

بررسی کارایی نانوس اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی در حذف E -کلروفنل از محیط‌های آبی

عبدالمطلب صید محمدی^۱، قربان عسگری^۱، علیرضا رحمانی^۲، امیر شعبانلو^{۳*}

۱. مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی موثر بر سلامت، استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۲. استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۳. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۹۳۷۳۲۶۹۹۶۵. فکس: ۰۸۱۱۸۳۸۰۵۰۹. ایمیل: Shabanlo_a@yahoo.com

چکیده

زمینه و هدف: کلروفنل‌ها به طور معمول در فاضلاب بسیاری از صنایع وجود دارند و ترکیباتی مقاوم در محیط زیست محسوب می‌شوند. هدف از این مطالعه بررسی کارایی نانوس اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی تترا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید در حذف E -کلروفنل از محیط‌های آبی بود.

روش کار: این مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی و در سیستم جذب ناپیوسته انجام شد. تاثیر پارامترهای مختلف نظیر؛ اصلاح در شرایط با pH مختلف، pH اولیه محلول، میزان بارگذاری سورفکتانت، دوز جاذب، غلظت اولیه E -کلروفنل، و زمان تماس بررسی گردید. ساختار نانوس اصلاح شده با طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) و طیف سنج پراش اشعه ایکس (XRD) بررسی شد. داده‌های حاصل از آزمایشات جذب، با مدل ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ و سینتیک جذب درجه یک کاذب و درجه دو کاذب بررسی شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد با افزایش pH محلول از ۳ به ۱۱ حذف E -کلروفنل افزایش داشت به طوری که بیشترین جذب E -کلروفنل در pH اولیه محلول برابر ۱۱ و برای نانوس اصلاح شده در شرایط اسیدی با pH برابر ۴/۵ بود، در این شرایط و بعد از ۱۲۰ دقیقه کارایی حذف E -کلروفنل برابر ۹۴/۵ درصد به دست آمد. کارایی حذف E -کلروفنل با افزایش میزان بارگذاری سورفکتانت از ۰/۲۵ تا ۲ برابر میزان ظرفیت تبادل کاتیون نانوس کارایی حذف را از ۶۹/۲۵ درصد به ۹۴/۵ درصد افزایش داد و با افزایش این پارامتر از ۳ به ۴، کارایی حذف E -کلروفنل کاهش یافت. با افزایش غلظت E -کلروفنل و دوز جاذب کارایی حذف E -کلروفنل به ترتیب کاهش و افزایش یافت. جذب E -کلروفنل بر نانوس اصلاح شده با مدل لانگمیر و سینتیک درجه دو کاذب مطابقت داشت. ظرفیت جذب حداکثری (q_m) برابر ۲۵/۷۷ mg/g به دست آمد. آنالیز طیف FTIR نشان داد اصلاح به دلیل ایجاد باندهای جدید در جایگاه ۲۹۱۹، ۲۸۵۱ و 1469cm^{-1} موفقیت آمیز بوده است. طیف XRD نشان داد فاصله بین لایه‌ای رس بعد از اصلاح از ۱۷ به 24A° افزایش داشت.

نتیجه گیری: اصلاح نانوس با سورفکتانت کاتیونی تترا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید با تغییر خاصیت جاذب از آب دوست به آب گریز سبب افزایش کارایی جاذب در حذف E -کلروفنل از محیط‌های آبی شد.

واژه‌های کلیدی: نانوس رس، نانوس اصلاح شده، سورفکتانت کاتیونی، E -کلروفنل، جذب

دریافت: ۹۳/۲/۱۵ پذیرش: ۹۳/۸/۱۸

مقدمه

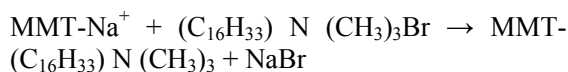
مهم‌ترین این ترکیبات، گروه کلروفنل‌ها می‌باشد (۱). مقاومت این ترکیبات به اندازه‌ای ست که نیمه عمر این ترکیبات در آب با حالت هوازی به طور متوسط به سه و نیم ماه نیز می‌رسد (۲). کلروفنل‌ها با

حضور آلاینده‌های آلی مقاوم و سمی در محیط زیست به ویژه منابع آبی، کاربرد فرآیندهای متداول تصفیه آب و فاضلاب را محدود کرده است، از

غلظت‌های بالایی در فاضلاب صنایعی نظیر: کاغذ، داروسازی، تولید آفت کش و مواد ضد عفونی کننده، تولید پلاستیک و رزین، ساخت خودرو و صنعت نفت و استخراج سوخت‌های فسیلی وجود دارد (۵-۳). سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا این ترکیبات را به عنوان آلاینده دارای اولویت طبقه بندی، و حد مجاز خروجی ۴-کلروفنل از صنایع را 1 mg/L اعلام کرده است. در این میان ۴-کلروفنل به دلیل پایداری بیشتر در مقابل معدنی شدن، نسبت به انواع دیگر کلروفنل‌ها طی عملیات تصفیه از اهمیت بیشتری برخوردار است (۶). جذب سطحی به دلیل هزینه‌های پایین، انعطاف پذیری بالا، طراحی و راهبری ساده، غیرحساس بودن، قابلیت بالای حذف مواد سمی و خطرناک و در نهایت قابلیت استفاده مجدد از جاذب و بازیافت آلاینده‌های با ارزش، به عنوان یک روش قابل قبول در تصفیه آب و فاضلاب مورد توجه است (۷). متداول‌ترین جاذبی که جهت جذب آلاینده‌های آلی و معدنی از آب و فاضلاب مورد استفاده قرار گرفته است، کربن فعال می‌باشد؛ اما در بیشتر موارد محدودیت اصلی این ماده هزینه بالای ساخت، فعال‌سازی و احیای آن است (۹، ۸). در طی چند سال اخیر استفاده از خاک رس جهت حذف آلاینده‌های مختلف آلی و غیرآلی مورد توجه محققان قرار گرفته است، ویژگی‌های خاص این جاذب عبارتند از: پایداری شیمیایی و مکانیکی بالا، تنوع در جنس و گونه، ارزان بودن، سطح ویژه بالا، در دسترس بودن و قدرت جذب بالا (۸). در میان خانواده رس، مونت موریلونیت به دلیل داشتن ظرفیت تبادل کاتیون و تخلخل و سطح بیشتر کاربرد بیشتری دارد (۱۲-۱۰). کانی‌های رس، آلومینو سیلیکات‌های آبداری بوده که از ترکیباتی مانند کوارتز، کربنات و اکسیدهای فلزی تشکیل شده‌اند، که به دلیل حضور کاتیون‌های معدنی هیدراته در سطح خود، در طبیعت دارای خاصیت هیدروفیل هستند، به همین دلیل رس در حالت طبیعی، جاذبی بی اثر برای ترکیبات آلی موجود در

آب و فاضلاب است، در این شرایط فاصله بین لایه‌های داخلی رس باریک است (۱۰، ۱۵-۱۳). از این رو روش‌های مختلفی جهت بهبود و اصلاح^۱ خاصیت جذبی رس ایجاد شده است، که عبارتند از: روش‌های اصلاح معدنی، که شامل استفاده از اسید یا هیدروکسیل فلزات است و روش اصلاح ارگانیکی یا آلی، که بیشتر شامل استفاده از سورفکتانت‌های آلی می‌باشد (۱۶). اصلاح سطح خاک رس توسط سورفکتانت و جایگزین کردن این مولکول‌ها در سایت‌های رس، جاذب را از حالت هیدروفیل به حالت ارگانوفیل/ هیدروفوب تغییر می‌دهد که نتیجه آن افزایش فاصله بین لایه‌های رس، ایجاد سایت‌های جدید جذب و افزایش تخلخل است (۱۷). در نهایت محصولی که از عملیات اصلاح ایجاد می‌شود ارگانورس^۲ نام دارد (۱۸). فرآیند اصلاح رس توسط سورفکتانت، تبادل کاتیون بین گروه عاملی سورفکتانت با کاتیون‌های روی سطح رس می‌باشد. تبادل کاتیون بین سدیم مونت موریلونیت و ستیل تری متیل آمونیوم بروماید در واکنش ۱ نشان داده شده است (۱۹).

