

## ***Rapid Removal of Phenol from Aqueous Solutions by AC-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nano-Composite: Kinetics and Equilibrium Studies***

Zohreh Akbari Jonoush<sup>1</sup>,  
Mahdi Farzadkia<sup>2</sup>,  
Yousef Dadban Shahamat<sup>3</sup>,  
Ali Esrafilizaji<sup>4</sup>

<sup>1</sup> MSc Student in Environmental Health Engineering, School of Health, Member of Students' Scientific Research Center, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>3</sup> Assistant Professor, Environmental Health Research Center, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Golestan University of Medical Sciences, Gorgan, Iran

<sup>4</sup> Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

(Received December 31, 2014 ; Accepted March 11, 2015)

### ***Abstract***

**Background and purpose:** Phenol and its derivatives are used as raw material in many chemical, pharmaceutical and petrochemical industries. It is classified as priority pollutant, due to its high toxicity. In this study, the magnetic activated carbon nano-composite was used for quick removal of phenol.

**Materials and methods:** The activated carbon was modified by magnetic nano-particles. Then physical properties of the adsorbent were investigated using BET, XRD and SEM. Afterwards, adsorption behavior of phenol onto the adsorbent was studied considering various parameters such as: pH, phenol concentration, contact time and adsorbent dosage. Also, the isotherms and adsorption kinetics model was studied.

**Results:** BET analysis showed 10.25% decrease in the specific area of activated carbon after being amended by the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano-particles. SEM and XRD confirmed the presence of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano-particles on the activated carbon. Optimum absorption points in this process were pH=8, contact time of 15 min and adsorbent dose 2g/L. The Langmuir isotherm and pseudo-second-order kinetics were fitted to the data. The maximum adsorption capacity of phenol on AC-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> was 84.033 mg/g.

**Conclusion:** Creating magnetic properties on the activated carbon which has a high adsorption capacity of phenol could result in quick separation of phenol from aqueous solutions. Also, this adsorbent could be widely applied since it is inexpensive and simple to use.

**Keywords:** Phenol, magnetic activated carbon nano-composite, adsorption, isotherm, kinetic

## حذف سریع فنل از محلول‌های آبی با استفاده از نانو کامپوزیت کربن فعال مغناطیسی: بررسی سینتیک و ایزوترم جذب

زهرا اکبری جونوش<sup>۱</sup>

مهدی فرزادکیا<sup>۲</sup>

یوسف دادبان شهامت<sup>۳</sup>

علی اسرافیلی دیزجی<sup>۴</sup>

### چکیده

**سابقه و هدف:** فنل و مشتقات آن در بسیاری از صنایع شیمیایی، دارویی و پتروشیمی به عنوان ماده خام مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ماده به علت سمیت فراوان در دسته آلاینده‌های متقدم طبقه‌بندی شده و از خاصیت تجمع‌پذیری برخوردار است. در این تحقیق از نانو کامپوزیت کربن فعال مغناطیسی شده جهت حذف سریع فنل استفاده شده است.

**مواد و روش‌ها:** ابتدا جاذب کربن فعال با نانو ذرات مغناطیسی اصلاح گردید. سپس خصوصیات فیزیکی جاذب توسط آنالیزهای BET، XRD و SEM مورد ارزیابی قرار گرفت. در ادامه تأثیر پارامترهای مختلف شامل: pH، غلظت آلاینده، زمان تماس و دوز جاذب بر حذف فنل از پساب سنتتیک مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین مدل‌های ایزوترمی و سینتیکی جذب مورد بررسی قرار گرفت.

**یافته‌ها:** آنالیز BET نشان‌دهنده کاهش ۱۰/۲۵ درصد سطح مخصوص کربن فعال، پس از اصلاح توسط نانو ذرات  $Fe_3O_4$  بود. تصاویر Scanning Electron Microscopy (SEM) و XRD تأیید کننده قرار گرفتن نانو ذرات آهن روی کربن فعال بود. نقاط بهینه جذب در این فرایند شامل: pH برابر با ۸، زمان تماس ۱۵ دقیقه و دوز جاذب ۲ g/L گرم در لیتر بود. داده‌ها از ایزوترم لانگ مویر و سینتیک شبه درجه دو تبعیت بیشتری داشتند. بالاترین میزان جذب فنل بر روی کربن فعال مغناطیسی شده ۸۴/۰۳۳ mg/g به دست آمد.

