

مدلسازی تجربی جذب سطحی ۴-کلرو-۲-نیترو فنل بر روی کائولن با استفاده از روش رویه پاسخ

علی مهری‌زاد^{۱*}، پروین غربانی^۲

۱- استادیار شیمی فیزیک، گروه شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران

۲- استادیار شیمی کاربردی، گروه شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۹/۱۹ تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۵/۰۵

پیام‌نگار: mehrizad@iaut.ac.ir

چکیده

در این تحقیق، کارایی کائولن و کائولن عامل‌دار شده با روآورهای ستیل تری متیل آمونیم برمید و تترا بوتیل آمونیم یدید در جذب سطحی ۴-کلرو-۲-نیترو فنل بررسی شده است. آزمایشها به روش ناپیوسته برای مطالعه اثر پارامترهای مؤثر بر فرایند با طراحی آزمایش به روش رویه پاسخ انجام شدند. بنابر نتایج به دست آمده، بازده حذف ۴-کلرو-۲-نیترو فنل توسط کائولن عامل‌دار شده با روآور ستیل تری متیل آمونیم برمید بالغ بر ۵۰٪ است. همچنین، بر اساس نتایج، معلوم شد که با افزایش مقدار هر سه نوع جاذب و در محیط‌های اسیدی، بازده حذف روند صعودی پیدا می‌کند، به طوری که در مقدار ۲۰ g/L از جاذب و در $pH = 1$ بازده حذف ترکیب فنلی توسط کائولن و کائولن عامل‌دار شده با روآورهای ستیل تری متیل آمونیم برمید و تترا بوتیل آمونیم یدید، به ترتیب، به بیش از ۳۰، ۵۰ و ۴۰ درصد می‌رسد. ارزیابی تأثیر متغیرها نیز نشان داد که برهمکنش‌های غلظت اولیه- pH و مقدار جاذب- pH در میزان جذب سطحی بر کائولن و برهمکنش مقدار جاذب-زمان و مقدار جاذب- pH به ترتیب، در میزان جذب سطحی بر کائولن عامل‌دار شده با ستیل تری متیل آمونیم برمید و تترا بوتیل آمونیم یدید بیشترین تأثیر را دارند.

کلیدواژه‌ها: جذب سطحی، ۴-کلرو-۲-نیترو فنل، کائولن، طراحی آزمایش

۱. مقدمه

فنل و مشتقات آن از جمله ترکیبات آروماتیکی‌اند که از طریق فعالیت صنایع مختلفی چون داروسازی، پتروشیمی، کاغذسازی، رنگ‌سازی، نساجی، لاستیک‌سازی، و نیز به‌واسطه مصرف سموم دفع آفات و حشره‌کش‌ها وارد چرخه محیط زیست می‌شوند. چنین ترکیباتی از آلاینده‌های پایدار و ماندگار در محیط زیست

به‌شمار می‌آیند و غیرقابل تجزیه‌اند و تا بینهایت در طبیعت باقی می‌مانند [۱]. ترکیبات فنلی، به دلیل سمی بودن، آثار زیانباری بر محیط زیست و سلامت موجودات زنده، به ویژه انسان، می‌گذارند. تهوع، اختلال در عمل بلع، بی‌اشتهایی، آسیب به کبد و کلیه‌ها، سردرد، بیهوشی و سایر اختلالات روحی و روانی از جمله عوارض ناشی از ترکیبات فنلی در نزد انسان‌اند که گزارش شده‌اند [۲]. ترکیب ۴-کلرو-۲-نیترو فنل یکی از حدواسط‌های تولید شده در

* تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی - واحد تبریز، گروه شیمی

فرایند تولید حشره‌کش‌ها، علف‌کش‌ها و دیگر صنایع به‌شمار می‌آید که حضور آن در فاضلاب‌های خروجی چنین صناعی اجتناب‌ناپذیر است. این ترکیب، حتی در غلظت‌های پایین نیز برای سلامتی اندامگانه‌ها زیانبار است و به دلیل قابلیت آن در آسیب رساندن به سلامتی موجودات زنده یک آلاینده‌ای خطرناک به حساب می‌آید [۳]. فرایندهای اکسایش پیشرفته، تخریب زیستی، ازون‌وارد کردن و جذب سطحی، از جمله روش‌های کاهش و یا حذف کامل ترکیبات فنلی از محلول‌های آبی‌اند که در چند دهه اخیر به کار گرفته شده‌اند [۴-۶]. استفاده از جاذب‌های طبیعی و ارزانی چون کائولن از اهداف اصلی کاربرد فرایند جذب سطحی در تصفیه آلاینده‌هاست. کائولن اصلاح شده در حکم ماده‌ای با قابلیت بالا برای حذف آلاینده‌های آبریز از محلول‌های آبی ارائه شده است، و بنابراین عامل بسیار امیدوارکننده‌ای در کنترل محیط‌زیست و کاهش علف‌کش‌ها (سموم دفع آفات) است [۷]. نتایج بررسی جذب سطحی ترکیب ۴-نیترو فنل روی کائولن عامل‌دار شده نشان داد که حداکثر بازده جذب سطحی در مدت زمان ۳۰ دقیقه، ۰/۵ g از جاذب و در غلظت اولیه ۴۰ mg/L اتفاق می‌افتد [۸]. در پژوهش دیگری، جذب سطحی فنل روی کائولن عامل‌دار شده با روآورهای هگزا دسیل تری متیل آمونیم برمید و فنیل تری متیل آمونیم برمید نشان داد که عملکرد جاذب‌های عامل‌دار شده به مراتب بهتر از جاذب ساده است. بر اساس این نتایج، مشخص شد که میزان جذب سطحی با افزایش دما افزایش می‌یابد که حاکی از گرماگیر بودن فرایند است. بررسی منحنی‌های همدمای جذب سطحی روی جاذب‌های عامل‌دار شده نیز نشان داد که از مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ پیروی می‌کنند [۹]. روش جذب سطحی متأثر از متغیرهای عملیاتی گوناگونی چون مقدار جاذب، مقدار غلظت اولیه جذب‌شونده، pH و دماست، که ارزیابی تأثیر هر تک متغیر، و نیز برهمکنش بین آنها مستلزم صرف وقت و هزینه است. طراحی آزمایش^۱ از جمله راهکارهایی است که در سال‌های اخیر از سوی پژوهشگران به منظور صرفه‌جویی در زمان و هزینه‌ها به کار گرفته شده است. طراحی آزمایش از جمله علوم است که به کمک آن می‌توان میزان تأثیرگذاری هر یک از عوامل مؤثر بر فرایند بر مشخصه‌های خروجی را در قالب معادله بیان کرد. از اهداف طراحی آزمایش می‌توان به کاهش تعداد آزمایش‌ها، کاهش هزینه‌ها و تعیین

