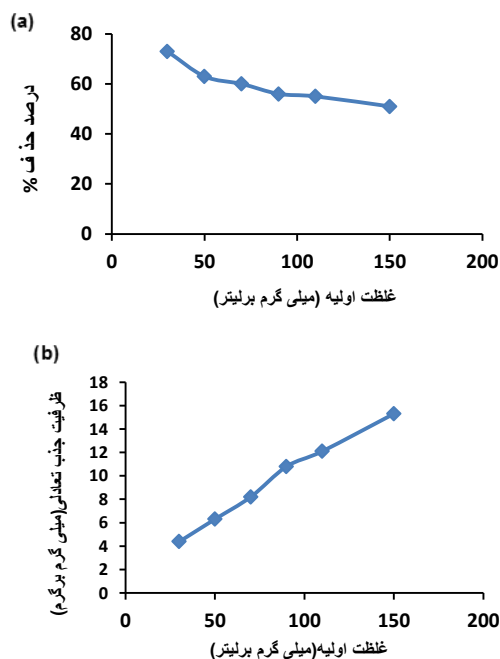
شکل ۱. FTIR (a) MCM-41 و (b) نانوحفره NH₂-MCM-41

در طیف FTIR نمونه MCM-41 شکل ۱- (a) باند پهن و گسترده در ناحیه $3700-3100\text{ cm}^{-1}$ مربوط به واکنش ساختار گروه‌های Si-OH با مولکول آب جذب شده و مکان‌های تخریب شده است. برای ارتعاشات Si-O-Si در ناحیه 1099 cm^{-1} کشش غیر متقارن، در ناحیه 800 cm^{-1} کشش متقارن و در ناحیه 476 cm^{-1} ارتعاشات خمشی دیده می‌شود. در طیف FTIR نمونه NH₂-MCM-41 در شکل ۱- (b) نشان داده شده است. باندهای پهن مشاهده شده در نواحی $1642-1645\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش خمشی گروه N-H می‌باشد. کشش N-H در ناحیه $3050-2850\text{ cm}^{-1}$ و کشش C-N در ناحیه $1108-1010\text{ cm}^{-1}$ با باند گسترده گروه Si-OH هم‌پوشانی دارد.

در شکل ۲ طیف XRD از نمونه NH₂-MCM-41 نشان داده شده است.

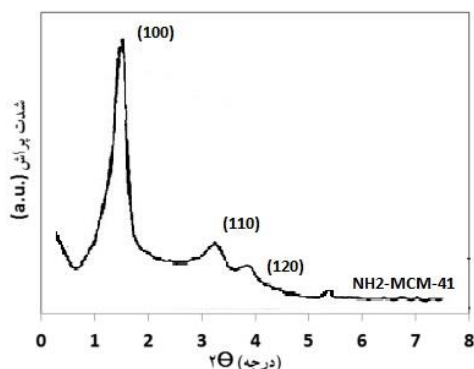
بیشترین میزان جذب به دست آمد. با افزایش بیش‌تر pH از ۶ تا ۸ درصد جذب کاهش یافت. در حالی که بالاترین راندمان حذف در نمونه واقعی در این مرحله از آزمایش ۷۰ درصد مشاهده شد.

اثر غلظت مختلف جاذب بر میزان جذب فنل: نتایج حاصل از تاثیر غلظت اولیه فنل بر میزان جذب در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۴. (a) تاثیر غلظت اولیه محلول بر میزان جذب فنل با جاذب NH₂-MCM-41 (pH=۶) و مقدار جاذب ۱۰ گرم بر لیتر، (b) تاثیر غلظت اولیه محلول بر میزان ظرفیت جذب جاذب NH₂-MCM-41 (pH=۶) و مقدار جاذب ۱۰ گرم بر لیتر)

بیشینه ظرفیت جذب فنل به وسیله جاذب NH₂-MCM-41 در غلظت ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر بوده و معادل ۱۵/۳ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد، ولی در این حالت درصد حذف کاهش یافت و به ۵۱ درصد رسید. به دلیل این‌که با افزایش غلظت راندمان حذف کاهش می‌یابد. غلظت بهینه ۷۰ میلی‌گرم بر لیتر انتخاب شد که همراه با افزایش میزان ظرفیت جذب، راندمان حذف فنل ۶۰ درصد حاصل شد. بیش‌ترین راندمان حذف در نمونه واقعی در غلظت فنل ۷۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH=۶ و مقدار جاذب ۱۰ گرم بر لیتر، زمان تماس ۴۵ دقیقه ۶۹ درصد مشاهده گردید.