واکنش (۱)



تا به حال جهت انجام عملیات اصلاح، از سورفکتانت‌های کاتیونی، آنیونی، غیریونی، آمفوتریک و دو قطبی استفاده شده است (۲۰). سو^۳ در مطالعه‌ای با عنوان جذب فنل با ارگانو مونت موریلونیت؛ نشان داد واکنش بین سدیم مونت موریلونیت با سورفکتانت اکتا دسیل دی هیدروکسی اتیل متیل آمونیوم بروماید واکنش تبادل کاتیون است، که بعد از انجام این واکنش قابلیت نانو رس در جذب فنل افزایش داشت (۲۱). با توجه به مزایا و ویژگی‌های خاص کانی رس، هدف از این مطالعه

¹ Modification

² Organo-Clay

³ Su

جدول ۲. آنالیز شیمیایی نانو رس سدیم مونت موریلونیوم

ردیف	ماده شیمیایی	درصد
۱	SiO ₂	۵۰/۹۵
۲	Al ₂ O ₃	۱۹/۶
۳	Li ₂ O	۱۵/۴۵
۴	Fe ₂ O ₃	۵/۶۲
۵	MgO	۳/۲۹
۶	Na ₂ O	۰/۹۸
۷	K ₂ O	۰/۸۶
۸	CaO	۱/۹۷
۹	TiO ₂	۰/۶۲

اصلاح نانو رس با سورفکتانت کاتیونی TDTAB

مقادیر مشخصی از سورفکتانت معادل ۰/۲۵ تا ۴ برابر CEC نانو رس سدیم مونت موریلونیوم توسط آب مقطر به حجم ۵۰۰ ml رسانده شد، سپس pH محلول روی ۷ تنظیم شد. از محلول تهیه شده به مقدار ۱۰ ml در هر دقیقه روی مقدار مشخصی نانو رس سدیم مونت موریلونیوم که در داخل یک بشر ۵۰۰ ml بود، اضافه شد. سپس مخلوط نانو رس و سورفکتانت توسط هم‌زن مکانیکی به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. بعد از طی این زمان نمونه با سرعت ۵۰۰۰ rpm به مدت ۱۵ min سانتریفیوژ شد، نانو رس اصلاح شده چند بار با آب مقطر آبکشی شد و در نهایت به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه خشک گردید (۹). به منظور بررسی تغییر pH شرایط اصلاح، همین عملیات برای محلول سورفکتانت با pH های ۴/۵ و ۸/۵ انجام و نانو رس با این محلول‌ها نیز اصلاح شد.

تعیین گروه‌های عامل و ساختار شیمیایی جاذب قبل و بعد از اصلاح

برای تعیین گروه‌های عامل و ساختار شیمیایی نانو رس قبل و بعد از اصلاح، از طیف FTIR^۴ در محدوده ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ cm⁻¹ توسط دستگاه Perkin Elmer Spectrum استفاده شد. این طیف برای تایید انجام اصلاح صورت می‌گیرد. به منظور بررسی

بررسی قابلیت نانو رس اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی تترا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید^۱ (TDTAB) در حذف ۴-کلروفلن از محلول‌های آبی بود، اثر پارامترهای موثر در فرآیند نظیر تاثیر pH شرایط اصلاح، تاثیر pH اولیه محلول، زمان تماس، میزان بارگذاری سورفکتانت، غلظت ۴-کلروفلن، دوز جاذب بررسی و در نهایت سینتیک و ایزوترم منطبق بر این مطالعه تعیین شد.

روش کار

این مطالعه بنیادی- کاربردی در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت جریان ناپیوسته در زمستان ۱۳۹۲ در آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان انجام شد. نانو رس سدیم مونت موریلونیوم (ظرفیت تبادل کاتیون^۲ برابر ۴۸ meq/100g) و سورفکتانت تترا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید (CH₃(CH₂)₁₃N(Br)(CH₃)₃) از شرکت سیگما آلدريج^۳ تهیه شد، ۴-کلروفلن، هیدروکسید آمونیوم ۰/۵ N، فری سیانید پتاسیم، ۴-آمینوآنتی پیرین، سدیم هیدروکسید، اسید سولفوریک محصول شرکت مرک آلمان بود. مشخصات فیزیکی و شیمیایی نانو رس در جدول ۱ و آنالیز شیمیایی آن در جدول ۲ نشان داده شده است.

جدول ۱. مشخصات فیزیکی و شیمیایی نانو رس سدیم مونت موریلونیوم

نوع کانی	سدیم مونت موریلونیوم	واحد
چگالی	۵-۷	g/cm ³
اندازه ذرات	۱-۲	nm
مساحت سطح ویژه	۵۰۰-۷۵۰	m ² /g
pH	۶/۵-۵/۵	
ظرفیت تبادل کاتیون	۴۸	meq/100g
رنگ	زرد	
رطوبت	۱-۲	%

¹ Tetra Decyl Trimethyl Ammonium Bromide

² Cation Exchange Capacity-CEC

³ Sigma Aldrich

⁴ Fourier Transform Infrared Spectrum

ساختار کریستالی ذرات نانو رس قبل و بعد از اصلاح و تعیین فاصله بین لایه‌های ذرات رس از آنالیز طیف^۱ XRD در محدوده 2θ (۲ تا ۶۰) توسط دستگاه XRD ساخت شرکت Italstructure ایتالیا مدل ADP2000 استفاده شد.

آزمایش‌های جذب

غلظت‌های مورد نیاز از ۴-کلروفنل توسط محلول استوک ۴-کلروفنل (۱ gr، ۴-کلروفنل در ۱۰۰۰ ml آب مقطر) تهیه شد. آزمایش‌های جذب در سیستم ناپیوسته، در دمای محیط (20 ± 2 درجه سلسیوس) و در بشرهای ۱۰۰ ml انجام شد. تنظیم pH توسط H_2SO_4 و NaOH با غلظت ۰/۱ M صورت گرفت. در طول انجام واکنش جذب، بشرهای حاوی نمونه توسط همزن مغناطیسی و مگنت هم زده شد. بعد از اتمام زمان واکنش، جذب توسط سانتریفیوژ با دور ۵۰۰۰ rpm به مدت ۵ min از محلول جدا و از مایع رویی محلول جهت اندازه‌گیری مقدار ۴-کلروفنل نمونه‌گیری شد. مقادیر جذب ۴-کلروفنل باقی‌مانده در نمونه‌ها طبق دستورالعمل D_{5530} ، استاندارد متد با روش نورسنجی مستقیم توسط دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis در طول موج ۵۰۰nm اندازه‌گیری شد (۲۲). تاثیر فاکتورهای موثر در فرآیند جذب یعنی pH شرایط اصلاح، pH اولیه محلول، زمان تماس، اثر بارگذاری سورفکتانت، دوز جذب، غلظت اولیه ۴-کلروفنل بر کارایی حذف مورد بررسی قرار گرفت. برای تعیین pH بهینه جذب، مقدار ۰/۲۵ g نانو رس اصلاح شده با سورفکتانت به میزان ۲ برابر CEC (شرایط اصلاح در pH برابر ۷) در بشرهای حاوی غلظت ۱۰۰ mg/L ۴-کلروفنل و با pH های (۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱) وارد شد (۲۱). نمونه‌ها در محدوده زمانی صفر تا ۱۲۰ min هم زده شدند. در پایان این زمان میزان ۴-کلروفنل باقی‌مانده در محلول اندازه‌گیری شد. همین آزمایش‌ها برای نانو رس اصلاح شده در شرایط

اسیدی (با pH برابر ۴/۵) و شرایط قلیایی (با pH برابر ۸/۵) انجام شد. در پایان، pH بهینه جذب و بهترین pH برای اصلاح نانورس تعیین شد. به منظور تعیین نقطه بار صفر نانو ذرات رس خام و اصلاح شده pH_{zpc} تعیین شد (۷). برای بررسی تاثیر میزان بارگذاری سورفکتانت در کارایی حذف، نانو رس‌های اصلاح شده با مقادیر ۰/۲۵ تا ۴ برابر CEC (۹) در بشرهای جداگانه حاوی ۴-کلروفنل با غلظت ۱۰۰ mg/L و با pH اولیه محلول برابر ۱۱ وارد شد. در پایان ۱۲۰ min نمونه‌برداری صورت و میزان ۴-کلروفنل تعیین شد. در جهت تعیین تاثیر تغییرات دوز جذب در عملیات جذب، دوزهای مختلف نانو رس اصلاح شده به میزان ۲ برابر CEC (۰/۵، ۰/۱، ۰/۱۵، ۰/۲، ۰/۲۵ و ۰/۵ گرم) در بشرهای جداگانه حاوی ۴-کلروفنل با غلظت ۱۰۰ mg/L و با pH اولیه برابر ۱۱ وارد شد. در پایان ۱۲۰ min نمونه‌برداری صورت و میزان باقی مانده ۴-کلروفنل در محلول تعیین شد. به منظور تعیین تاثیر تغییرات غلظت ۴-کلروفنل در جذب، نانو رس اصلاح شده به میزان ۲ برابر CEC در بشرهای جداگانه حاوی غلظت‌های مختلف ۴-کلروفنل در محدوده ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ mg/L (۳، ۴) و با pH برابر ۱۱ وارد شد. در پایان ۱۲۰ min نمونه‌برداری صورت و میزان ۴-کلروفنل تعیین شد. به منظور بررسی تاثیر زمان تماس ۰/۲۵ گرم از نانورس اصلاح شده به میزان ۲ برابر CEC در شرایط اسیدی با pH برابر ۴/۵، در بشر حاوی ۴-کلروفنل با غلظت ۱۰۰ mg/L و با pH برابر ۱۱ وارد شد. نمونه‌برداری در بازه زمانی ۱۵ تا ۲۴۰ min صورت گرفت.