متغیرهایی که در پاسخ بیشترین تأثیر را دارند، اشاره کرد [۱۰]. روش رویه پاسخ^۲ از مهم‌ترین روش‌های طراحی آزمایش به‌شمار می‌آید که شامل مجموعه‌ای از شیوه‌های آماری است که در بهینه‌سازی فرایندهایی به‌کار می‌رود، و پاسخ مورد نظر از طریق تعدادی متغیر تحت تأثیر قرار می‌گیرد. RSM شامل طراحی جعبه بنکن^۳ و طراحی ترکیب مرکزی^۴ است که طرح‌های ترکیب مرکزی از پرکاربردترین طرح‌های به‌کار رفته در RSM هستند [۱۱]. در این تحقیق، ابتدا کائولن عامل‌دار شده با روآورهای ستیل تری متیل آمونیم برمید و تترا بوتیل آمونیم یدید تهیه و سپس تأثیر متغیرهای عملیاتی در فرایند جذب سطحی ۴-کلرو-۲-نیترو فنل بر روی جاذب طبیعی کائولن و نیز کائولن عامل‌دار شده با طراحی آزمایش، به روش رویه پاسخ ارزیابی شد.

۲. بخش تجربی

۲-۱ مواد

۴-کلرو-۲-نیترو فنل^۵ ($C_6H_4ClNO_2$) از شرکت فلوکای آلمان، کائولن^۶ ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) از شرکت دایجانگ کره جنوبی، ستیل تری متیل آمونیم برمید^۷ ($C_{19}H_{42}BrN$) و تترا بوتیل آمونیم یدید^۸ ($C_{16}H_{36}IN$) از شرکت مرک آلمان خریداری شد.

۲-۲ تهیه جاذب‌های عامل‌دار

برای تهیه جاذب عامل‌دار، ۱۰ g جاذب درون ارلن مایر ۲۵۰ mL ریخته و مقدار ۹۰ mL آب مقطر به آن اضافه شد. در حالی که محتویات ارلن روی همزن مغناطیسی همزده می‌شد، مقدار ۱ g روآور به آرامی به آن اضافه، و به مدت ۳ ساعت در دمای آزمایشگاه همزده شد. محتویات ارلن از کاغذ صافی عبور داده و بعد از سه مرتبه شستشو با آب مقطر، به مدت ۳ ساعت در داخل آون با دمای $105^{\circ}C$ قرار داده شد، تا پودر مورد نظر حاصل شود. به منظور ارزیابی کیفیت پودرهای تهیه شده، طیف تبدیل فوریه فرسرخ (FT-IR) کائولن و پودرهای عامل‌دار شده تهیه شد.

2. Response surface Methodology: RSM

3. Box-Behnken Design: BBD

4. Central Composite Design: CCD

5. 4-Chloro-2-Nitro Phenol: 4C2NP

6. Kaolin: K

7. Cetyltrimethylammonium Bromide: CTAB

8. Tetrabutylammonium Iodide: TAI

1. Design of Experiments

۳-۲ آزمایشهای جذب سطحی

آزمایشهای جذب سطحی ناپیوسته با استفاده از سه نوع جاذب (K, K-TAI و K-CTAB) به منظور ارزیابی تأثیر متغیرهای عملیاتی انجام گرفت. در هر آزمایش، مقدار ۲۵۰ mL از محلول 4C2NP (با غلظت و pH معین) در ارلن‌مایر ریخته، و بعد از اضافه کردن جاذب، در دمای اتاق با همزن مغناطیسی همزده شد. در طول فرایند جذب سطحی، و در فواصل زمانی معین، نمونه‌برداری از ظرف انجام شد و پس از عبور از کاغذ صافی و به کمک دستگاه سانتریفوژ نمونه‌ها صاف شدند. با بهره‌گیری از دستگاه طیف-نورسنج (UV mini-1240, Shimadzu) و در طول موج جذب بیشینه 4C2NP ($\lambda_{max} = 280 \text{ nm}$)، مقدار غلظت محلول‌ها تعیین شد. برای تعیین درصد حذف، R(%)، رابطه (۱)، به قرار زیر، بهره گرفته شد:

$$R(\%) = \frac{[4C2NP]_0 - [4C2NP]_t}{[4C2NP]_0} \times 100 \quad (1)$$

در این رابطه، $[4C2NP]_0$ و $[4C2NP]_t$ ، به ترتیب، غلظت اولیه محلول 4C2NP و غلظت آن در لحظات مختلف (بر حسب mg/L) هستند.

۴-۲ طراحی آزمایش

از طراحی ترکیب مرکزی (CCD) برای پیشنهاد و برآورد یک مدل

ریاضی مناسب استفاده شد. به منظور ارزیابی اثر متغیرهای عملیاتی بر بازده حذف، چهار متغیر مستقل (غلظت اولیه 4C2NP، مقدار جاذب، pH و مدت زمان تماس) انتخاب، و پس از انجام آزمایشهای اولیه، پنج سطح مختلف مطابق جدول (۱) انتخاب شد.

به ازای هر جاذب، تعداد ۳۱ آزمایش انجام شد و داده‌های آزمایشهای با RSM و به کمک نرم افزار مینی‌تپ ۱ (نسخه ۱۷) تجزیه و تحلیل شد.

رابطه ریاضی بین پاسخ و متغیرها را می‌توان به کمک معادله (۲) و به صورت یک چند جمله‌ای مرتبه دوم بیان کرد:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j \quad (2)$$

در معادله (۲)، y پاسخ پیش بینی شده برای بازده حذف، β_0 ضریب ثابت، β_i ضریب آثار خطی، β_{ii} ضریب آثار مربعی، β_{ij} ضریب آثار متقابل و x_i و x_j متغیرها هستند.