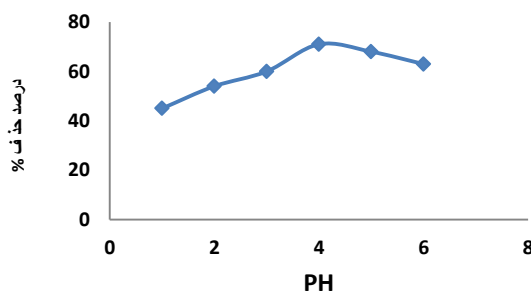


شکل ۲. الگوی XRD میان حفره NH₂-MCM-41

الگوهای پراش پرتو X جاذب پیکی با شدت بالا در $2\theta = 1/5$ را نشان می‌دهد که در کنار آن دو پیک با شدت پایین به ترتیب در زاویه 2θ معادل با $3/2$ و $3/9$ مشاهده شد. حضور این پیک‌ها در زوایای 2θ موید تشکیل حفرات با ساختار شش وجهی منظم است.

اندازه‌گیری مساحت سطح با جذب گاز نیتروژن و محاسبه به روش BET انجام شد. نتایج آنالیز نشان داد که نمونه NH₂-MCM-41 دارای مساحت ۳۴۳ متر مربع، حجم حفره معادل ۱۷/۵ سانتی‌متر مکعب بر گرم و میانگین قطر منافذ ۵/۳ نانومتر می‌باشد.

اثر pH بر میزان جذب فنل: نتایج حاصل از تاثیر pH بر میزان جذب فنل در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۳. تاثیر pH اولیه محلول بر میزان جذب فنل با جاذب NH₂-MCM-41 (غلظت فنل ۷۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH=۶) و مقدار جاذب ۱۰ گرم بر لیتر)

با افزایش pH محلول از ۳ تا ۶ درصد حذف فنل افزایش یافت. در pH برابر ۳ کم‌ترین میزان جذب و در pH برابر ۶

دقیقه درصد جذب تغییری نداشت. با اعمال شرایط بهینه بر روی نمونه واقعی راندمان حذف ۷۶ درصد تعیین شد.

راندمان حذف در نمونه واقعی: در نمونه واقعی آلاینده‌های دیگر وجود دارند که باعث کاهش راندمان حذف گردید. (۵۹ درصد) به دلیل راندمان کم حذف در نمونه واقعی (۵۹ درصد) بر روی نمونه واقعی پیش تصفیه انجام شد (رقیق‌سازی) و باعث شد راندمان حذف بهتری به دست آید. (۷۱ درصد) راندمان حذف در شرایط بهینه برای نمونه سینتتیک (۷۳ درصد) مشاهده شد و در محلول واقعی با رقیق‌سازی (۷۱ درصد) به دست آمد.

نتایج آزمایشات ایزوترم جذب: نتایج حاصل از بررسی ایزوترم‌های جذب نشان داد که جذب فنل با نانوحفره سیلیکایی از ایزوترم فروندلیج با توجه به ضریب همبستگی بالا ($R^2=0/98$) تبعیت می‌نماید. پارامترهای اصلی آن طبق جدول ۲ به دست آمد. نتایج حاصل از بررسی سینتتیک فرایند نشان داد که جذب فنل از سینتتیک درجه دوم کاذب با ضریب همبستگی ($R^2=0/99$) تبعیت می‌نماید. نتایج نشان داد مقدار به دست آمده برای $q_e=10/3$ (mg/g) و ثابت سرعت آن (k_2) برابر با $0/11$ شد.

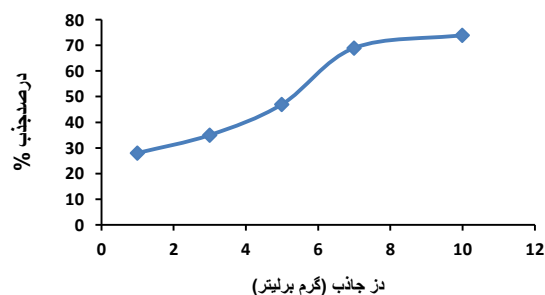
جدول ۲. پارامترهای مدل فروندلیج و لانگمیر برای جذب فنل