محاسبات بازده جذب و ظرفیت جذب

برای محاسبه بازده حذف و ظرفیت جذب تعادل به ترتیب از رابطه ۱ و ۲ استفاده شد. شاخصی به نام ضریب تاخیر (R_L) برای بررسی قابلیت استفاده از معادله لانگمیر استفاده می‌شود که از رابطه ۳ به دست می‌آید (۱۶-۱۴).

^۱ X-Ray Diffraction-XRD

تعیین مدل‌های سینتیک و ایزوترم جذب

برای تعیین مدل‌های سینتیک جذب E-کلروفنل بر نانورس اصلاح شده از مدل‌های سینتیک درجه یک کاذب و درجه دو کاذب و برای ایزوترم از مدل‌های لانگمیر و فروندلیچ استفاده شد. مدل‌های سینتیک و ایزوترم مورد مطالعه در جدول ۳ و پارامترهای آن‌ها در جدول ۴ قابل مشاهده است. برای انتخاب سینتیک و ایزوترم جذب منطبق با مطالعه از ضریب همبستگی (R^2) استفاده شد (۲۱).

$$E = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad \text{(رابطه ۱)}$$

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad \text{(رابطه ۲)}$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_1 C_0} \quad \text{(رابطه ۳)}$$

که در آن؛ E بازده جذب بر حسب %، C_0 غلظت اولیه E-کلروفنل بر حسب mg/L، C_e غلظت تعادلی E-کلروفنل بر حسب mg/L، q_e ظرفیت جذب تعادلی بر حسب mg/gr، m جرم جاذب بر حسب gr، V حجم محلول بر حسب Liter، K_1 ثابت لانگمیر بر حسب L/mg

جدول ۳. مدل‌های سینتیک و ایزوترم جذب مورد مطالعه

معادله خطی	معادله	مدل
$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_{1p} t$	$q_t = q_e [1 - \exp(-K_{1p} t)]$	سینتیک درجه یک کاذب
$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_{2p} q_e^2} + \frac{1}{q_e}$	$q_t = \frac{K_{2p} q_e^2 t}{1 + q_e K_{2p} t}$	سینتیک درجه دو کاذب
$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{K_1 q_m} \right) + \left(\frac{C_e}{q_m} \right)$	$q_e = \frac{q_m K_1 C_e}{1 + K_1 C_e}$	ایزوترم لانگمیر
$\ln q_e = \ln K_f + n^{-1} \ln C_e$	$q_e = K_f (C_e)^{1/n}$	ایزوترم فروندلیچ

نانو رس بعد از اصلاح با سورفکتانت کاتیونی TDTAB، بدون تغییر می‌ماند، که حاکی از حفظ ساختار کریستالی نانو رس بعد از اصلاح است. در نانو رس خام جایگاه 3620 cm^{-1} تا 3698 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی باند OH- و جایگاه 3427 cm^{-1} در نانو رس خام و نانو رس اصلاح شده مربوط به OH- کششی است، جایگاه 1634 cm^{-1} تا 1650 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی H_2O است، جایگاه 1033 cm^{-1} ارتعاش انبساطی Si-O را نشان می‌دهد، همچنین ساختار کریستالی نانو رس خام و نانو رس اصلاح شده با سورفکتانت به ترتیب در جایگاه‌های ۹۱۴، ۷۹۸، ۶۹۵، ۵۲۶ و ۴۶۷ معرف ساختار دگر شکلی Al-Al-OH، ساختار انبساطی Si-O، ساختار دگر شکلی Si-O، ساختار دگر شکلی Al-O-Si و ساختار دگر شکلی Si-O-Fe است. بعد از اصلاح سه پیک جدید در جایگاه ۲۹۱۹، ۲۸۵۱ و 1469 cm^{-1} در ساختار نانو رس ایجاد شده که به ترتیب مربوط به

جدول ۴. پارامترهای موجود در مدل‌ها

واحد	تعریف	ضرایب
mg/g	مقدار جذب در لحظه t	q_t
mg/g	مقدار جذب در لحظه تعادل	q_e
mg/g	ماکزیم ظرفیت جذب تعادلی	q_m
min^{-1}	ثابت جذب سینتیک درجه یک کاذب	K_{1p}
g/mg.min	ثابت جذب سینتیک درجه دو کاذب	K_{2p}
min	زمان	t
L/mg	ثابت لانگمیر	K_1
mg/L	غلظت تعادلی	C_e
-	ثابت ایزوترم فروندلیچ	K_f
-	ثابت ایزوترم فروندلیچ	n

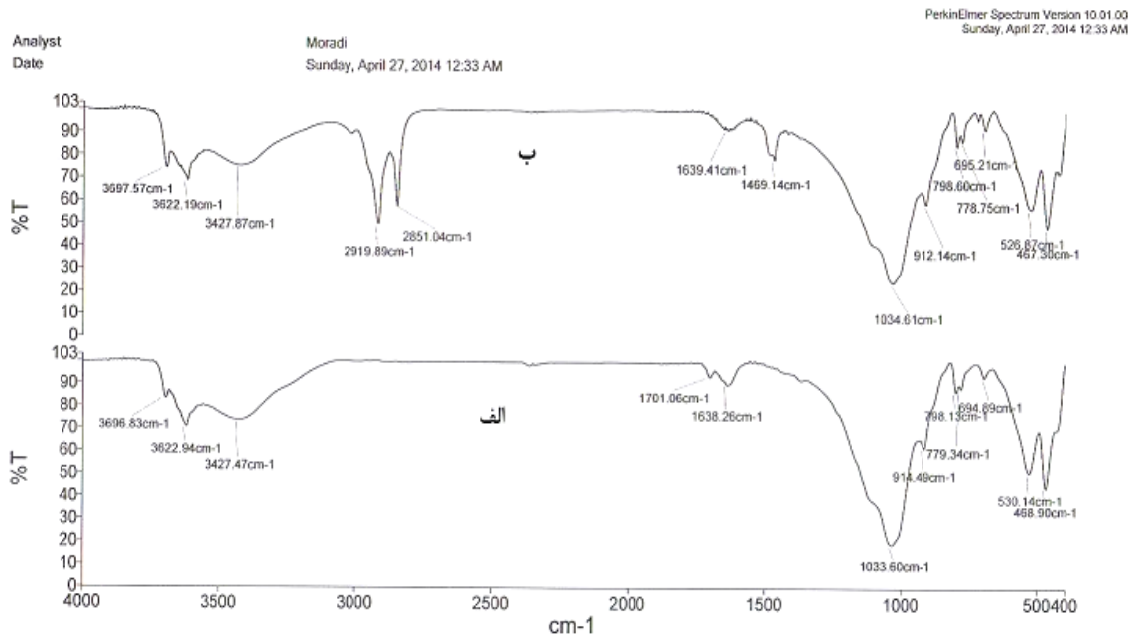
یافته‌ها

نتایج آنالیز FTIR در تعیین گروه‌های نانو رس قبل و

بعد از اصلاح

شکل ۱ قسمت الف و ب به ترتیب طیف FTIR نانو رس خام و نانو رس اصلاح شده با سورفکتانت را نشان می‌دهد. همانطور که از طیف FTIR قابل مشاهده است، جایگاه اکثر باندهای موجود در ساختار

CH₂ غیر متقارن انبساطی، CH₂ متقارن انبساطی و CH₂ ارتعاش برشی است.