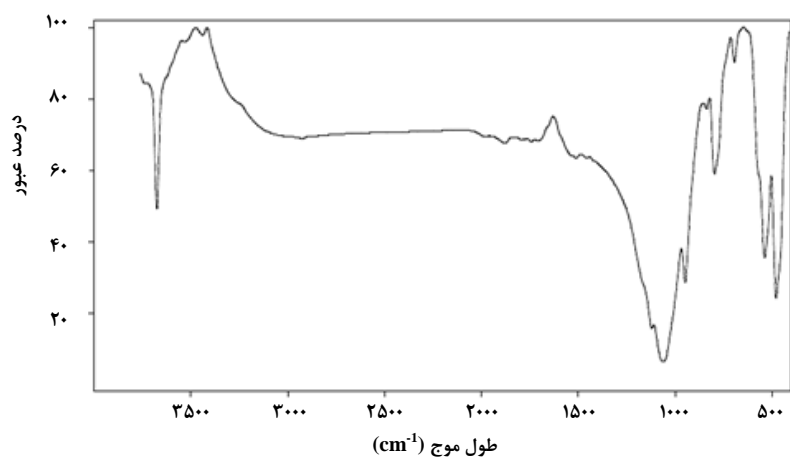
۳. نتایج و بحث

۳-۱ شناسایی جاذب‌های عامل‌دار

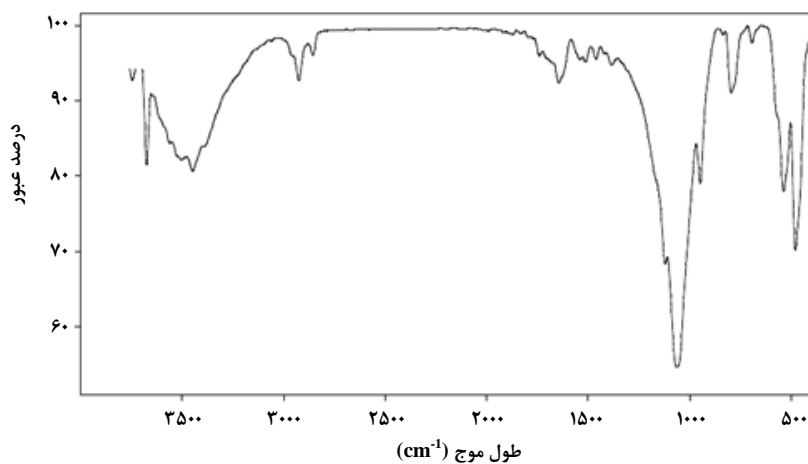
نتایج طیف FT-IR کاتولن خالص و کاتولن عامل‌دار شده را در شکل (۱) مشاهده می‌کنید.

جدول ۱. سطوح و محدوده متغیرهای عملیاتی در فرایند جذب سطحی 4C2NP بر روی K, K-TAI و K-CTAB.

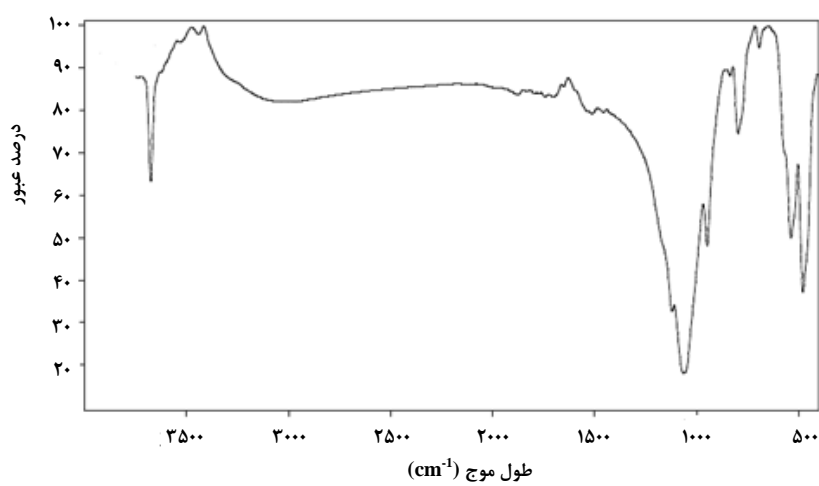
سطوح و محدوده					نماد	متغیر
+۲	+۱	۰	-۱	-۲		
۵۰	۴۰	۳۰	۲۰	۱۰	x_1	غلظت اولیه 4C2NP (mg/L)
۲۰	۱۶	۱۲	۸	۴	x_2	مقدار جاذب (g/L)
۹	۷	۵	۳	۱	x_3	pH
۵۰	۴۰	۳۰	۲۰	۱۰	x_4	مدت زمان تماس (min)



(الف)



(ب)



(پ)

شکل ۱. طیف FT-IR: (الف) K؛ (ب) K-CTAB؛ و (پ) K-TAI.

1470 cm^{-1} در ارتباط با برهمکنش‌های مولکول‌های روآور CTAB با لایه‌های سلیکاست؛ چنین ارتعاشاتی در طیف کائولن خالص مشاهده نمی‌شود. الکارام^۱ و همکارانش در تهیه کائولن عامل‌دار شده با CTAB به نتایج مشابهی دست یافتند [۹]. به دلیل مشاهده چنین تغییراتی در طیف FT-IR، می‌توان نتیجه گرفت که سطح کائولن به خوبی با روآور CTAB عامل‌دار شده است.

۳-۲ مدل چندجمله‌ای مرتبه دوم

جزئیات آزمایش‌های طراحی شده به همراه نتایج آزمایش‌ها (تجربی) و نتایج پیش‌بینی شده (نظری) را در جدول (۲) درج کرده‌ایم.

مقایسه شکل ظاهری طیف‌ها نشان می‌دهد که طیف‌های K و K-TAI (شکل (۱) الف و پ) اختلاف چندانی با هم ندارند. در این طیف‌ها نقاط بیشینه ظاهر شده در اعداد موجی 3675 ، 3445 ، 1038 و 690 cm^{-1} ، به ترتیب، مربوط به پیوندهای کششی H-O-H، Al---O-H، آب جذب شده، C-H ناشی از ناخالصی‌ها و Si-O-Al است. همچنین، پیک ناحیه 475 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی Si-O-Si است. پس از عامل‌دار شدن کائولن با CTAB (شکل (۱) ب) یک جفت نقطه بیشینه در نواحی 2858 cm^{-1} و 2925 cm^{-1} ظاهر شده‌اند که به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه‌های متیل و متیلن مرتبط‌اند. همچنین، نقاط بیشینه ضعیف پدیدار شده در حد فاصل 1384 cm^{-1} تا

جدول ۲. طراحی آزمایش‌ها و نتایج تجربی و نظری آنها در فرایند جذب سطحی 4C2NP بر روی K، K-CTAB و K-TAI.