پارامترهای مدل لانگمیر		پارامترهای مدل فروندلیج			آنیون	
R^2	B	q_m (mg/g)	R^2	N		K_f (l/mg)
۰/۹۱	۰/۰۲۱	۲۴/۳	۰/۹۸	۱/۷۲	۱/۲۳	فنل

بحث و نتیجه‌گیری

در طیف FTIR تمامی پیک‌های مشاهده شده در ناحیه $473-784-1108$ مربوط به پیوند Si-O-Si در شبکه متراکم سیلیکایی است. بعد از عامل‌دار شدن نمونه با گروه‌های آمینسی کشش N-H در ناحیه $3050-2850$ cm^{-1} مشاهده گردید. این نتایج نشان می‌دهد که جاذب نانوحفره آمین‌دار شده است و موید تشکیل نانوحفره NH_2 -MCM-41 است. نتایج به دست آمده با نتایج Li و همکاران مطابقت دارد [۲۶].

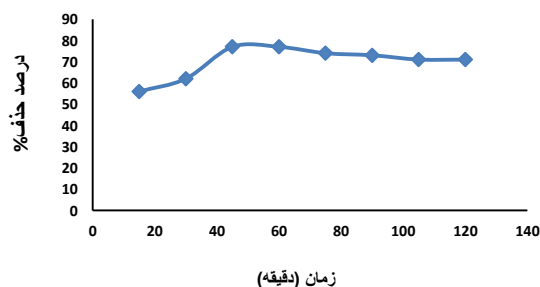
اثر مقادیر مختلف جاذب بر میزان جذب فنل: نتایج حاصل از تاثیر دز جاذب نانوحفره سیلیکایی بر میزان جذب در شکل ۵ نشان داده شده است.



شکل ۵. تاثیر مقدار جاذب بر میزان جذب فنل با جاذب NH_2 -MCM-41 (pH=۶) و مقدار جاذب ۱۰ گرم بر لیتر

آزمایش جذب در مقادیر مختلف دز جاذب شامل ۱، ۳، ۵، ۷، ۱۰ گرم بر لیتر و در غلظت اولیه ۷۰ میلی‌گرم بر لیتر و pH برابر با ۶ انجام شد. با افزایش دز جاذب، به دلیل زیاد بودن مساحت سطح جاذب و در نتیجه ازدیاد تعداد مکان‌های فعال برای جذب فنل، درصد حذف آلاینده افزایش یافته است. بیش‌ترین درصد جذب فنل در دز ۱۰ گرم بر لیتر مشاهده شد که برابر با ۷۴ درصد بود. با اعمال شرایط بهینه تعیین شده بر روی نمونه واقعی راندمان حذف ۷۱ درصد تعیین گردید.

اثر زمان تماس بر میزان جذب فنل: نتایج حاصل از تاثیر زمان تماس بر میزان جذب در شکل ۶ نشان داده شده است.



شکل ۶. تاثیر زمان تماس بر میزان جذب فنل با جاذب NH_2 -MCM-41 (pH=۶) و مقدار جاذب ۱۰ گرم بر لیتر

با افزایش زمان تماس فرصت بیشتری در اختیار جاذب و جذب‌شونده قرار گرفته تا عمل جذب بهتر صورت گیرد. حداکثر جذب در زمان ۴۵ دقیقه محاسبه شد که راندمان حذف به ۷۹ درصد رسید و با افزایش زمان تماس تا ۱۲۰

حذف فنل از محلول‌های آبی استفاده نمودند. در این مطالعه حذف فنل با افزایش pH کاهش یافت که با نتایج این تحقیق مطابقت دارد [۲۸]. کارایی حذف فنل توسط بذرافشان و همکاران (۲۰۱۳) با استفاده از خاکستر پوست پسته بررسی شد. بالاترین راندمان حذف در pH اسیدی رخ داد که با نتایج این مطالعه مطابقت دارد [۲۹]. ملکوتیان و همکاران (۲۰۱۰) کارایی فرایند اکسیداسیون فنتون در حذف فنل را بررسی نمودند. در این تحقیق راندمان حذف فنل در pH اسیدی افزایش یافت و با نتایج این مطالعه همخوانی دارد [۳۰]. تجزیه تحلیل آماری با توجه به ضریب همبستگی نشان می‌دهد، بین pH و راندمان حذف با $r=0/8$ رابطه مستقیم وجود دارد و همچنین داده‌های آماری رابطه معنی‌داری بین pH و راندمان حذف نشان نداد. ($p=0/60$).