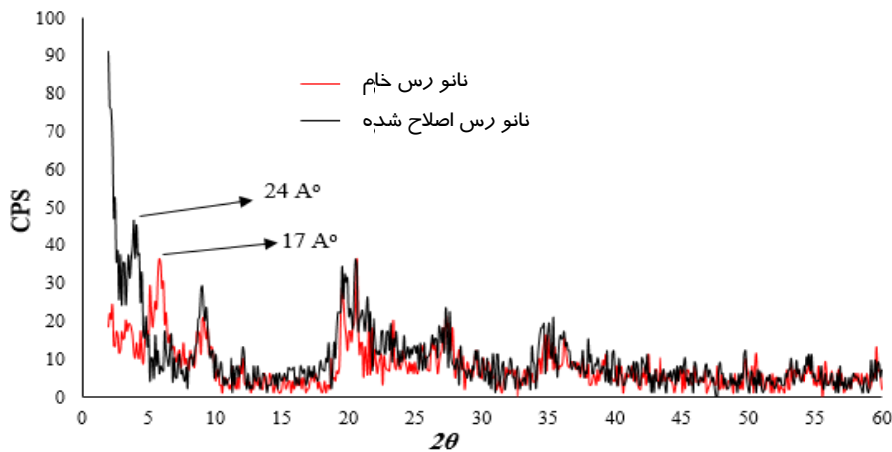


شکل ۱. طیف FTIR- الف: نانو رس خام ب: نانو رس اصلاح شده (میزان اصلاح ۲ برابر CEC, pH شرایط اصلاح برابر ۴/۵)

نتایج آنالیز XRD در تعیین فاصله بین ذرات نانو رس قبل و بعد از اصلاح

شکل ۲ طیف XRD نانو رس خام و نانو رس اصلاح شده با سورفکتانت را در محدوده ۲ تا ۶۰ درجه نشان می‌دهد. همانطور که از شکل ۲ قابل مشاهده است اصلاح نانو رس با سورفکتانت کاتیونی سبب

افزایش فاصله پایه در ساختار مونت موریلونیت از ۱۷ به ۲۴ Å گردید. همچنین طیف XRD ساختار نانو رس قبل و بعد از اصلاح نشان داد، ساختار کریستالی نانو رس بعد از عملیات اصلاح تغییری نداشته است.



شکل ۲. طیف XRD (میزان اصلاح ۲ برابر CEC, pH شرایط اصلاح برابر ۴/۵)

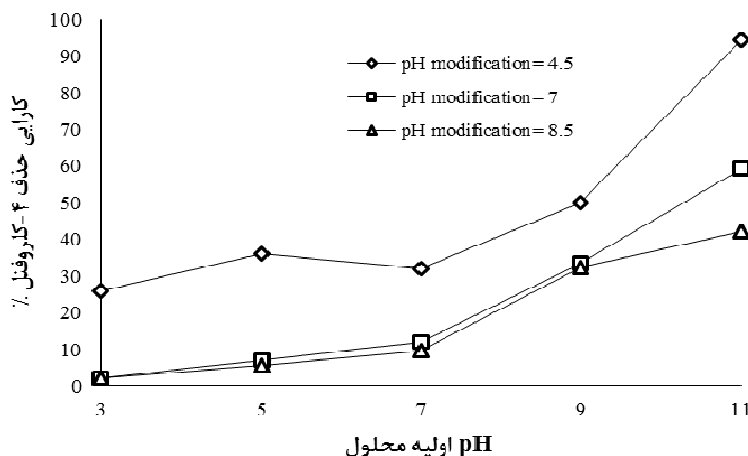
تأثیر pH شرایط اصلاح و pH اولیه محلول بر جذب ۴-کلروفنل

نتایج این بخش از مطالعه در نمودار ۱ قابل مشاهده است، برای نانو رس اصلاح شده در هر سه pH برابر

۴/۵، ۷ و ۸/۵، میزان جذب ۴-کلروفنل با افزایش pH اولیه محلول از ۳ به ۱۱، افزایش پیدا کرد. بهترین شرایط برای اصلاح نانو رس pH برابر ۴/۵ بدست آمد، به طوری که کارایی حذف ۴-کلروفنل در pH

رس اصلاح شده در pH برابر ۷ و ۸/۵ به ترتیب ۵۹ و ۴۲ درصد بدست آمد.

اولیه محلول برابر ۱۱، در حدود ۹۴/۵ درصد مشاهده شد. در همین شرایط حداکثر کارایی حذف ۴-کلروفنل در pH اولیه محلول برابر ۱۱، برای نانو

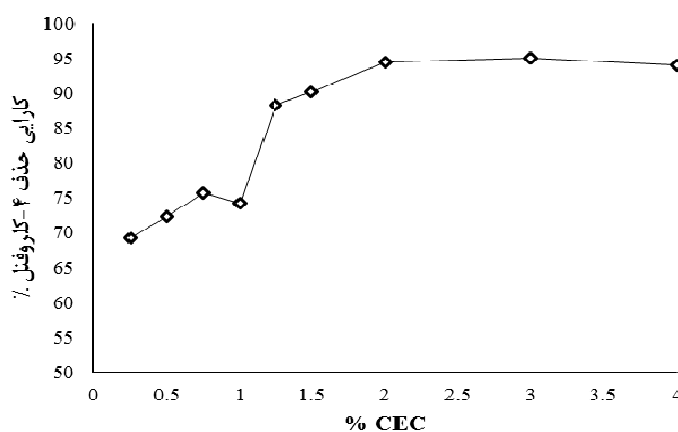


نمودار ۱. تاثیر pH شرایط اصلاح و pH اولیه محلول بر جذب ۴-کلروفنل (دوز جاذب: ۰/۲۵ g، میزان اصلاح ۲ برابر CEC، ۴-کلروفنل ۱۰۰ mg/L، زمان تعادل: ۱۲۰ min)

۶۹/۲۵ درصد به ۹۴/۵ درصد افزایش داد، این در حالی بود که افزایش میزان بارگذاری سورفکتانت از ۳ تا ۴ برابر میزان CEC نانو رس کارایی حذف را به حدود ۹۴ درصد کاهش داد.

تاثیر بار گذاری سورفکتانت

تاثیر تغییرات میزان بار گذاری سورفکتانت کاتیونی TDTAB در محدوده ۰/۲۵ تا ۴ برابر میزان CEC نانو رس، در نمودار ۲ نشان داده شده است. افزایش میزان بارگذاری سورفکتانت از ۰/۲۵ تا ۲ برابر میزان CEC نانو رس کارایی حذف ۴-کلروفنل را از

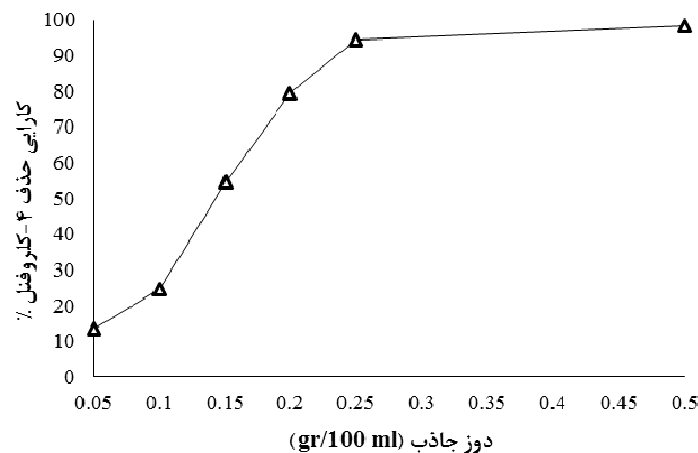


نمودار ۲. تاثیر بار گذاری سورفکتانت (دوز جاذب ۰/۲۵ gr، pH اولیه محلول برابر ۱۱، pH شرایط اصلاح برابر ۴/۵، ۴-کلروفنل ۱۰۰ mg/L، زمان تعادل: ۱۲۰ min)

درصد افزایش داد. با افزایش دوز جاذب از ۰/۲۵ به ۰/۵ g کارایی حذف از ۹۴/۵ به ۹۸/۴۵ درصد افزایش یافت.