**استنتاج:** با ایجاد خاصیت مغناطیسی روی جاذب کربن فعال که از ظرفیت جذب بسیار بالای فنل برخوردار است، فرایند جداسازی آن آسان و سریع می‌گردد. همچنین تکنولوژی ساده و ارزان این جاذب، منجر به کاربرد گسترده آن می‌شود.

**واژه های کلیدی:** فنل، نانو کامپوزیت کربن فعال مغناطیسی شده، جذب، ایزوترم، سینتیک

### مقدمه

فنل یک هیدروکربن آروماتیک طبقه‌بندی شده در دسته آلاینده‌های متقدم است (۲،۱) که به طور گسترده در تولید محصولات تجاری مانند رزین‌های اپوکسی، چسب، پلی آمید و رزین‌های فنولیک کاربرد دارد (۳).

**مؤلف مسئول:** مهدی فرزادکیا - تهران: دانشگاه علوم پزشکی ایران، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط E-mail: mahdifarzadkia@gmail.com

۱. دانشجوی کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، مرکز پژوهش‌های علمی دانشجویان، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

۲. استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

۳. استادیار، مرکز تحقیقات بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گلستان، گرگان، ایران

۴. استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۱۰/۱۰ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۳/۱۱/۲۱ تاریخ تصویب: ۱۳۹۳/۱۲/۲۰

از مشتقات فنل در ساخت پلاستیک، رنگ، حشره‌کش‌ها و آفت‌کش‌ها استفاده می‌شود. براساس گزارش‌های موجود، این ترکیبات با غلظت‌هایی در دامنه ۰/۱ تا ۶۸۰۰ میلی‌گرم در لیتر در فاضلاب‌های صناعی مانند پتروشیمی، داروسازی، روغن، گازوئیل، زغال‌سنگ، کاغذ، پارچه‌بافی، دباغی، رنگ و پلاستیک یافت می‌شود (۵،۴). استفاده گسترده از این ماده در بسیاری از صنایع و عدم تصفیه مناسب فاضلاب ناشی از آن‌ها، سبب آلوده‌سازی منابع زیست‌محیطی از جمله منابع زیرزمینی و سطحی می‌گردد (۶). از جمله اثرات منفی حضور این ترکیب در منابع آبی، ایجاد ترکیبات خطرناک و سرطان‌زای کلروفنل‌ها و ایجاد اثرات منفی در فرایندهای بیولوژیکی است (۷-۹). بیماری‌های حاد و مزمن با طیف وسیعی از علائم مانند سردرد، استفراغ، آسیب بافت‌ها، آسیب کبد و کلیه و پانکراس، از بین رفتن پروتئین، وقفه در سیستم اعصاب مرکزی و غش کردن بخشی از اثرات منفی فنل بر سلامت انسان‌ها است. بر این اساس، محققان حد مجاز فنل موجود در آب آشامیدنی را  $0.1 \text{ mg/L}$  برآورد کرده‌اند (۱۱،۱۰). سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا (United USEPA States Environmental Protection Agency) حد مجاز فنل موجود در فاضلاب صنایع، قبل از تخلیه به محیط‌زیست و همچنین حد مجاز غلظت فنل در آب‌های سطحی را به ترتیب کم‌تر از  $1 \text{ mg/L}$  و  $1 \text{ ppb}$  اعلام نموده است (۱۳،۱۲). محققان تاکنون تلاش‌های گسترده‌ای در زمینه تصفیه و حذف این ماده از فاضلاب صنایع گوناگون انجام داده‌اند. فرایندهای اکسیداسیون، تبادل یون، استخراج محلول، تجزیه زیستی، انعقاد شیمیایی، اسمز معکوس و جذب از جمله این روش‌ها به شمار می‌روند (۱۴). در میان فرایندهای ذکر شده، استفاده از فرایند جذب به دلیل راندمان بالا، انتخاب‌پذیری مناسب، هزینه عملیاتی کم‌تر، تولید کم‌تر محصولات شیمیایی و یا لجن بیولوژیکی و طراحی و کاربرد ساده‌تر (۱۶،۱۵) گستردگی بیش‌تری دارد. از این رو، این