میزان بهینه جاذب ۱۰ گرم بر لیتر تعیین گردید که با ۷۴ درصد از بالاترین راندمان و در ۱ گرم بر لیتر از کم‌ترین راندمان حذف برخوردار می‌باشد. با افزایش دز جاذب، به دلیل زیاد بودن مساحت سطح جاذب و در نتیجه ازدیاد تعداد مکان‌های فعال برای جذب فنل، درصد حذف آلاینده افزایش یافته است. با اعمال شرایط بهینه تعیین شده بر روی نمونه واقعی راندمان حذف ۷۱ درصد تعیین گردید. رحمانی و همکاران (۲۰۱۱) حذف فنل با پامیس اصلاح شده با مس را بررسی نمودند. در این مطالعه با افزایش دز جاذب میزان حذف فنل افزایش یافت که با نتایج این مطالعه همخوانی دارد [۳۱]. ملکوتیان و همکاران (۲۰۱۶) حذف فتوکاتالیستی ارتوکلو فنل از محلول‌های آبی با استفاده از خاکستر فرار اصلاح شده دی اکسید تیتانیوم را بررسی نمودند. با افزایش دز جاذب راندمان حذف افزایش یافت که با نتایج این مطالعه همخوانی دارد [۲۱].

خسروی و همکارانش (۲۰۱۳) از پوست کربنه شده درخت سنجد اصلاح شده با نانوذرات اکسید روی برای حذف فنل از محلول‌های آبی استفاده نمودند. با افزایش میزان حذف فنل افزایش یافت که با نتایج این تحقیق مطابقت دارد [۲۸]. تجزیه تحلیل‌های آماری نشان داد، بین مقادیر مختلف

در طیف XRD به جز پیک شارپ مشاهده شده در صفحه ۱۰۰ دو پیک ضعیف در صفحات ۱۱۰ و ۱۲۰ مشاهده می‌گردد حضور این پیک‌ها در زوایای θ 2 مویید تشکیل حفرات با ساختار شش وجهی منظم است. نتایج حاصل از این آنالیز با نتایج حاصل از مطالعه parida و همکاران همخوانی دارد [۲۷].

اندازه‌گیری مساحت سطح با جذب گاز نیتروژن و محاسبه به روش BET انجام شد. طبق طبقه‌بندی IUPAC مواد منفذدار بر اساس اندازه قطر داخلی منافذ به سه گروه ریزحفره (کم‌تر از ۲ نانومتر)، میان حفره (بین ۲ تا ۵ نانومتر) و بزرگ حفره (بیش‌تر از ۵۰ نانومتر) دسته‌بندی می‌شوند. بر اساس آنالیز BET که روی نمونه NH₂-MCM-41 انجام گرفت، قطر داخلی جاذب ۵/۳ نانومتر گزارش شد. در نتیجه جاذب سنتز شده در گروه مواد منفذدار میان حفره قرار می‌گیرد [۱۴].

یکی از ویژگی‌های مواد میان حفره داشتن مساحت سطح زیاد است. همان‌طور مشاهده می‌گردد نمونه NH₂-MCM-41 دارای مساحت سطح بسیار بالایی است به ازای هر گرم از نمونه سطحی معادل ۳۴۳ متر مربع دارد که گروه‌های آمینوسی موجود در سطح نمونه مکان‌های فعال زیادی برای جذب فنول فراهم می‌آورد و ظرفیت جذب جاذب را افزایش می‌دهد. در حقیقت گروه‌های آمینوسی با گروه هیدروکسیل در سطح جاذب سیلیسی پیوند هیدروژنی ایجاد می‌نماید.

بیش‌ترین میزان حذف در pH اسیدی انجام شد. در pH‌های پایین بار جاذب مثبت بوده و یک تبادل الکترون در بین جاذب و حلقه آروماتیکی فنل رخ می‌دهد و سبب افزایش نیروی جذب بین جاذب و فنل می‌گردد. در pH‌های بالا، یونیزاسیون فنل اتفاق افتاده و سبب افزایش یون OH⁻ در محیط می‌شود. از طرفی بار جاذب نیز منفی بوده که این امر سبب افزایش نیروی دافعه بین جاذب و فنل می‌گردد. همان‌طور که مشاهده گردید در pH برابر ۶ بیش‌ترین میزان حذف و در pH برابر ۸ کم‌ترین میزان حذف رخ داد.