تاثیر دوز جاذب

همانطور که در نمودار ۳ قابل مشاهده است، افزایش دوز جاذب از ۰/۰۵ تا ۰/۲۵ g در ۱۰۰ mL نمونه، کارایی حذف ۴-کلروفنل را از ۱۳/۵ به ۹۴/۵

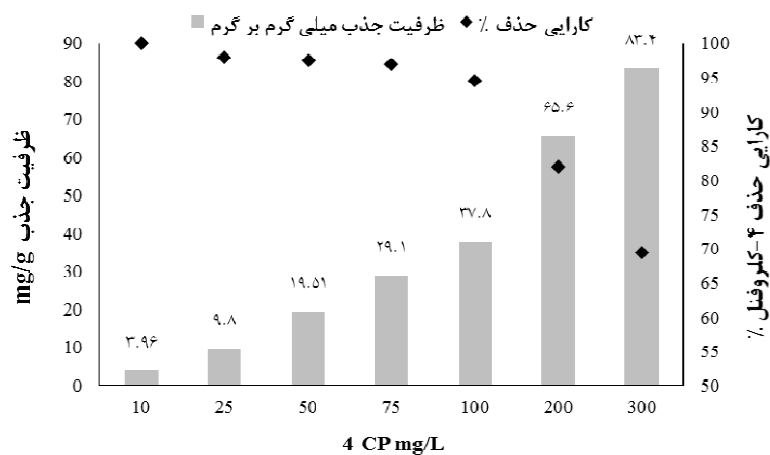


نمودار ۳. تاثیر دوز جاذب (pH اولیه محلول: ۱۱، pH شرایط اصلاح: ۵/۴، میزان اصلاح ۲ برابر CEC، ۴-کلروفنل ۱۰۰ mg/L، زمان تعادل ۱۲۰ min)

تاثیر تغییرات غلظت ۴-کلروفنل

که با افزایش غلظت ۴-کلروفنل از ۱۰۰ به ۳۰۰ mg/L ظرفیت جذب از ۳/۹۶ به ۸۳/۴ mg/g افزایش یافت. نتایج در نمودار ۴ قابل مشاهده است.

با افزایش غلظت ۴-کلروفنل از ۱۰ به ۱۰۰ mg/L، کارایی حذف را از ۱۰۰ به ۹۴/۵ درصد کاهش داد. افزایش غلظت ۴-کلروفنل از ۱۰۰ به ۳۰۰ mg/L کارایی را تا ۶۹/۵ درصد کاهش داد. این در حالی بود

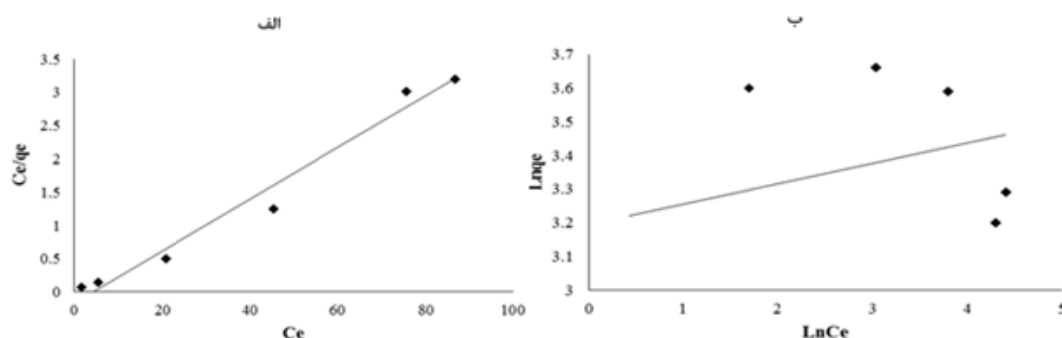


نمودار ۴. تاثیر تغییرات غلظت ۴-کلروفنل (pH اولیه محلول: ۱۱، pH شرایط اصلاح: ۵/۴، دوز جاذب ۲۵ g، میزان اصلاح ۲ برابر CEC، زمان تعادل: ۱۲۰ min)

ایزوترم‌های جذب

شده با سورفکتانت کاتیونی، با مدل ایزوترم لانگمیر با ضریب همبستگی ۰/۹۷۵۳ دارای تطابق بیشتری است.

نمودار ۵ قسمت الف و ب، به ترتیب ایزوترم جذب لانگمیر و فروندلیچ برای جذب ۴-کلروفنل بر نانو رس اصلاح شده را نشان می‌دهد. پارامترهای این دو ایزوترم در جدول ۵ قابل مشاهده است. طبق نتایج به دست آمده، جذب ۴-کلروفنل بر نانو رس اصلاح



نمودار ۵. ایزوترم‌های جذب قسمت الف و ب، به ترتیب ایزوترم جذب لانگمیر و فروندلیچ (pH اولیه محلول: ۱۱، pH شرایط اصلاح: ۵/۴، میزان اصلاح ۲ برابر CEC، ۴-کلروفنل ۱۰۰ mg/L، زمان تعادل: ۱۲۰ min)

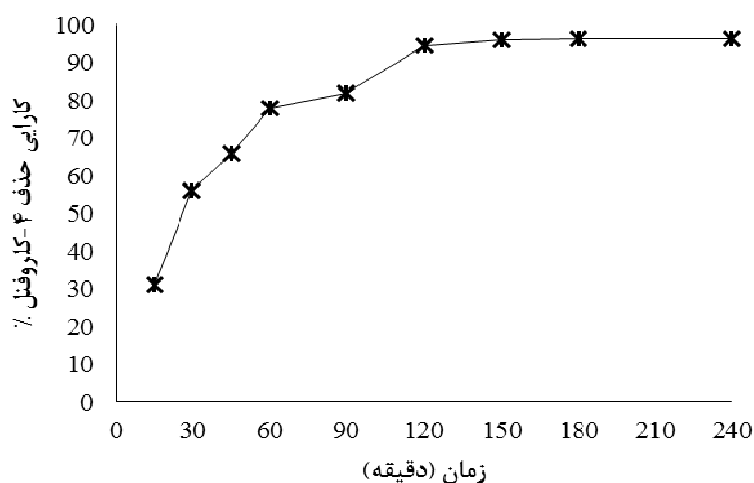
جدول ۵. ضرایب و پارامترهای ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیچ

R^2	q_m	K_L	ایزوترم لانگمیر
۰/۹۷۵۳	۲۵/۷۷	۰/۲۴	
R^2		K_f	ایزوترم فروندلیچ
۰/۱۰۴۶	۰/۰۶	۲۴/۴	

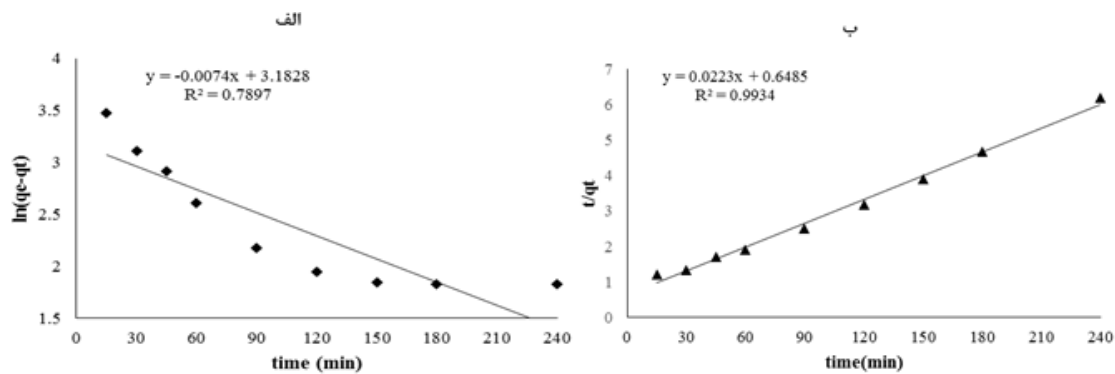
قسمت الف و ب، میزان تطبیق جذب ۴-کلروفنل با سینتیک درجه یک کاذب و درجه دو کاذب را نشان می‌دهد، همچنین ضرایب مربوط به این دو مدل در جدول ۶ قابل مشاهده است. در این مطالعه بیشترین تطابق جذب ۴-کلروفنل با نانو رس اصلاح شده با مدل سینتیک درجه دو کاذب با ضریب همبستگی برابر ۰/۹۹۳۴ بود.