روش برای حذف آلاینده‌های آلی و غیر آلی بسیاری استفاده می‌شود. تاکنون از جاذب‌های مختلفی مانند کربن فعال، جاذب‌های زیستی، اکسیدکننده‌های معدنی و رزین‌های پلیمری جهت حذف فنل از محلول‌های آبی استفاده شده است (۱۷) که در میان این جاذب‌ها، کربن فعال به دلیل داشتن مساحت بیشتر در واحد جرم و نشان دادن ظرفیت جذب بالا، به عنوان جاذب موثر در حذف فنل شناخته شده است (۱۸،۱۶،۱۰،۵،۳). به همین علت، تحقیقات بسیاری در زمینه حذف فنل با استفاده از کربن فعال صورت گرفته است (۱۹،۱۵،۱۲). به دلیل هزینه بالای استفاده از کربن فعال در فرایندهای تصفیه آب و اهمیت فراوان مسائل اقتصادی در کنار مسائل فنی، مطالعات به سمت شناسایی جاذب‌هایی موثرتر و مقرون به صرفه‌تر پیش رفته است (۲۰). در همین راستا چندین محقق، مطالعات خود را بر حذف فنل توسط کربن فعال ایجادشده از مواد ارزان و زائداتی مانند توده‌های زیستی (۲۱)، دانه‌های اوا کادو (۲۲)، مواد زائد کشاورزی (۲۳) و پسماندهای تنباکو (۱۴) متمرکز کرده‌اند. امروزه خصوصیات خاص و منحصر به فرد نانو کامپوزیت‌های مغناطیسی توجه بسیاری از محققان را به خود جلب نموده است. نشان دادن نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  بر سطح جاذب موثر، سبب استفاده از خصوصیات مفید نانو ذرات در بالا بردن ظرفیت جذب جاذب، افزایش قابلیت استفاده مجدد و همچنین استفاده از خاصیت مغناطیسی آن جهت جداسازی آسان از محلول با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی شده است (۲۴). در سال‌های اخیر حذف فنل با استفاده از میکروکپسول پلی سولفون مغناطیسی حاوی تری بوتیل فسفات (۱۷) و حذف تری نیتروفنل با مغناطیسی نمودن کربن فعال به دست آمده از پوسته بادام مورد بررسی قرار گرفته است (۲۵). از آن‌جا که در بسیاری از مطالعات، کربن فعال به عنوان جاذب موثر فنل شناخته شده است، در مطالعه پیش رو جهت حذف فنل موجود در محلول آبی از نانو کامپوزیت کربن فعال مغناطیسی شده استفاده شد.

تکنولوژی ساده و ارزان سنتز این جاذب، در کنار افزایش یافتن ظرفیت جذب آن به علت قرارگیری نانو ذرات  $Fe_3O_4$  بر سطح کربن فعال، همچنین وجود خاصیت مغناطیسی در آن جهت جداسازی آسان با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی، سبب کاسته شدن هزینه‌های گزاف جداسازی جاذب (سانتریفیوژ کردن و فیلتراسیون) و در نهایت صرفه جویی در هزینه‌ها می‌شود. پارامترهای مورد بررسی در این مطالعه شامل تأثیر pH محلول، غلظت آلاینده، زمان تماس و دوز جاذب بود. همچنین مدل‌های ایزوترمی و سینتیکی جذب مورد بررسی قرار گرفت.

تکنولوژی ساده و ارزان سنتز این جاذب، در کنار افزایش یافتن ظرفیت جذب آن به علت قرارگیری نانو ذرات  $Fe_3O_4$  بر سطح کربن فعال، همچنین وجود خاصیت مغناطیسی در آن جهت جداسازی آسان با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی، سبب کاسته شدن هزینه‌های گزاف جداسازی جاذب (سانتریفیوژ کردن و فیلتراسیون) و در نهایت صرفه جویی در هزینه‌ها می‌شود. پارامترهای مورد بررسی در این مطالعه شامل تأثیر pH محلول، غلظت آلاینده، زمان تماس و دوز جاذب بود. همچنین مدل‌های ایزوترمی و سینتیکی جذب مورد بررسی قرار گرفت.