خسروی و همکارانش (۲۰۱۳) از پوست کربنه شده درخت سنجد اصلاح شده با نانو ذرات اکسید روی برای

جاذب و راندمان حذف با ضریب بیرسون $r=0/97$ رابطه مستقیم وجود دارد و تجزیه تحلیل آماری رابطه معنی‌داری بین مقادیر مختلف جاذب و راندمان حذف نشان نداد. ($p=0/50$).

با افزایش غلظت اولیه فنل تعداد آنیون‌های در حال رقابت برای پیوند با گروه‌های فعال آمین موجود در سطح جاذب زیادتر می‌شود و در نتیجه مکان‌های فعال جاذب اشباع می‌شود. به عبارت دیگر ظرفیت جذب جاذب با زیاد شدن غلظت آنیون‌های فنل در محلول افزایش می‌یابد. رحمانی و همکاران (۲۰۱۱) حذف فنل با پامیس اصلاح شده با مس را بررسی نمودند. با افزایش غلظت اولیه میزان حذف فنل کاهش یافت که با نتایج این مطالعه همخوانی دارد [۳۱]. خسروی و همکارانش (۲۰۱۳) از پوست کربنه شده درخت سنجد اصلاح شده با نانو ذرات اکسید روی برای حذف فنل از محلول‌های آبی استفاده نمودند. در این مطالعه حذف فنل با افزایش غلظت اولیه کاهش یافت که با نتایج این تحقیق مطابقت دارد [۲۸]. ملکوتیان و همکاران (۲۰۱۰) کارایی فرایند اکسیداسیون فنتون در حذف فنل را بررسی نمودند. در این تحقیق راندمان حذف فنل با کاهش غلظت اولیه افزایش یافت که با نتایج این مطالعه همخوانی دارد [۳۰]. ملکوتیان و همکاران (۲۰۱۶) کارایی نانو لوله‌های کربنی چند جداره اکسید شده با مخلوط H_2SO_4/HNO_3 جهت حذف ۴-کلروفنل از محلول‌های آبی را بررسی نمودند. با افزایش غلظت اولیه راندمان حذف کاهش یافت که با نتایج این مطالعه مطابقت دارد [۲۲]. تجزیه تحلیل آماری با توجه به ضریب همبستگی نشان می‌دهد، بین زمان تماس و راندمان حذف با $r=0/56$ رابطه مستقیم وجود دارد و همچنین داده‌های آماری رابطه معنی‌داری بین غلظت و راندمان حذف نشان نداد. ($p=0/70$).

با افزایش زمان تماس آلاینده با جاذب راندمان حذف فنل افزایش یافت. این افزایش جذب می‌تواند ناشی از افزایش تعداد برخوردهای بین آلاینده و جاذب باشد که هر چه زمان ماند بیشتر شود، احتمال برخورد بین جاذب و آلاینده افزایش می‌یابد و در نتیجه راندمان حذف بیشتر می‌شود.

بهترین زمان تماس ۴۵ دقیقه انتخاب گردید که بازدهی حذف به ۷۹ درصد رسید و با افزایش زمان تماس تا ۱۲۰ دقیقه درصد راندمان حذف تقریباً ثابت بوده است. کارایی حذف فنل توسط بذرافشان و همکاران (۲۰۱۳) با استفاده از خاکستر پوست پسته بررسه شد. راندمان حذف با افزایش زمان تماس افزایش یافت که با نتایج این تحقیق همخوانی دارد [۲۹]. بیگلری و همکاران (۲۰۱۳) کارایی فرایند الکتروشیمیایی با استفاده از الکتروود آهن و آلومینیوم در حذف فنل را بررسی نمودند. نتایج نشان داد با افزایش زمان ماند راندمان حذف فنل افزایش یافت که با نتایج این مطالعه مطابقت دارد [۳۲]. ملکوتیان و همکاران (۲۰۱۶) کارایی نانو لوله‌های کربنی چند جداره اکسید شده با مخلوط H_2SO_4/HNO_3 جهت حذف ۴-کلروفنل از محلول‌های آبی را بررسی نمودند. با افزایش زمان تماس راندمان حذف افزایش یافت که با نتایج این تحقیق همخوانی دارد [۲۲]. تجزیه تحلیل آماری با توجه به ضریب همبستگی نشان می‌دهد، بین زمان تماس و راندمان حذف با $r=0/56$ رابطه مستقیم وجود دارد و همچنین داده‌های آماری رابطه معنی‌داری بین غلظت و راندمان حذف نشان نداد. ($p=0/70$).