تأثیر زمان تماس و سینتیک جذب

نمودار ۶ نتایج این بخش از مطالعات را نشان می‌دهد، افزایش زمان واکنش از ۱۵ تا ۲۴۰ min کارایی حذف ۴-کلروفنل را افزایش داد، به طوری که کارایی حذف در زمان ۱۵ و ۲۴۰ min به ترتیب ۳۱ و ۹۶/۵ درصد به دست آمد. این در حالی بود که کارایی حذف از زمان ۱۲۰ min تقریباً ثابت شد، لذا زمان تعادل ۱۲۰ min انتخاب گردید. نمودار ۷



نمودار ۶. تأثیر زمان تماس (pH اولیه محلول: ۱۱، pH شرایط اصلاح: ۵/۴، میزان اصلاح ۲ برابر CEC، ۴-کلروفنل ۱۰۰ mg/L، دوز جذب ۰/۲۵ g)



نمودار ۷. سینتیک جذب قسمت الف و ب به ترتیب درجه یک کاذب و درجه دو کاذب (pH اولیه محلول: ۱۱، pH شرایط اصلاح: ۴/۵، میزان اصلاح ۲ نمودار ۷. سینتیک جذب قسمت الف و ب به ترتیب درجه یک کاذب و درجه دو کاذب (pH اولیه محلول: ۱۱، pH شرایط اصلاح: ۴/۵، میزان اصلاح ۲ برابر CEC، ۴-کلروفنل ۱۰۰ mg/L، دوز جاذب ۲۵ g/۰)

جدول ۶. پارامترهای سینتیکی درجه یک کاذب و درجه دو کاذب

R^2	K_{1p}	q_e	سینتیک درجه ۱ کاذب
۰/۸۱۲۲	۰/۰۰۷۴	۲۴/۱۱	
R^2	K_{2p}	q_e	سینتیک درجه دو کاذب
۰/۹۹۳۴	۰/۰۰۰۷۶۶	۴۴/۸۴	

A^0 ۲۴ افزایش داد. در مطالعه‌ای که وو^۱ و همکاران در اصلاح کلسیم مونت موریلونیت با سورفکتانت کاتیونی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید انجام دادند، فاصله بین لایه ای از ۱/۵۳ به ۲/۱۶ nm افزایش داشت (۱۶).

همان طور که در نمودار ۱ قابل مشاهده است، تغییر pH شرایط اصلاح نانو رس با سورفکتانت به دلیل تأییراتی که می‌تواند بر واکنش گروه‌های عاملی بگذارد، می‌تواند بر میزان اصلاح اثرگذار باشد، در مطالعه حاضر بیشترین میزان جذب ۴-کلروفنل بر نانو رس اصلاح شده در pH برابر ۴/۵ مشاهده شد، همچنین در مطالعه‌ای که وانگ و همکاران بر اصلاح مونت موریلونیت با سورفکتانت تترا متیلو فسفونیوم کلراید در محلول‌های با pH های مختلف انجام داد، اصلاح مونت موریلونیت در شرایط اسیدی به عنوان بهترین شرایط اصلاح رس مونت موریلونیت انتخاب شد، به طوری که اصلاح در شرایط اسیدی نسبت به اصلاح در شرایط قلیایی توانست فاصله بین لایه‌ای^۲ را

بحث

ایجاد باندهای جدید در جایگاه ۲۹۱۹، ۲۸۵۱ و 1469cm^{-1} در ساختار نانو رس بعد از اصلاح توسط سورفکتانت کاتیونی به ترتیب مربوط به $-\text{CH}_2$ غیرمتقارن انبساطی، متقارن انبساطی و ارتعاش برشی است، این گروه‌های عاملی که مربوط به زنجیره‌های کربنی موجود در ساختار سورفکتانت است توسط واکنش تبادل کاتیون با سدیم مونت موریلونیت، وارد ساختار مونت موریلونیت شده و سبب تغییر خاصیت رس از حالت هیدروفیل به ارگانوفیل می‌گردد، مطالعات صورت گرفته در این زمینه، نشان می‌دهد فرآیند اصلاح نانو رس با انواع مختلف سورفکتانت، باعث ایجاد همین تغییرات در طیف FTIR می‌گردد (۱۶، ۲۵-۲۳). یکی دیگر از نتایج مربوط به اصلاح نانو رس با ترکیبات آلی به خصوص سورفکتانت کاتیونی، افزایش فاصله بین لایه‌های رس، ایجاد سایت‌های جدید جذب و افزایش تخلخل است (۱۷، ۱۸)، همان طور که شکل ۲ نشان می‌دهد اصلاح نانو رس مونت موریلونیت با سورفکتانت کاتیونی تترا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید، فاصله بین لایه‌ای را از ۱۷ به

¹ Wu

² D-Spacing

فصل بیشتر به صورت آبیون فنلانت در فاز محلول حضور دارد که نسبت به سایر اشکال شیمیایی فصل راحت‌تر از محیط آبی توسط جاذب جدا می‌گردد (۲۵). از سوی دیگر نانو رس مونت موریلونیت دارای خاصیت اسیدی ضعیف است، همین امر سبب تمایل نانو رس برای جذب یون‌های H^+ در شرایط اسیدی محلول می‌شود که به دنبال آن توانایی جاذب برای جذب آلاینده در شرایط اسیدی کاهش می‌یابد (۲۹).

کاربرد ترکیبات سورفکتانت در اصلاح کانی رس از دو نظر حائز اهمیت است، ابتدا ایجاد خاصیت هیدروفوب یا ارگانوفیل در ترکیب رس و دوم، تاثیر میزان بارگذاری سورفکتانت در ایجاد و افزایش فاصله پایه^۴ بین ورقه‌های رس، با افزایش میزان بارگذاری سورفکتانت، تا میزان مشخصی، فاصله پایه افزایش می‌یابد که به دنبال آن کارایی جاذب در حذف آلاینده از محیط آبی افزایش می‌یابد. در مطالعه پارک^۵ و همکاران در رابطه با جذب p -نیتروفنل با ارگانو رس، افزایش میزان بارگذاری سورفکتانت باعث افزایش فاصله پایه و افزایش میزان جذب شد (۱۰). افزایش بیش از حد سورفکتانت در اصلاح کانی‌های رس سبب کاهش فاصله پایه و در نتیجه کاهش کارایی جاذب مورد نظر خواهد شد (۳۰). مطابق با نمودار ۲ افزایش بارگذاری سورفکتانت از ۳ به ۴ باعث کاهش کارایی نانو رس اصلاح شده در جذب ϵ -کلروفنل شد. در مطالعه نور مرادی و همکاران در زمینه حذف ترکیبات BTEX با مونت موریلونیت اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی، ظرفیت جذب با افزایش میزان بارگذاری سورفکتانت تا ۲ برابر میزان CEC مونت موریلونیت افزایش داشت، این در حالی بود که افزایش میزان بارگذاری سورفکتانت از ۲ به ۴ برابر میزان CEC مونت موریلونیت، ظرفیت جذب را کاهش داد (۹).

بیشتر افزایش دهد و به دنبال آن قابلیت جذب آلاینده افزایش یافت. همچنین واکنش تبادل کاتیون بین گروه عاملی سورفکتانت با کاتیون‌های روی سطح رس (واکنش ۱) در شرایط اسیدی، نسبت به شرایط قلیایی بهتر صورت می‌گیرد (۲۶).

یکی از مهمترین فاکتورهای موثر در جذب آلاینده بر سطح جاذب، pH اولیه محلول است، مطابق با نمودار ۱ در این مطالعه pH بهینه برای جذب ϵ -کلروفنل برابر ۱۱ به دست آمد. همچنین مطابق با روش سو و همکاران (۷)، pH_{zpc} برای نانو رس خام و نانو رس اصلاح شده به ترتیب برابر ۵/۵ و ۶ به دست آمد. pH اولیه محلول می‌تواند با تاثیرگذاری بر شارژ سطح جاذب و تغییر حالت آلاینده موجود در محیط آبی بر فرآیند جذب تاثیر بگذارد، در این میان ثابت تجزیه اسید-باز (pK_a) برای کلروفنل‌ها برابر ۷ تا ۸ و به طور اختصاصی برای ϵ -کلروفنل برابر ۸/۷ است، در محیط‌های آبی که pH محلول بیشتر از pK_a ϵ -کلروفنل باشد، تمام ϵ -کلروفنل موجود در محلول به صورت یونیزه در می‌آید و از طریق جذب فیزیکی به راحتی از محلول جدا می‌شود (۲۷). همچنین در مطالعه‌ای که ناوا^۱ بر جذب فنل در بنتونیت اصلاح شده با سورفکتانت انجام داد، بهترین pH برای جذب، pH برابر ۱۱ انتخاب شد، چرا که در این شرایط فنل موجود در محلول بیشتر به صورت یون فنلانت^۲ حضور داشته که در مقایسه با مولکول فنل بهتر جذب می‌شود (۲۸). در همین رابطه، سو در مطالعه خود، pH بهینه برای جذب فنل را ۱۱ به دست آورد (۲۱). پلاسکا^۳ و همکاران pH بهینه برای جذب فنل بر رس طبیعی اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید را pH های بالای ۸ به خصوص pH برابر ۱۰ به دست آوردند، طبق نتایج حاصل از این مطالعه در این pH