## مواد و روش‌ها

مواد لازم جهت سنتز جاذب و انجام آزمایش‌ها شامل کربن فعال پودری، نیترات آهن سه ظرفیتی، اسید نیتریک ۳۶ درصد و فنل از شرکت مرک آلمان خریداری شد. جهت سنتز نانو کامپوزیت کربن فعال مغناطیسی شده ( $AC-Fe_3O_4$ )، از روش اشباع سازی و کلسینه کردن استفاده گردید. به دین منظور ابتدا کربن فعال به مدت ۳ ساعت درون اسید نیتریک (۳۶ درصد) با دمای  $80^\circ C$  قرار گرفت. سپس با آب شستشو داده شد و پس از فیلترسازی، در دمای  $105^\circ C$  خشک گردید. در مرحله بعد، ۲۵ گرم از کربن فعال خشک شده در ۲۰۰ میلی لیتر محلول آبی، حاوی ۱۰۰ گرم نیترات آهن سه ظرفیتی در داخل حمام اولتراسونیک حل گردید. ماده حاصل شده بعد از فیلتر شدن خشک گردید و در نهایت به مدت ۱ ساعت داخل کوره با دمای  $750^\circ C$  در حضور نیتروژن خالص قرار گرفت (۲۶، ۲۷). مشخصات جاذب پس از سنتز توسط SEM (Scanning Electron Microscopy) مدل Hitachi S4160 ساخت ژاپن، XRD (X-ray diffraction) مدل STOE Stadi MP ساخت آلمان مورد بررسی قرار گرفت. هم‌چنین جهت برآورد سطح ویژه جاذب قبل و پس از نشان دادن نانو ذرات  $Fe_3O_4$ ، از آنالیز

$$Q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{W} \quad \text{رابطه ۱}$$

در این تحقیق جهت بررسی تأثیر pH بر فرایند جذب، ۵۰ ml محلول فنل با غلظت اولیه ۵۰ mg/L، در این تحقیق جهت بررسی تأثیر pH بر فرایند جذب، ۵۰ ml محلول فنل با غلظت اولیه ۵۰ mg/L،

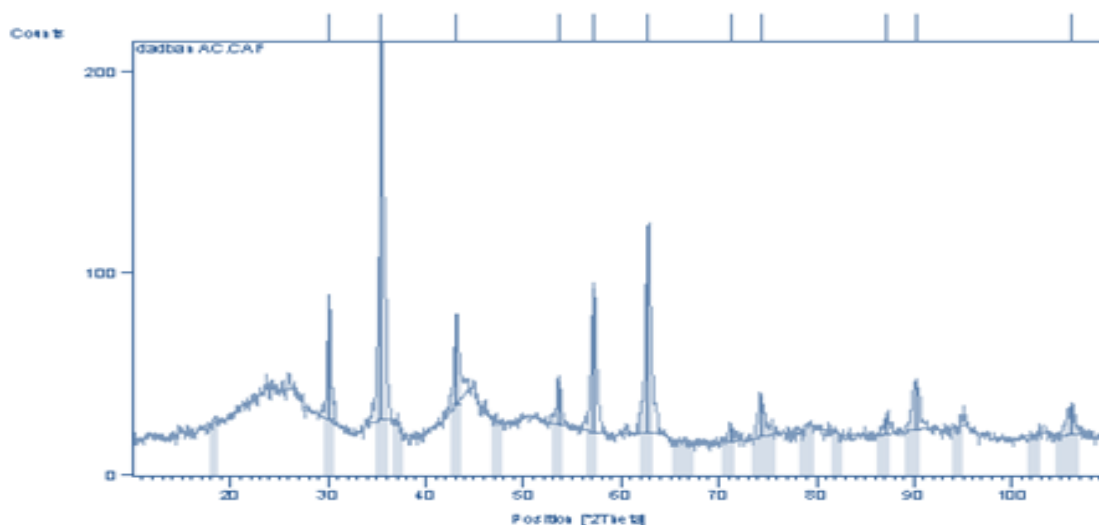
تصویر شماره ۱ (الف و ب) نشان‌دهنده تصویر SEM به دست آمده از نانو کامپوزیت کربن فعال مغناطیسی است. وجود پیک‌های  $Fe_3O_4$  در طیف XRD و همچنین حضور نانو ذرات  $Fe_3O_4$  روی جاذب  $AC\_Fe_3O_4$  در تصویر SEM نشان‌دهنده سنتز موفق این جاذب است. آنالیز BET جهت برآورد سطح ویژه جاذب، نشان‌دهنده کاهش جزئی سطح مخصوص پس از مغناطیسی شدن است. نمودار شماره ۲ نشان‌دهنده تأثیر pH بر حذف فنل است.