R (%): K-TAI		R (%): K-CTAB		R (%): K		x_4	x_3	x_2	x_1	شماره آزمایش
نظری	تجربی	نظری	تجربی	نظری	تجربی					
39/56	37/62	51/89	51/34	28/60	27/28	20	3	8	20	۱
37/97	38/03	50/52	50/98	29/29	27/74	20	3	8	40	۲
43/58	44/79	55/93	57/38	34/58	35/87	20	3	16	20	۳
45/46	45/01	56/93	58/65	35/77	36/93	20	3	16	40	۴
31/69	32/83	45/61	43/34	23/57	22/92	20	7	8	20	۵
30/90	31/76	43/20	41/81	22/38	20/87	20	7	8	40	۶
29/74	41/33	49/57	51/02	30/39	30/83	20	7	16	20	۷
42/43	40/43	49/54	49/98	29/70	29/53	20	7	16	40	۸
27/25	29/78	51/02	50/24	30/50	30/43	40	3	8	20	۹
23/65	30/63	50/63	50/01	30/40	29/95	40	3	8	40	۱۰
29/97	27/69	58/10	60/33	37/22	38/73	40	3	16	20	۱۱
29/85	29/24	60/08	62/01	37/61	38/02	40	3	16	40	۱۲
26/60	25/63	46/22	45/33	26/06	24/89	40	7	8	20	۱۳
33/81	33/14	44/80	43/02	24/06	22/53	40	7	8	40	۱۴
42/36	42/82	52/22	52/42	32/62	34/92	40	7	16	20	۱۵
44/04	44/54	54/17	55/56	32/12	33/43	40	7	16	40	۱۶
40/20	38/89	51/55	51/89	30/42	29/63	30	5	12	10	۱۷
29/30	41/52	51/12	50/32	29/62	30/68	30	5	12	50	۱۸
30/41	30/98	45/86	50/02	25/61	29/63	30	5	4	30	۱۹
44/66	45/01	59/27	54/63	29/65	35/91	30	5	20	30	۲۰
40/21	42/03	55/39	52/73	34/43	33/83	30	1	12	30	۲۱
26/53	35/63	43/20	45/38	23/91	24/78	30	9	12	30	۲۲
29/65	38/98	50/28	49/89	27/49	28/53	10	5	12	30	۲۳
38/96	40/55	54/05	53/97	31/82	31/05	50	5	12	30	۲۴
40/18	40/87	50/44	50/23	29/85	29/98	30	5	12	30	۲۵
40/18	29/95	50/44	49/73	29/85	30/01	30	5	12	30	۲۶
40/18	40/43	50/44	50/48	29/85	29/53	30	5	12	30	۲۷
40/18	40/58	50/44	51/95	29/85	30/33	30	5	12	30	۲۸
40/18	29/36	50/44	49/02	29/85	28/99	30	5	12	30	۲۹
40/18	40/58	50/44	51/23	29/85	30/23	30	5	12	30	۳۰
40/18	29/54	50/44	50/49	29/85	29/89	30	5	12	30	۳۱

1. Alkaram

۳-۳ آنالیز واریانس

نتایج تحلیل واریانس^۱ (ANOVA) در جدول (۳) درج شده است. در ارزیابی تحلیل واریانس، هر اندازه مقدار F بیشتر و مقدار P کمتر باشد، به همان میزان، تطابق پذیری مدل یا تأثیرگذاری متغیر بیشتر خواهد بود [۱۲]. بر اساس مقادیر مندرج در جدول (۳) ملاحظه می‌شود برای هر سه مدل ارائه شده، مقدار P کمتر از ۰/۰۰۰۱ است که بیانگر درجه اطمینان بالای مدل‌هاست. نتایج تحلیل واریانس نشان می‌دهد که میزان تأثیرگذاری آثار تک متغیرهای (خطی) بر بازده حذف، به مراتب بیشتر از آثار مربعی و متقابل است. همچنین، بر اساس نتایج ملاحظه می‌شود که میزان تأثیرپذیری پاسخ (بازده حذف) از متغیرهای خطی x_2 و x_3 (مقدار جاذب و pH) بیش از سایر متغیرهاست، زیرا دارای مقادیر P کمتر و F بیشتری هستند.

۴-۳ تأثیر متغیرها

۳-۴-۱ تک متغیرهای (خطی)

با توجه به شکل (۲)، مشاهده می‌شود که در فرایند جذب سطحی، ترکیب 4C2NP بر روی جاذب‌های K-CTAB، K-TAI و اولاً از میان متغیرهای مؤثر بر بازده حذف، مقدار جاذب و pH (x_2 و x_3) بیشترین تأثیر را دارند و ثانیاً در مقایسه نقش سه جاذب در میزان بازده حذف، عملکرد K-CTAB بهتر از K-TAI و آن هم بهتر از K است که دلیل آن را بر اساس طیف‌های FT-IR به عامل‌دار شدن بهتر K به واسطه تأثیر روآور CTAB می‌توان نسبت داد.

در مورد هر سه جاذب، با افزایش مقدار جاذب (x_2)، بازده حذف نیز روند صعودی پیدا می‌کند. در واقع، با افزایش مقدار جاذب، جایگاه‌های فعال موجود روی جاذب‌ها، و در نتیجه بازده حذف نیز افزایش می‌یابد. همچنین، ارزیابی نقش pH نشان می‌دهد که با افزایش مقدار pH (x_3) بازده حذف کاهش می‌یابد. در واقع، pH محلول، برهمکنش‌های الکترواستاتیکی بین سطح جاذب و ذرات جذب شونده را کنترل می‌کند. در محلول‌های آبی حاوی گونه‌های جذب شونده با قابلیت یونیده شدن (مانند ترکیب 4C2NP)، در pHهایی که جاذب و جذب شونده دارای بار الکتریکی ناهمنام‌اند، به دلیل نیروهای ربایشی الکترواستاتیکی، جذب سطحی بیشترین مقدار ممکن را دارد. بر اساس نتایج به دست آمده، از تعیین pH نقطه هم‌الکترون جاذب‌ها، pH_{zpc} جاذب‌های K-CTAB، K-TAI و