ایزوترم جذب چگونگی فعل و انفعالات بین جاذب و جسم حل‌شونده را تشریح می‌نماید. تحلیل ایزوترم جذب به منظور دستیابی به یک معادله جهت نمایش دقیق نتایج و طراحی سیستم‌های جذب بسیار مهم است [۳۳]. به طور کلی از مطالعه ایزوترم‌ها برمی‌آید که جذب فنل بر روی جاذب نانوحفره سیلیکایی با انرژی و قدرت جذب بیشتری صورت می‌گیرد. سینتیک جذب به خواص فیزیکی و شیمیایی ماده جاذب بستگی دارد که مکانیزم جذب را تحت تأثیر قرار می‌دهد. ایزوترم جذب از مدل فروندلیچ با $R^2=0/98$ تبعیت می‌کند. مدل سینتیک درجه دوم کاذب با توجه به ضرایب تعیین $R^2=0/99$ نتایج را به خوبی پوشش می‌دهد. در این مطالعه عواملی مانند غلظت اولیه فنل، زمان تماس، pH اولیه و مقدار جاذب برای حذف فنل از محلول بر حذف فنل موثر می‌باشد. در شرایط بهینه بر روی نمونه سینتیک و

[2] Busca G, Berardinelli S, Resini C, Arrighi L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. *J Hazard Mater* 2008; 160: 265-288.

[3] Moussavi G, Barikbin B, Mahmoudi M. The removal of high concentrations of phenol from saline wastewater using aerobic granular SBR. *J Chem Eng* 2010; 158: 498-504.

[4] Wang L, Li Y, Yu P, Xie Z, Luo Y, Lin Y. Biodegradation of phenol at high concentration by a novel fungal strain *Paecilomyces variotii* JH6. *J Hazard Mater* 2010; 183: 366-371.

[5] Yan J, Jianping W, Hongmei L, Suliang Y, Zongding H. The biodegradation of phenol at high initial concentration by the yeast *Candida tropicalis*. *J Biochem Eng* 2005; 24: 243-247.

[6] Moussavi G, Mahmoudi M, Barikbin B. Biological removal of phenol from strong wastewaters using a novel MSBR. *J Water Res* 2009; 43: 1295-1302. (Persian)

[7] Yogeswary P, Yusof M, Amin N. Degradation of phenol by catalytic ozonation. *J Chem Nat Eng* 2007; 2: 34-46.

[8] Qu X, Zheng J, Zhang Y. Catalytic ozonation of phenolic wastewater with activated carbon fiber in a fluid bed reactor. *J Colloid Interf Sci* 2007; 309: 429-434.

[9] Koh SM, Dixon JB. Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene." *J Appl Clay Sci* 2001; 18: 111-122.

[10] Heidari A, Younesi H, Mehraban Z. Removal of Cd(II), Ni(II) and Pb(II) Ions in an aqueous solution by chemically modified nanoporous MCM-41. *J Chem Eng* 2009; 153: 70-79.

[11] Srisuda S, Virote B. Adsorption of formaldehyde vapor by amine-functionalized mesoporous silica materials. *J Environ Sci* 2008; 20: 379-384.

[12] Çýtak A, Erdem B, Erdem S, Öksüzöđlü RM. Synthesis, characterization and catalytic behaviour of functionalized mesoporous SBA-15 with various organo-silanes. *J Colloid Interf Sci* 2011; 6: 301-307.

[13] Yokoi T, Kubota Y, Tatsumi T. Aminofunctionalized mesoporous silica as base catalyst and adsorbent. *J Appl Catal B: Gen* 2012; 7: 56-62.

[14] Mehraban Z, Heidari A, Younesi H. Removal of Ni(II), Cd(II) and Pb(II) from a ternary aqueous solution by amino functionalized mesoporous and nano mesoporous silica. *J Chem Eng* 2009; 153: 70-79.

[15] Hamoudi S, Saad R, Belkacemi K. Adsorptive removal of phosphate and nitrate anions from aqueous solutions using ammonium-functionalized mesoporous silica. *J Ind Eng Chem Res* 2007; 46: 8806-8812.

[16] Mangrulkar PA, Kamble SP, Meshram J, Rayalu SS. Adsorption of phenol and o-chlorophenol by mesoporous MCM-41. *J Hazard Mater* 2008; 160: 414-421.