بر اساس نمودار شماره ۲، میزان حذف فنل در تمامی غلظت‌ها تا pH ۶ تقریباً یکسان است، سپس شروع به افزایش می‌نماید و در pH ۸ به بالاترین حد خود می‌رسد و پس از آن دوباره رو به کاهش می‌گذارد. همچنین در نمودار شماره ۲ به وضوح مشخص است که با افزایش غلظت اولیه فنل راندمان حذف کاهش می‌یابد. نمودار شماره ۳ نمایش‌دهنده تأثیر زمان ماند بر جذب فنل است. همان‌طور که از این نمودار مشخص است، بیش‌ترین میزان حذف در غلظت اولیه  $50\text{ mg/L}$  و در زمان تماس اولیه (دقیقه ۲) با  $95/35$  درصد رخ می‌دهد. این میزان در دقیقه ۱۵ با  $97/28$  درصد به تعادل می‌رسد. نمودار شماره ۳ همچنین نشان‌دهنده فرایند واجذب در غلظت اولیه  $50\text{ mg/L}$  فنل، از دقیقه ۷

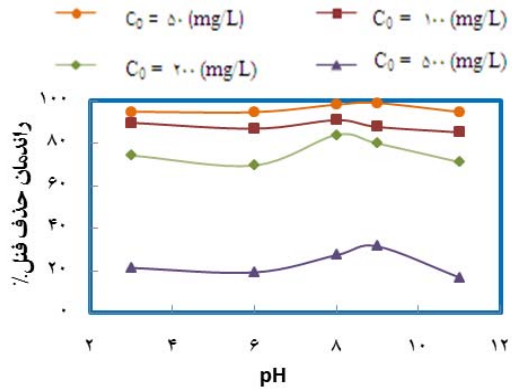
۱۰۰، ۲۰۰ و  $500$  ساخته شد (۱۸، ۱۷، ۱۲)، pH آن بر روی  $11, 9, 8, 6, 4$  (۱۸، ۱۵) تنظیم گردید و پس از اضافه کردن  $2$  گرم در لیتر جاذب  $AC\_Fe_3O_4$ ، به مدت  $120$  دقیقه در دمای اتاق، داخل شیکر قرار گرفت. بررسی اثر زمان ماند بر فرایند جذب با اضافه ساختن  $2$  گرم در لیتر جاذب در  $50\text{ ml}$  میلی‌لیتر محلول حاوی  $50$  تا  $500$  گرم در لیتر فنل دارای pH بهینه و قرار دادن محلول‌ها به مدت  $15, 17, 20, 30, 45, 60, 90, 120$  دقیقه (۲۸، ۲) داخل شیکر، مورد سنجش قرار گرفت. جهت بررسی تأثیر میزان جاذب بر فرایند جذب نیز مقادیر مختلفی از جاذب در محدوده  $0/2$  تا  $6$  گرم در لیتر (۲۲، ۹) به محلول  $50\text{ ml}$  فنل با غلظت  $50$  و  $100\text{ mg/L}$  دارای pH بهینه اضافه گردید و در دمای اتاق به مدت زمان بهینه داخل شیکر قرار گرفت. در این تحقیق جهت بررسی بیش‌تر رفتار جذب فنل بر روی جاذب  $AC\_Fe_3O_4$ ، اطلاعات به دست آمده حین آزمایش توسط ایزوترم‌های لانگ‌مویر و فروندلیچ (۲۹، ۲۱، ۱۷) و دو مدل سینتیکی رایج شبه درجه اول و شبه درجه دوم (۲۰، ۶) و هم‌چنین پارامتر بدون بعد  $R_1$  (۱۶، ۱۵) مورد بررسی قرار گرفت.

## یافته‌ها

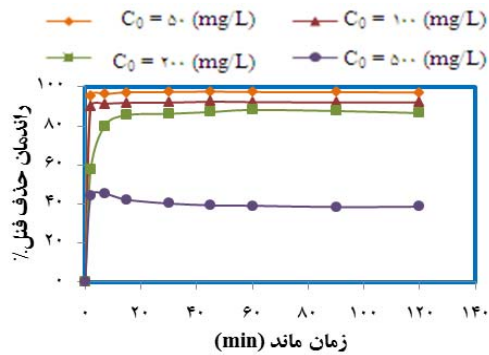
نمودار شماره ۱ الف نشان‌دهنده آنالیز XRD و