مقایسه نتایج تجربی و نظری نشان می‌دهد که بین نتایج آزمایش‌ها و نتایج پیش‌بینی شده توافق مطلوبی برخوردار است. بر اساس نتایج حاصل، رابطه تجربی بین پاسخ (y) و متغیرهای مستقل (x_1 ، x_2 ، x_3 و x_4) در جذب سطحی 4C2NP توسط K، K-CTAB و K-TAI، مطابق معادلات (۳) الی (۵) برقرار است.

$$x_F + 0.106 x_F^2 + 0.00043 x_1^2 + 0.435 x_2^2 - 0.425 x_3^2 \\ (K) y = 28/5 + 0.96 x_1 - 0.53 x_2 - 0.72 \\ 0.0201 x_1 x_F + 0.263 x_2 x_F + 0.046 x_3 x_F + 0.075 x_4 x_F \\ - 0.00049 x_F^2 + 0.031 x_1 x_2 - 0.263 x_1 x_3 - \\ (3)$$

$$x_F - 0.559 x_F + 0.0224 x_1^2 + 0.331 x_2^2 - 0.72 x_3^2 \\ (K-CTAB) y = 69/5 - 0.332 x_1 - 0.199 x_2 - 0.95 \\ 0.0246 x_1 x_F - 0.023 x_2 x_F + 0.190 x_3 x_F + 0.186 x_4 x_F \\ + 0.00430 x_F^2 + 0.148 x_1 x_2 - 0.129 x_1 x_3 + \\ (4)$$

$$x_F - 0.9 x_F - 0.108 x_1^2 - 0.414 x_2^2 - 0.1132 x_3^2 \\ (K-TAI) y = 44/3 - 0.118 x_1 + 0.846 x_2 - 3/85 \\ x_1 x_F + 0.1259 x_2 x_F - 0.081 x_3 x_F + 0.903 x_4 x_F \\ x_F^2 + 0.217 x_1 x_2 + 0.101 x_1 x_3 - 0.0502 \\ - 0.0219 \\ (5)$$

با توجه به این که در معادلات ارائه شده، ضریب هر متغیر بیانگر میزان تأثیر آن متغیر بر پاسخ است؛ از این رو از معادلات (۳)، (۴) و (۵) نتیجه می‌شود که در میان آثار خطی، متغیر x_2 و از میان آثار مربعی (مجذوری) متغیر، x_2^2 نسبت به سایر متغیرها، بیشتر بر بازده حذف تأثیر می‌گذارند. همچنین، مقایسه ضرایب آثار متقابل حاکی از آن است که برهمکنش‌های $x_1 x_2$ و $x_1 x_3$ در میزان جذب سطحی بر K و برهمکنش $x_2 x_3$ و $x_2 x_4$ به ترتیب، بر میزان جذب سطحی بر روی K-TAI و K-CTAB بیشترین تأثیر را دارند.

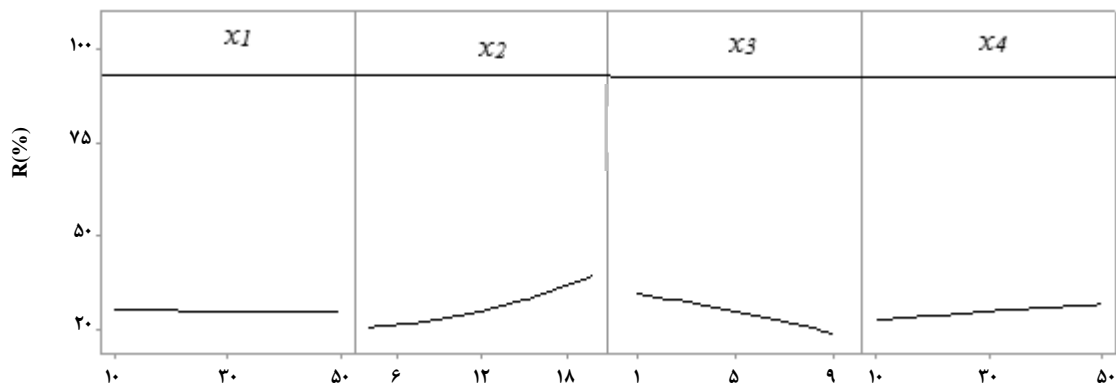
روی جاذب‌ها در $pH < 6/46$ اتفاق می‌افتد. در واقع، به‌ازای $pH > 6/46$ ، و با تشکیل آنیون ۴-کلرو-۲-نیترو فنات، بر اثر ایجاد نیروی رانش الکترواستاتیکی بین آنیون‌های ۴-کلرو-۲-نیترو فنات و سطح منفی جاذب‌ها، بازده جذب سطحی کاهش می‌یابد. نتایج مشابهی در جذب سطحی کلرو فنل‌ها روی کائولن و نیز جذب فنل و زایلن روی سطح کائولن عامل‌دار شده گزارش شده است [۱۳ و ۱۴].

به ترتیب، ۴، ۲ و ۱ است. با توجه به مقدار pK_a در ترکیب 4C2NP این ترکیب در محلول‌های آبی و در $pH > 6/46$ یونیده شده و آنیون ۴-کلرو-۲-نیترو فنات را ایجاد می‌کند. به بیان دیگر، در $pH < pK_a$ این ترکیب به صورت مولکولی $(C_6H_4ClNO_2)$ و در $pH > pK_a$ عمدتاً به صورت آنیونی $(C_6H_3ClNO_2)$ است. از شکل (۲) و توضیحات اخیر می‌توان نتیجه گرفت که حداکثر بازده جذب سطحی ترکیب 4C2NP

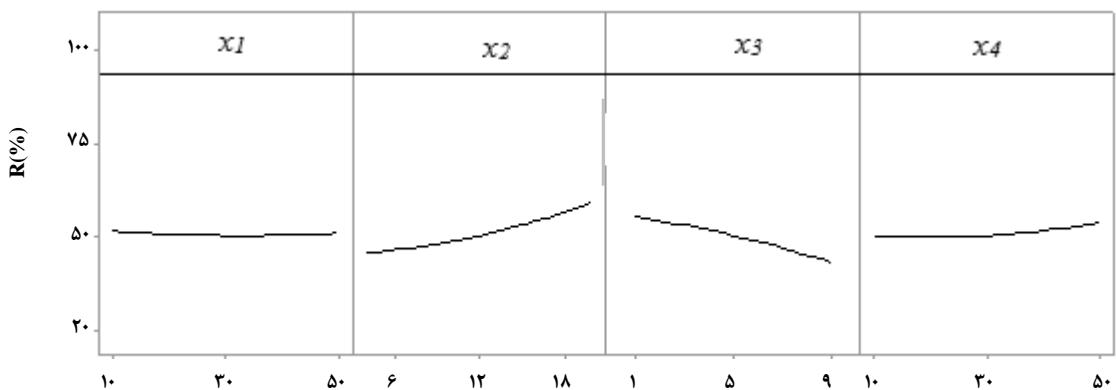
جدول ۳. نتایج آنالیز واریانس در فرایند جذب سطحی 4C2NP بر روی K-TAI و K-CTAB.