¹ Nava

² Phenolate

³ Płaska

⁴ Basal spacing

⁵ Park

افزایش دوز جاذب از طریق افزایش سطح تماس بین آلاینده و ایجاد گالری‌های بیشتر برای جذب آلاینده. سبب افزایش کارایی فرآیند در جذب آلاینده می‌شود (۲۳). در غلظت‌های کم آلاینده و با مقادیر ثابت سطح فعال و سایت‌های جذب موجود در جاذب، کارایی جذب افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت آلاینده رقابت برای جذب شدن افزایش و لذا کارایی جذب کاهش می‌یابد. همچنین افزایش میزان ظرفیت جذب با افزایش غلظت اولیه آلاینده به دلیل ایجاد گرادیان غلظت است. در مطالعه نورمرادی و همکاران نیز با افزایش غلظت ترکیبات BTEX، ظرفیت جذب افزایش یافت (۹). همچنین در مطالعه وو^۱ و همکاران افزایش غلظت اولیه آلاینده باعث افزایش ظرفیت جذب شد (۱۶).

پارامترهای ایزوترم جذب اطلاعاتی در مورد ظرفیت جذب جاذب فراهم می‌آورد. مطابق با نمودار و جدول شماره ۵، جذب ۴-کلروفنل بر نانو رس اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی TDTAB از مدل جذب لانگمیر با ضریب همبستگی ۰/۹۷۵۳ تبعیت می‌کند. با توجه به این نتیجه q_{max} برابر ۲۵/۷۷mg/g به دست آمد. در همین راستا در مطالعه سو و همکاران در زمینه جذب فنل با ارگانو مونت موریلونیت، مدل ایزوترم لانگمیر بیشترین تطبیق با جذب فنل بر ارگانو مونت موریلونیت داشت (۲۱). در مطالعه بینگ جی هو^۲ مدل ایزوترم لانگمیر، بهترین ایزوترم برای توصیف جذب کروم شش ظرفیتی بر مونت موریلونیت اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی ستیل تری متیل آمونیوم بروماید انتخاب شد (۲۳). همچنین در مطالعه کومار در رابطه با جذب کروم شش ظرفیتی بر مونت موریلونیت اصلاح شده با دودسیل آمین، بیشترین تطبیق با ایزوترم لانگمیر بود. در مطالعات صورت گرفته، بر اساس مدل ایزوترم لانگمیر، جذب سطحی به صورت تک لایه

اتفاق می‌افتد و هر سایت تنها می‌تواند محل جذب یک گونه جذب سطحی شونده باشد. همچنین جذب سطحی به صورت موضعی می‌باشد و به وسیله برخورد مولکول‌های جذب شونده با محل‌های خالی رخ می‌دهد (۱۸). در مطالعه چن و همکاران حذف رنگ متیل نارنجی با مونت موریلونیت اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی-آنیونی، مدل ایزوترم لانگمیر برای توصیف جذب، انتخاب شد (۲۴). با کاربرد رابطه ۳ برای تعیین قابلیت مدل لانگمیر در تطابق با جذب ۴-کلروفنل بر نانو رس اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی، اگر $R_L > 1$ جذب غیر قابل قبول، $R_L = 1$ جذب خطی است، اگر $0 < R_L < 1$ جذب قابل قبول است و در صورتی که $R_L = 0$ جذب برگشت ناپذیر خواهد بود. در این مطالعه مقدار R_L برابر ۰/۱۳۶ تا ۰/۲۹ به دست آمد، که حاکی از قابل قبول بودن جذب است (۳۱).

مطابق با نمودار ۶ زمان تعادل برای جذب ۴-کلروفنل برابر ۱۲۰ دقیقه به دست آمد. سینتیک‌های جذب یکی از اطلاعات مهم به منظور فهم مکانیسم‌های جذب و ارزیابی عملکرد جاذب‌ها می‌باشند. در مدل سینتیک درجه یک کاذب فرض بر این است که سرعت تغییرات برداشت جسم حل شونده با زمان به طور مستقیم متناسب با تغییرات در غلظت اشباع و مقدار برداشت جاذب با زمان می‌باشد و مدل درجه دو کاذب فرض می‌کند که دو واکنش به صورت موازی در جذب جذب شونده بر روی جاذب موثرند، اولی سریع بوده و به سرعت به تعادل می‌رسد و دومی سرعت کمی داشته و زمان طولانی ادامه می‌یابد. در رابطه با کاربرد مونت موریلونیت در جذب آلاینده‌های معدنی و آلی مدل سینتیک درجه دو کاذب، دارای بیشترین مطابقت جهت توصیف سینتیک جذب بوده است (۱۸، ۲۳، ۲۴). در مطالعه حاضر نیز مطابق با نمودار ۷ و جدول ۶ جذب ۴-کلروفنل بر نانو رس اصلاح شده با مدل

¹ Wu² Bingjie Hu

رس کارایی حذف ۴-کلروفنل افزایش داشت، ولی با افزایش این پارامتر از ۳ به ۴ کارایی حذف کاهش یافت. افزایش دوز جاذب و غلظت اولیه آلاینده کارایی حذف را به ترتیب افزایش و کاهش داد. بررسی طیف FTIR و XRD نانو رس قبل و بعد از اصلاح، به ترتیب ایجاد باندهای جدید ارگانوفیل و افزایش فاصله بین لایه‌ای در ساختار نانو رس را نشان داد. جذب ۴-کلروفنل بر نانو رس اصلاح شده با سورفکتانت؛ با مدل لانگمیر و سینتیک درجه دو کاذب مطابقت داشت.

تشکر و قدردانی

پژوهش حاضر حاصل پایان نامه دوره کارشناسی ارشد به شماره طرح ۹۲۰۱۲۷۲۱۷ می‌باشد، این پژوهش با حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی همدان به انجام رسیده که بدین وسیله قدردانی می‌گردد.

سینتیک درجه دو کاذب با ضریب همبستگی ۰/۹۹۳۴ مطابقت داشت.

نتیجه گیری

در این مطالعه به بررسی کارایی نانو رس اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی تترا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید در حذف ۴-کلروفنل پرداخته شد. نانو رس سدیم مونت مویلونیت تحت شرایط مختلف از نظر pH؛ در سه محدوده ۵/۴، ۷ و ۸/۵ اصلاح شد. نتایج نشان داد نانو رس اصلاح شده در شرایط اسیدی نسبت به نانو رس اصلاح شده در شرایط قلیایی و خنثی کارایی بهتری در حذف ۴ کلروفنل دارد. در بررسی تاثیر pH اولیه محلول نیز حداکثر جذب ۴-کلروفنل در شرایط قلیایی با pH برابر ۱۱ به دست آمد. اثر سورفکتانت در اصلاح نانو رس دوگانه بود به طوری که با افزایش میزان بارگذاری سورفکتانت از ۰/۲۵ تا ۳ برابر CEC نانو

References

- 1- Lifka J, Ondruschka B, Hofmann J. The use of ultrasound for the degradation of pollutants in water: aquasonolysis—A review. *Engineering in life sciences*. 2003;3(6):253-62.
- 2- Becerril JJ, Hernandez A, Correa FG, Arce REZ. Methylene Blue and 4-Chlorophenol Photodegradation Using Gamma-Irradiated Titanium Oxide. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*. 2013;35(1):1-4.
- 3- Olaniran AO, Igbinsola EO. Chlorophenols and other related derivatives of environmental concern: Properties, distribution and microbial degradation processes. *Chemosphere*. 2011;83(10):1297-306.
- 4- Elghniji K, Hentati O, Mlaik N, Mahfoudh A, Ksibi M. Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol under P-modified TiO₂/UV system: Kinetics, intermediates, phytotoxicity and acute toxicity. *Journal of Environmental Sciences*. 2012;24(3):479-87.
- 5- Bilgili MS, Varank G, Sekman E, Top S, Özçimen D, Yazıcı R. Modeling 4-Chlorophenol Removal from Aqueous Solutions by Granular Activated Carbon. *Environmental Modeling and Assessment*. 2012;17(3):289-300.
- 6- Kurniawan TA, Waihung L, Repo E, Sillanpää MET. Removal of 4-chlorophenol from contaminated water using coconut shell waste pretreated with chemical agents. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2010;85(12):1616-27.
- 7- Su J, Huang H-G, Jin X-Y, Lu X-Q, Chen Z-L. Synthesis, characterization and kinetic of a surfactant-modified bentonite used to remove As(III) and As(V) from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;185(1):63-70.
- 8- Ozcan A, Omeroglu C, Erdogan Y, Ozcan AS. Modification of bentonite with a cationic surfactant: an adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. *Journal of hazardous materials*. 2007;140(1-2):173-9.
- 9- Nourmoradi H, Nikaeen M, Khiadani M. Removal of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) from aqueous solutions by montmorillonite modified with nonionic surfactant: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *Chemical Engineering Journal*. 2012;191(0):341-8.