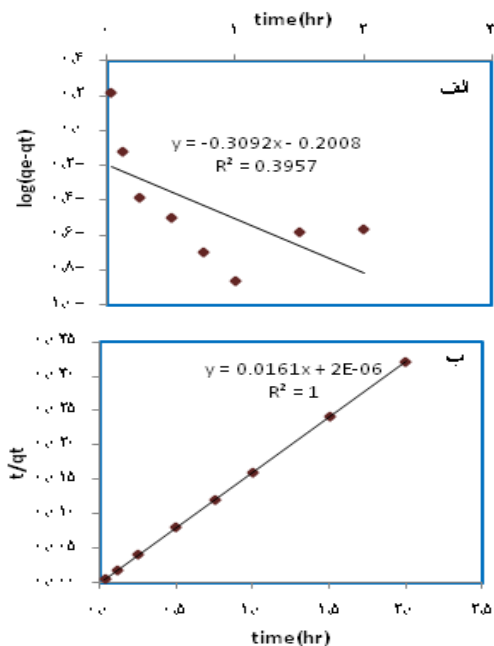
نمودار شماره ۱: الگوی XRD جاذب  $AC\_Fe_3O_4$



نمودار شماره ۲: تأثیر pH بر راندمان حذف فنل (غلظت جاذب ۲ g/L، زمان ماند ۱۲۰ min)



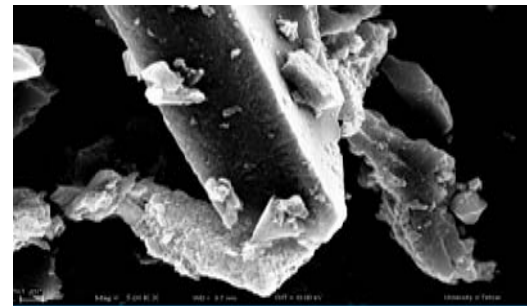
نمودار شماره ۳: تأثیر زمان ماند بر راندمان حذف فنل (pH=۸، غلظت جاذب ۲ g/L)



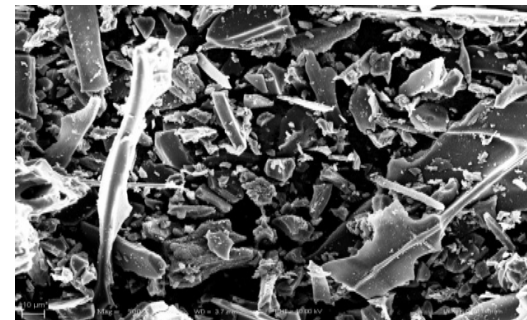
نمودار شماره ۴: الف) سینتیک شبه درجه اول (ب) سینتیک شبه درجه دوم

به بعد است. نمودار شماره ۴ الف و ب نیز نشان دهنده نمودارهای سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم است. پارامترهای به دست آمده از این دو مدل سینتیکی در جدول شماره ۱ ارائه شده است. نمودار شماره ۵ بیان کننده تأثیر دوز جاذب بر فرایند جذب است، بر اساس این نمودار با اضافه نمودن مقدار جاذب تا ۱ g/L، در هر دو غلظت، درصد حذف فنل تقریباً ثابت است سپس با افزودن جاذب به ۲ g/L، درصد حذف از ۷۱ تا ۹۸ درصد در غلظت اولیه ۵۰ mg/L افزایش می یابد. با افزوده شدن مقادیر بیشتری از جاذب (>۲g/L) رشد کمتری در درصد حذف رخ می دهد که در نهایت با افزودن ۶g/L جاذب، این میزان به ۹۹ درصد می رسد.

نمودارها و پارامترهای به دست آمده از دو مدل ایزوترمی لانگ مویر و فروندلیچ به ترتیب در نمودار شماره ۶ و جدول شماره ۲ نشان داده شده است. هم چنین مقادیر به دست آمده R<sub>۱</sub> در غلظت های مختلف در جدول شماره ۳ ارائه شده است.