مقدار P			مقدار F			میانگین مربعات			مجموع مربعات			درجه آزادی	منبع
K-TAI	K-CTAB	K	K-TAI	K-CTAB	K	K-TAI	K-CTAB	K	K-TAI	K-CTAB	K		
۰/۰۰۰	۰/۰۰۰	۰/۰۰۰	۹/۲۵	۷/۱۲	۱۰/۵۰	۳۰/۷۷	۳۹/۳۳	۳۶/۶۱	۴۳۰/۸۶	۵۵۰/۶۱	۵۱۲/۵۳	۱۴	مدل
۰/۵۵۰	۰/۸۲۸	۰/۶۰۹	۰/۳۷	۰/۰۵	۰/۲۷	۱/۲۳	۰/۲۶	۰/۹۵	۱/۲۳	۰/۲۶	۰/۹۵	۱	x_1
۰/۰۰۰	۰/۰۰۰	۰/۰۰۰	۹۱/۵۷	۴۸/۹۰	۸۴/۷۳	۳۰۴/۵۲	۲۷۰/۰۱	۲۹۵/۵۴	۳۰۴/۵۲	۲۷۰/۰۱	۲۹۵/۵۴	۱	x_2
۰/۰۲۵	۰/۰۰۰	۰/۰۰۰	۶/۱۲	۴۰/۳۷	۴۷/۵۹	۲۰/۳۶	۲۲۲/۸۹	۱۶۶/۰۰	۲۰/۳۶	۲۲۲/۸۹	۱۶۶/۰۰	۱	x_3
۰/۶۴۵	۰/۰۶۷	۰/۰۱۲	۰/۲۲	۳/۸۵	۸/۰۶	۰/۷۳	۲۱/۲۴	۲۸/۱۲	۰/۷۳	۲۱/۲۴	۲۸/۱۲	۱	x_4
۰/۷۵۶	۰/۶۱۷	۰/۹۰۵	۰/۱۰	۰/۲۶	۰/۰۱	۰/۳۳	۱/۴۳	۰/۰۵	۰/۳۳	۱/۴۳	۰/۰۵	۱	x_1^2
۰/۰۷۰	۰/۲۴۵	۰/۰۶۴	۳/۷۶	۱/۴۶	۳/۹۷	۱۲/۵۲	۸/۰۴	۱۳/۸۶	۱۲/۵۲	۸/۰۴	۱۳/۸۶	۱	x_2^2
۰/۲۰۳	۰/۵۲۱	۰/۶۳۳	۱/۷۶	۰/۴۳	۰/۲۴	۵/۸۶	۲/۳۷	۰/۸۲	۵/۸۶	۲/۳۷	۰/۸۲	۱	x_3^2
۰/۵۳۰	۰/۳۴۲	۰/۸۹۱	۰/۴۱	۰/۹۶	۰/۰۲	۱/۳۷	۵/۲۹	۰/۶۸	۱/۳۷	۵/۲۹	۰/۶۸	۱	x_4^2
۰/۰۷۵	۰/۳۲۹	۰/۷۹۴	۳/۶۳	۱/۰۱	۰/۰۷	۱۲/۰۵	۵/۵۹	۰/۲۴	۱۲/۰۵	۵/۵۹	۰/۲۴	۱	$x_1 x_2$
۰/۶۶۴	۰/۶۶۷	۰/۳۲۸	۰/۲۰	۰/۱۹	۱/۰۲	۰/۶۵	۱/۰۶	۳/۵۳	۰/۶۵	۱/۰۶	۳/۵۳	۱	$x_1 x_3$
۰/۲۸۷	۰/۶۸۱	۰/۶۷۲	۱/۲۱	۰/۱۸	۰/۱۹	۴/۰۳	۰/۹۷	۰/۶۴	۴/۰۳	۰/۹۷	۰/۶۴	۱	$x_1 x_4$
۰/۰۴۲	۰/۹۷۵	۰/۶۵۹	۴/۸۸	۰/۰۰	۰/۲۰	۱۶/۲۲	۰/۰۰۶	۰/۷۰	۱۶/۲۲	۰/۰۰۶	۰/۷۰	۱	$x_2 x_3$
۰/۴۸۷	۰/۲۱۴	۰/۶۹۷	۰/۵۱	۱/۶۷	۰/۱۶	۱/۶۸	۹/۲۴	۰/۵۴	۱/۶۸	۹/۲۴	۰/۵۴	۱	$x_2 x_4$
۰/۰۰۱	۰/۵۳۶	۰/۷۶۰	۱۵/۷۱	۰/۴۰	۰/۱۰	۵۲/۲۳	۲/۲۰	۰/۳۳	۵۲/۲۳	۲/۲۰	۰/۳۳	۱	$x_3 x_4$
						۳/۳۲	۵/۵۲	۳/۴۸	۵۳/۱۲	۸۸/۳۳	۵۵/۸۰	۱۶	باقیمانده (خطا)
۰/۰۰۲	۰/۰۰۷	۰/۰۰۰	۱۵/۴۲	۹/۱۴	۲۵/۹۶	۵/۱۲	۸/۲۸	۵/۴۵	۵۱/۲۱	۸۲/۸۹	۵۴/۵۴	۱۰	عدم برازش
						۰/۳۳	۰/۹۰	۰/۲۱	۱/۹۹	۵/۴۴	۱/۲۶	۶	خطای خالص
									۴۸۴/۰۷	۶۳۸/۹۵	۵۶۸/۳۴	۳۰	مجموع