- 10- Park Y, Ayoko GA, Frost RL. Characterisation of organoclays and adsorption of p-nitrophenol: Environmental application. *Journal of colloid and interface science*. 2011;360(2):440-56.
- 11- Singla P, Mehta R, Upadhyay SN. Clay Modification by the Use of Organic Cations. *Green and Sustainable Chemistry*. 2012;2(1):21-5.
- 12- Liu P, Zhang L. Adsorption of dyes from aqueous solutions or suspensions with clay nano-adsorbents. *Separation and Purification Technology*. 2007;58(1):32-9.
- 13- Liu B, Wang X, Yang B, Sun R. Rapid modification of montmorillonite with novel cationic Gemini surfactants and its adsorption for methyl orange. *Materials Chemistry and Physics*. 2011;130(3):1220-6.
- 14- Zhou Q, Deng S, Yu Q, Zhang Q, Yu G, Huang J, et al. Sorption of perfluorooctane sulfonate on organo-montmorillonites. *Chemosphere*. 2010;78(6):688-94.
- 15- Tiwari RR, Khilar KC, Natarajan U. Synthesis and characterization of novel organo-montmorillonites. *Applied Clay Science*. 2008;38(3):203-8.
- 16- Wu P, Dai Y, Long H, Zhu N, Li P, Wu J, et al. Characterization of organo-montmorillonites and comparison for Sr (II) removal: Equilibrium and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal*. 2012;191:288-96.
- 17- Mishra AK, Allauddin S, Narayan R, Aminabhavi TM, Raju K. Characterization of surface-modified montmorillonite nanocomposites. *Ceramics International*. 2012;38(2):929-34.
- 18- Santhana Krishna Kumar A, Ramachandran R, Kalidhasan S, Rajesh V, Rajesh N. Potential application of dodecylamine modified sodium montmorillonite as an effective adsorbent for hexavalent chromium. *Chemical Engineering Journal*. 2012;211–212(0):396-405.
- 19- Mahesh KRV, Murthy HNN, Kumaraswamy B, Raghavendra N, Sridhar R, Krishna M, et al. Synthesis and characterization of organomodified Na-MMT using cation and anion surfactants. *Frontiers of Chemistry in China*. 2011;6(2):153-8.
- 20- Zhu J, Qing Y, Wang T, Zhu R, Wei J, Tao Q, et al. Preparation and characterization of zwitterionic surfactant-modified montmorillonites. *Journal of colloid and interface science*. 2011;360(2):386-92.
- 21- Su J, Lin H-f, Wang Q-P, Xie Z-M, Chen Z-l. Adsorption of phenol from aqueous solutions by organomontmorillonite. *Desalination*. 2011;269(1–3):163-9.
- 22- APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21th Edition, Washington DC, 2005.
- 23- Hu B, Luo H. Adsorption of hexavalent chromium onto montmorillonite modified with hydroxyaluminum and cetyltrimethylammonium bromide. *Applied Surface Science*. 2010;257(3):769-75.
- 24- Chen D, Chen J, Luan X, Ji H, Xia Z. Characterization of anion–cationic surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of methyl orange. *Chemical Engineering Journal*. 2011;171(3):1150-8.
- 25- Gładysz-Płaska A, Majdan M, Pikus S, Sternik D. Simultaneous adsorption of chromium(VI) and phenol on natural red clay modified by HDTMA. *Chemical Engineering Journal*. 2012;179(0):140-50.
- 26- Wang J, Du Y, Sun K, Sun Y, Pan C, Zhao Y. Organoclays prepared from montmorillonites with tetramethylolphosphonium chloride in different pH conditions. *Powder Technology*. 2013;247:178-87.
- 27- Akçay M, Akçay G. The removal of phenolic compounds from aqueous solutions by organophilic bentonite. *Journal of Hazardous Materials*. 2004;113(1–3):189-93.
- 28- Díaz-Nava M, Olguín M, Solache-Ríos M. Adsorption of phenol onto surfactants modified bentonite. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*. 2012:1-9.
- 29- Ouhadi V, Amiri M. Geo-environmental behaviour of nanoclays in interaction with heavy metals contaminant. *Amirkabir Journal of Civil Engineering*. 2011;42(3):29-36.
- 30- Zhu J, Wang T, Zhu R, Ge F, Yuan P, He H. Expansion characteristics of organo montmorillonites during the intercalation, aging, drying and rehydration processes: Effect of surfactant/CEC ratio. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2011;384(1):401-7.
- 31- Ai L, Zhou Y, Jiang J. Removal of methylene blue from aqueous solution by montmorillonite/CoFe₂O₄ composite with magnetic separation performance. *Desalination*. 2011;266(1):72-7.

Performance Evolution of Cationic Surfactant Modified Nanoclay in Removing 4-Chlorophenol from Aqueous Solutions

Seid-Mohammadi A¹, Asgari G¹, Rahmani AR², Shabanlo A*³

1. Social Determinants of Health Research Center, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

2. Department of Environmental Health Engineering and Research Center for Health Sciences, Faculty of Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

3. MSc Student of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran.

* *Corresponding author.* Tel: +989373269965 Fax: +98811880509 E-mail: Shabanlo_a@yahoo.com

Received: May 5, 2014 Accepted: Nov 9, 2014

ABSTRACT

Background & Objectives: Chlorophenols, commonly found in most industrial waste products are persistent compounds in the environment. The purpose of this study was to investigate performance of modified Na-MMT nanoclay using cationic surfactant tetradecyltrimethyl ammonium bromide in the removal of 4-chlorophenol from aqueous solutions.

Methods: This study was implemented under laboratory scale and in a batch flow adsorption reactor. The influence of various parameters such as modification in different pH conditions, initial pH of solution, loading rates of the surfactant, adsorbate concentration, 4-chlorophenol concentration, contact time were evaluated, the raw and modified nanoclay structure was investigated using XRD and FTIR spectrum. The experimental data were evaluated with the Langmuir and Freundlich isotherm models and pseudo-first-order and pseudo-second-order adsorption kinetic.

Results: The results showed that removal of 4-chlorophenol increased by increasing the pH of solution from 3 to 11, as the maximum absorption of 4-chlorophenol was achieved at initial solution pH of 11 and for modified nanoclay in acidic conditions pH was 4.5. On these conditions and after 120 min, the removal efficiency was obtained by 94.5%. Removal efficiency of 4-chlorophenol increased from 69.25% to 94.5% as surfactant loading increased from 0.25 to 2 CEC of the nanoclay, while increased loading surfactant from 3 to 4 decreased removal efficiency. With increasing concentrations of 4-chlorophenol and adsorbent dose the removal efficiency, respectively, decreased and increased. Absorption of 4-chlorophenol on cationic modified nanoclay was consistent with Langmuir model and pseudo-second-order kinetics. Maximum absorption capacity (q_m) was obtained 25.77 mg/g. FTIR analysis revealed that the modification was successfully achieved due to the bands at 2919, 2851 and 1469 cm^{-1} . After modification, XRD results showed that basal spacing value increase from 17 Å to 24 Å .

Conclusion: Cationic surfactant-modified nanoclay with tetradecyltrimethyl ammonium bromide by changing the properties of the adsorbent from hydrophilic to hydrophobic leads to increased efficiency of the adsorbent in the absorption of 4-chlorophenol in aqueous environments.

Keywords: Nanoclay; Modified Nanoclay; Cationic Surfactant; 4-Chlorophenol; Adsorption.