الف) الگوی XRD با مقیاس ۱ μm



ب) عکس SEM با مقیاس ۱۰ μm

تصویر شماره ۱: خصوصیات جاذب AC-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

جدول شماره ۳: R<sub>1</sub> در غلظت های مختلف

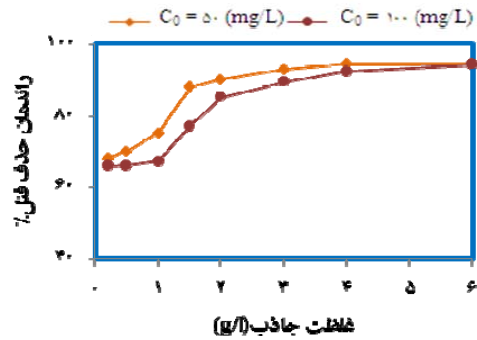
| C.(mg/L) | R <sub>1</sub> |
|----------|----------------|
| ۵۰       | ۰/۰۹۵          |
| ۱۰۰      | ۰/۰۵           |
| ۲۰۰      | ۰/۰۲۵          |
| ۵۰۰      | ۰/۰۱۰          |

### بحث

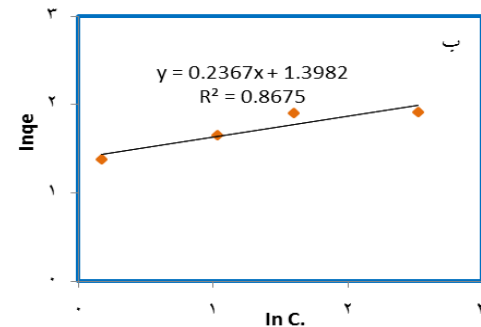
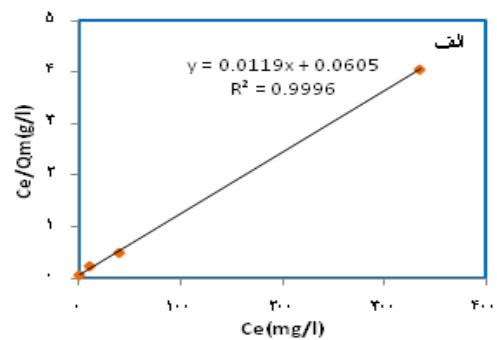
آنالیز XRD نشان دهنده پیک های بزرگ متعلق به Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> در ۶۲/۶، ۵۷، ۵۳/۴، ۴۳/۹، ۳۵/۴، ۳۰/۲/۱ ۲θ است (۳۰). آنالیز SEM که نشان دهنده مورفولوژی سطح جاذب است، در دو مقیاس ۱ و ۱۰ میکرومتر به خوبی حضور ذرات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> بر روی کربن فعال را نمایش می دهد (تصویر شماره ۱ الف و ب). نتیجه حاصل از این دو آنالیز تأیید کننده نشانده شدن نانو ذرات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> بر روی کربن فعال است. سطح مخصوص به دست آمده از آنالیز BET کربن فعال قبل و پس از نشانده شدن نانو ذرات مغناطیسی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> از ۹۰۷ m<sup>2</sup>/g به ۸۱۴ m<sup>2</sup>/g تغییر یافت که نشان دهنده کاهش اندک ۱۰/۲۵ درصدی سطح مخصوص کربن فعال پس از مغناطیسی شدن است. بر اساس نمودار شماره ۲ یکی از مهم ترین عوامل موثر بر فرایند جذب pH است بالاترین میزان جذب در تمامی غلظت ها در pH ۸ رخ داده است که علت این امر را می توان به بار الکتریکی سطح جاذب و درجه یونیزاسیون فنل نسبت داد (۶،۳). فنل به عنوان ماده جذب شونده، یک اسید ضعیف با ثابت تفکیک اسیدی ۹/۸۹ (pKa) است (۳۱) که به طور کلی در pH < pKa به شکل پروتونه و در pH > pKa به شکل دپروتونه تبدیل می شود (۲۲). طبق بررسی های انجام گرفته در فاز اول مطالعات، pH<sub>ZPC</sub> جاذب AC-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ۷/۷ است (۳۲،۲۷)، بر این اساس در pH های بالاتر از نقطه pH<sub>ZPC</sub> بار الکتریکی غالب در سطح جاذب به صورت منفی و در pH های کمتر از آن، بار مثبت است (۲۲). در نتیجه، نیروی جاذبه بین ماده جذب شونده و جاذب در pH ۸ به بالاترین میزان خود می رسد. در تحقیقات Liu و همکارانش بر حذف فنل و مشتقات آن توسط کربن