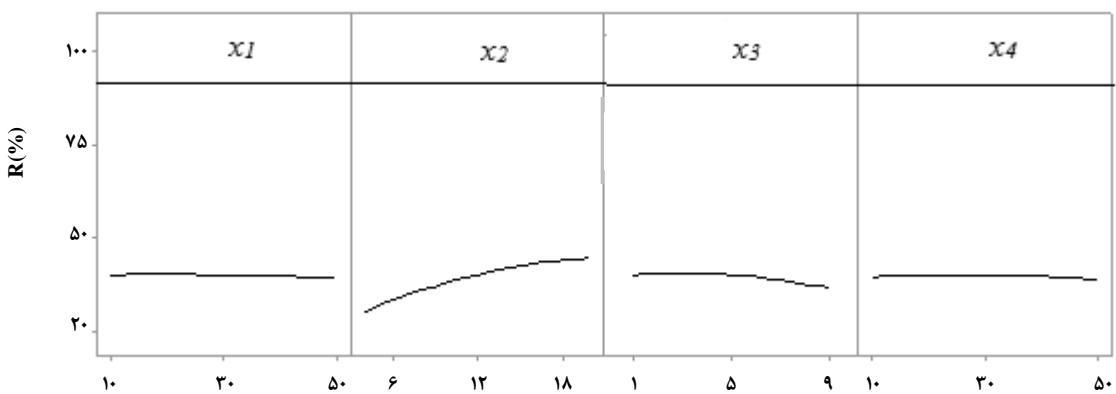
1. Analysis of Variance



(الف)



(ب)



(پ)

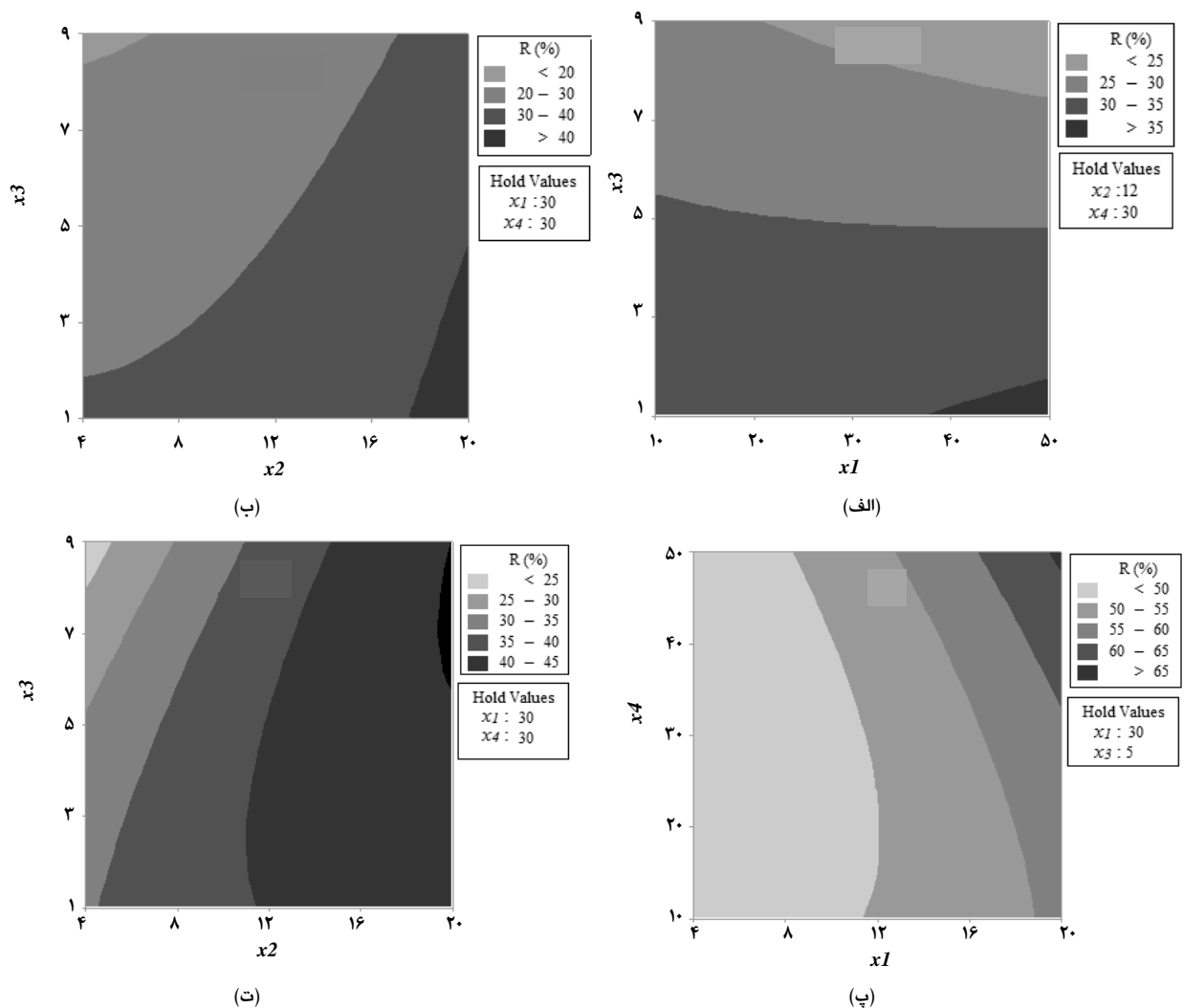
شکل ۲. اثر تک متغیرها بر بازده حذف 4C2NP توسط (الف) K: (ب) K-CTAB و (پ) K-TAI

(x₁: غلظت اولیه 4C2NP (mg/L); x₂: مقدار جاذب (g/L); x₃: pH; x₄: مدت زمان تماس (min)).

روی K-CTAB و K-TAI بیشترین تأثیر را دارند؛ از این رو نمودارهای دوبعدی (طرح‌های کانتوری) مربوط به این آثار متقابل را در شکل (۳) مشاهده می‌کنید.

۳-۴-۲ برهمکنش‌های متقابل متغیرها

همان‌طور که از نتایج تحلیل واریانس مشاهده شد، برهمکنش‌های x_1, x_2, x_3 و x_2, x_3 در میزان جذب سطحی ترکیب 4C2NP روی K و برهمکنش x_2, x_3 و x_2, x_4 به ترتیب، بر میزان جذب سطحی آن بر



شکل ۳. اثر برهمکنش‌های متقابل متغیرها در بازده حذف 4C2NP توسط (الف) و (ب) K: (پ) K-CTAB و (ت) K-TAI
 $(x_1: \text{غلظت اولیه } 4C2NP \text{ (mg/L)}; x_2: \text{مقدار جاذب (g/L)}; x_3: \text{pH}; x_4: \text{مدت زمان تماس (min)})$.