[17] Malakootian M, Mesdaghinia AR, Rezaei Sh. Efficiency of ortho-chlorophenol removal from aqueous solutions using activated Fly Ash of Zarand Fossil Fuel Power Plant. *J Pub Health Res* 2014; 12: 82-92.

[18] Malakootian M, Jafari MH, Mahvi AH, Jonidi Jafari A. Efficiency of acacia tortillis plant pod shell as a low cost and available adsorbent for the removal of phenol. *J Water Wastewater* 2015; 2: 124-132. (Persian)

[19] Dadban Shahamat Y, Zazouli MA, Asgharnia H, Dehghanifard E. Evaluation of rapid purification of high concentrations of 2, 4-Dinitrophenol in wastewater using catalytic ozonation with carbonaceous nanocomposite. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2015; 25: 138-149. (Persian).

[20] Dianati Tilaki R, Zazouli MA, Yazdani J, Alamgholilu M, Rostamali E. Degradation of 4-chlorophenol by sunlight using catalyst of zinc oxide. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2013; 23: 196-201. (Persian).

[21] Malakootian M, Mesdaghinia AR, Rezaei Sh. The photocatalytic removal of ortho chlorophenol from aqueous solution using modified fly ash - titanium dioxide. *J Water Wastewater* 2016; 27: 14-21. (Persian)

[22] Malakootian M, Mehdizadeh H. Performance evaluation of multi walled carbon nanotubes oxidized with a mixture of H₂SO₄/HNO₃ in removal of 4-chlorophenol

نمونه واقعی فاضلاب کارخانه فولاد کرمان حذف فنل به میزان ۷۳ و ۷۱ درصد گزارش شد. نتایج حاصل از تحقیق حاضر نشان داد که جاذب نانوحفره سیلیکایی MCM-41 اصلاح شده با آمین یعنی NH₂-MCM-41 به دلیل داشتن مساحت سطح بالا و داشتن گروه‌های عاملی آمینی، جاذبی موثر و کارآمد برای حذف فنل از فاضلاب صنایع معدنی است. جاذب‌های سیلیکایی در مقایسه با دیگر جاذب‌ها مانند (نانوله‌های کربنی، جاذب‌های طبیعی) به دلیل داشتن گروه‌های عاملی در سطح کارایی حذف بیش‌تری دارند. هم‌چنین این جاذب‌ها را می‌توان بعد از استفاده احیا نمود و مجدداً استفاده کرد که موجب کاهش هزینه‌ها می‌گردد. با این وجود، جاذب‌های سیلیکایی هنوز در ابعاد آزمایشگاهی تولید می‌شوند و استفاده از آن‌ها در ابعاد وسیع در گرو مطالعات بیش‌تر در زمینه مکانیزم جذب آن‌ها و هم‌چنین وجود داده‌های تجربی و بهبود بیش‌تر مدل‌های جذب است. پیشنهاد می‌گردد در مطالعات آتی جاذب سیلیکایی MCM-41 با گروه‌های عاملی دیگر نیز اصلاح شود و کارایی جذب آن برای سایر آلاینده‌های زیست محیطی بررسی گردد.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل پایان‌نامه دانشجویی در مقطع کارشناسی ارشد رشته مهندسی بهداشت محیط می‌باشد. هم‌چنین جزو طرح‌های تحقیقاتی مصوب مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان با کد ۹۳/۵۲۰ است که زیر نظر این مرکز و با حمایت مالی معاونت تحقیقات و فن‌آوری این دانشگاه انجام یافته، بدین‌وسیله از مساعدت‌های آنان که هموارکننده انجام این پژوهش بوده است، سپاس‌گزار می‌نماید.

منابع

[1] Senturk HB, Ozdes D, Gundogdu A, Duran C, Soylyak M. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: kinetic and thermodynamic study. *J Hazard Equilibrium Mater* 2009; 172: 353-360.