می‌شود که در جذب سطحی 4C2NP توسط K-TAI، اولاً pH نقش چندانی در تغییر بازده حذف ندارد که این موضوع از شکل (۲-ب) نیز کاملاً مشهود است، و ثانیاً با افزایش مقدار جاذب بازده حذف نیز افزایش می‌یابد.

۴. نتیجه‌گیری کلی

مطالعات انجام شده نشان داد که استفاده از طراحی آزمایش به روش رویه پاسخ، نقش بسزائی در صرفه‌جویی زمان و هزینه دارد. بر اساس نتایج به‌دست‌آمده، بیشترین بازده حذف ترکیب ۴-کلرو-۲-نیترو فنل از محلول‌های آبی توسط کاتولن عامل‌دار

با توجه به شکل (۳-الف) و (۳-ب) مشاهده می‌شود که در جذب سطحی 4C2NP روی K، بازده حذف با افزایش غلظت اولیه محلول و افزایش مقدار جاذب و در محیط‌های اسیدی افزایش می‌یابد. در واقع، با افزایش غلظت اولیه، تعداد مولکول‌های 4C2NP در محلول زیاد شده و در نتیجه، رقابت برای دسترسی به جایگاه‌های فعال موجود بر روی K افزایش می‌یابد و تمام جایگاه‌ها در معرض برخورد با ذرات 4C2NP قرار می‌گیرند، و به این ترتیب بازده حذف نیز افزایش می‌یابد. شکل (۳-پ) نیز نشان می‌دهد که در حذف ترکیب 4C2NP توسط K-CTAB افزایش هم‌زمان مقدار جاذب و زمان تأثیر مثبتی در بازده حذف دارد. از شکل (۳-ت) نتیجه

- [6] Kameda, T., Uchiyama, T., Yoshioka, T., "Equilibrium and kinetics studies on the adsorption of substituted phenols by a Cu-Al layered double hydroxide intercalated with 1-naphthol-3,8-disulfonate" *Journal of Alloys and Compounds*, 670, 322-328, (2016).
- [7] Sayed Ahmed, S. A., "Removal of Toxic Pollutants from Aqueous Solutions by Adsorption onto Organo-kaolin" *Carbon Letters*, 10, 305-313, (2009).
- [8] Ahmedzeki, N. S., Rashid, H. A., Alnaama, A. A., Alhasani, M. H., Abdulhussain, Z., "Removal of 4-nitro-phenol from wastewater using synthetic zeolite and kaolin clay" *Korean Journal of Chemical Engineering*, 30, 2213-2218, (2013).
- [9] Alkaram, U. F., Mukhlis, A. A., Al-Dujaili, A. H., "The removal of phenol from aqueous solutions by adsorption using surfactant-modified bentonite and kaolinite" *Journal of Hazardous Materials*, 169, 324-332, (2009).
- [10] Srinivasa Rao, K., Anand, S., Rout, K., Venkateswarlu, P., "Response surface optimization for removal of cadmium from aqueous solution by waste agricultural biosorbent *Psidium guajava* L. Leaf powder" *Clean, Soil, Air, Water*, 40, 80-86, (2012).
- [11] Sawale, S. D., Lele, S. S., "Increased dextranucrase production by response surface methodology from *Leuconostoc* species; isolated from Fermented Idli Batter" *Global Journal of Biotechnology and Biochemistry*, 4, 160-167, (2009).
- [12] Kalavathy M. H., Regupathi I., Pillai M. G., Miranda L. R., "Modelling, analysis and optimization of adsorption parameters for H₃PO₄ activated rubber wood sawdust using response surface methodology (RSM)" *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 70, 35-45, (2009).
- [13] Ehrlich, R. S., Huang, C. P., "Adsorption of chlorophenols onto soil and kaolinite: effects of the properties of adsorbent and adsorbate" *Journal of Chinese Institute of Environmental Engineering*, 3, 143-152, (1993).
- [14] Sayed Ahmed, S. A., "Removal of toxic pollutants from aqueous solutions by adsorption onto organo-kaolin, Carbon Letters. 10, 305-313, (2009).
- شده با روآور ستیل تری متیل آمونیم برمید و در محیط‌های اسیدی حاصل می‌شود. همچنین، بر اساس نتایج مشخص شد که با افزایش مقدار هر سه نوع جاذب، بازده حذف روند صعودی دارد. ارزیابی تأثیر متقابل متغیرها نیز نشان داد که برهمکنش‌های غلظت اولیه-pH و مقدار جاذب-pH در میزان جذب سطحی روی کائولن، و برهمکنش مقدار جاذب-زمان و مقدار جاذب-pH، به ترتیب، در میزان جذب سطحی روی کائولن عامل‌دار شده با ستیل تری متیل آمونیم برمید و تترا بوتیل آمونیم یدید بیشترین تأثیر را دارند.

مراجع

- [1] Victor-Ortega, M. D., Ochando-Pulido, J. M., Martinez-Ferez, A., "Phenols removal from industrial effluents through novel polymeric resins: Kinetics and equilibrium studies" *Separation and Purification Technology*, 160, 136-144, (2016).
- [2] Pacurariu, C., Mihoc, G., Popa, A., Muntean, S. G., Ianos, R., "Adsorption of phenol and p-chlorophenol from aqueous solutions on poly (styrene-co-divinylbenzene) functionalized materials" *Chemical Engineering Journal*, 222, 218-227, (2013).
- [3] Mehrizad, A., Zare, K., Aghaie, H., Dastmalchi, S., "Removal of 4-chloro-2-nitrophenol occurring in drug and pesticide waste by adsorption onto nano-titanium dioxide" *International Journal of Environmental Science & Technology*, 9, 355-360, (2012).
- [4] Acikgoz, E., Ozcan, B., "Phenol biodegradation by halophilic archaea" *International Journal of Biodeterioration & Biodegradation*, 107, 140-146, (2016).
- [5] Gharbani, P., Khosravi, M., Tabatabaie, S. M., Zare, K., Dastmalchi, S., Mehrizad, A., "Degradation of trace aqueous 4-chloro-2-nitrophenol occurring in pharmaceutical industrial wastewater by ozone" *International Journal of Environmental Science & Technology*, 7, 377-384, (2010).