- [28] Khosravi R, Fazlzade M, Samadi Z, Mostafavi H, Taghi zade AA, Dorri H. Investigation of phenol adsorption from aqueous solution by carbonized service bark and modified-carbonized service bark by ZnO. *J Health Hygiene* 2013; 4: 21-30. (Persian).
- [29] Bazrafshan E, Mostafapour F, Heidarinezhad F. Phenol removal from aqueous solutions using Pistachio hull ash as a low cost adsorbent. *Q. J Sabzevar Univ Med Sci* 2013; 20: 142-153. (Persian).
- [30] Malakootian M, Asadi M. Efficiency of fenton oxidation process in removal of phenol in aqueous solutions. *J Water Wastewater* 2010; 3: 46-52. (Persian)
- [31] Rahmani A, Asgari F, Asgari GH, Hedayati kamran E, Alijani F. Investigation of phenol removal from aqueous solutions using copper-impregnated pumice. *J Hamedan Univ Med Sci* 2011; 17: 50-56. (Persian).
- [32] Biglari H, Bazrafshan E. Performance evaluation of electrochemical process using Iron and aluminum electrodes in phenol removal from synthetic aqueous environment Iran. *J Health Environ* 2013; 5: 445-456.
- [33] Wan Ngah WS, Hanafiah M. Adsorption of copper on rubber (*Hevea brasiliensis*) leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *J Biochem Eng* 2008; 39: 521-530.
- from aqueous solutions. *J Ilam Univ Med Sci* 2016. (Persian).
- [23] Vasconcelos HL, Camargo TP, Gonçalves NS, Neves A, Laranjeira MC, Fávere VT. Chitosan crosslinked with a metal complexing agent: Synthesis, characterization and copper(II) ions adsorption. *J React Funct Polym* 2008; 68: 572-579.
- [24] American Public Health Association (APHA). Standard methods for the examination of water and wastewater, 21th ed, APHA, AWWA, WEF. USA: Washington DC, 2005.
- [25] Ho KY, McKay G, Yeung KL. Selective adsorbents from ordered mesoporous silica. *J Langmuir* 2003; 19: 3019-3024.
- [26] Li J, Miao M, Hao Y, Zhao J, Sun X, Wang L. Synthesis amino-functionalization of mesoporous silica and its adsorption of Cr(VI). *J Colloid Interf Sci* 2008; 318: 309-314.
- [27] Parida K, Gopal Mishra k, Kumar Dash S. Amine functionalized MCM-41: An active and reusable catalyst for Knoevenagel condensation reaction. *J Mol Catal A Chem* 2009; 310: 93-100.

Phenol removal from aqueous solutions by nanoporous MCM-41 silica adsorbent modified with diamine group

Maryam Macky (M.Sc)¹, Mohammad Hasan Ehrampoosh (Ph.D)², Mohammad Malakootian (Ph.D)^{*4,3}

1- Dept. of Environmental Health, School of public Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

2- Dept. of Environmental Health, School of public Health, Yazd Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran

3- Environmental Health Engineering Research Center, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

4- Dept. of Environmental Health, School of public Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

(Received: 23 Jul 2016; Accepted: 12 Jun 2017)

Introduction: Phenol and its derivatives are common organic pollutants existing in wastewater of many industries such as oil refineries, coal processing, coking operations, petrochemical, Cementite, resin and plastic manufacturing industries. Correspondingly, Phenol is very toxic for human and environment. In the present study, removal of Phenol from aqueous solution using the mesoporous MCM-41 silica functionalized with diamine group (NH₂-MCM-41) was investigated.

Materials and Methods: This experimental study was done in samples of synthetic and real wastewater from Kerman Cementite factory within six months. The modification of mesoporous MCM-41 materials by grafting diamine functional groups directly to the surface of a solid adsorbent was studied. The structure of the synthesis materials was characterized by XRD, BET and FT-IR. The chemical quality of crude sample and its Phenol was determined and then the influence of pH, adsorbent amount and time on the removal of Phenol was evaluated. Then, the optimal conditions for each of these parameters were determined. The same experiments were done for samples of real wastewater. In order to understand the process of adsorption, kinetics of absorption isotherms equilibrium was also studied.

Results: The results showed that increasing the adsorbent dose and contact time led to increasing of the removal efficiency and increasing pH and also the initial phenol concentration led to reducing of removal efficiency. According to the results, the best removal efficiency occurred at acidic pH and adsorption equilibrium time was 45 min. The highest percentage of Phenol adsorption was observed at pH= 6, initial phenol concentration 70 mg/L, adsorbent amount of 10 g/L for synthetic solution with removal efficiency of 73% and for real solution with the efficiency of 71%. The findings revealed that the removal of Phenol followed the freundlich isotherm (R²=98%) and the second order synthetic model (R²=99%).

Conclusion: The results showed that the NH₂-MCM-41 materials are effective adsorbents for the Phenol removal from industrial wastewater.

Keywords: Adsorption, Phenol, Nanoporous MCM-41Silica, Isotherm, kinetic

* Corresponding author. Tel: +98 34-31325128

m.malakootian@yahoo.com