جدول شماره ۱: پارامترهای مدل های سینتیکی

| مدل pseudo-first-order  |                |       |                 |
|-------------------------|----------------|-------|-----------------|
| k <sub>1</sub>          | R <sup>2</sup> | Q     | Q <sub>ex</sub> |
| ۰/۷۱                    | ۰/۳۹۵۷         | ۶۲/۵۱ | ۰/۸۱            |
| مدل pseudo-second-order |                |       |                 |
| K <sub>2</sub>          | R <sup>2</sup> | Q     | Q <sub>ex</sub> |
| ۲/۱۶                    | ۱              | ۶۲/۵۱ | ۶۲/۱۱           |



نمودار شماره ۵: تأثیر غلظت جاذب بر راندمان حذف فنل (pH=۸) زمان ماند ۱۵ min



نمودار شماره ۶: الف) ایزوترم لانگ مویر ب) ایزوترم فروندلیچ

جدول شماره ۲: ضرایب مدل های ایزوترم

| مقادیر | پارامترها               | ایزوترم          | مقادیر  | پارامترها               | ایزوترم   |
|--------|-------------------------|------------------|---------|-------------------------|-----------|
| ۲۴/۵۴  | KF                      | ایزوترم فروندلیچ | ۸۴/۰۳۳۶ | Q <sub>m</sub> (mg/g)   | لانگ مویر |
| ۸۲/۵۵  | Q <sub>exp</sub> (mg/g) |                  | ۰/۱۹    | Q <sub>exp</sub> (mg/g) |           |
| ۴/۲۳۷  | N                       |                  | ۰/۹۹۹۶  | b(L/mg)                 |           |
| ۰/۸۶۷۵ | R <sup>2</sup>          |                  |         | R <sup>2</sup>          |           |

فعال فیبری، میزان جذب در pH زیر ۲ و بالای ۹ کاهش یافت (۱۵). در مطالعه Kilic بر حذف فنل توسط کربن فعال ایجادشده از باقیمانده‌های تنباکو، حذف فنل در pH ۷ و ۸ به بالاترین میزان خود رسید (۱۴). زمان ماند یک پارامتر مهم دیگر در تعیین زمان تعادل فرایند جذب است. از عوامل موثر بر این پارامتر می‌توان به خصوصیات جاذب و میزان در دسترس بودن مکان‌های جذب اشاره کرد (۱۴). بر اساس نمودار شماره ۳ بیش‌ترین میزان حذف، در زمان تماس اولیه می‌دهد. به گونه‌ای که در ۲ دقیقه اول ۹۵/۳۵، ۹۰، ۵۷/۸۵ و ۴۴/۲۲ درصد فنل به ترتیب در غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰ mg/L حذف می‌گردد که علت این امر وجود مکان‌های جذب کافی در سطح جاذب است (۲۱). این میزان حذف تا دقیقه ۱۵ افزایش می‌یابد و پس از آن به تعادل می‌رسد. در غلظت اولیه ۵۰۰ mg/L به دلیل رخ دادن فرایند واجذب، از دقیقه ۲ به بعد راندمان حذف کاهش می‌یابد. در تحقیق Qadeer بر حذف فنل توسط کربن فعال نتیجه مشابهی به دست آمد (۳۳). در تحقیق Srihari و همکارانش بر جاذب‌های کربنی به دست آمده از زائدات کشاورزی، در ۳۰ دقیقه اولیه بالاترین میزان حذف رخ داد، این میزان تا ساعت ۶ افزایش یافت و پس از آن ثابت گشت (۱۰). بر اساس مطالعات Kilic نیز بالاترین میزان حذف فنل روی کربن فعال در ۶۰ دقیقه رخ داد و در دقیقه ۱۲۰ درصد حذف به مقدار ثابتی رسید (۱۴). علت زمان کم در تحقیق پیش رو (۱۵ دقیقه) در مقایسه با سایر جاذب‌ها را می‌توان به بالاتر بودن سطح ویژه در نانو کامپوزیت کربن مغناطیسی مربوط دانست. مدل سینتیکی شبه درجه دوم با داشتن بالاترین میزان ممکن ضریب همبستگی ( $R^2=1$ ) و مطابق بودن ظرفیت جذب به دست آمده از آزمایش‌ها (Q) با ظرفیت جذب محاسبه شده ( $Q_{ex}$ )، کاملاً مطابق با داده‌های به دست آمده از آزمایش‌ها است. مدل سینتیکی شبه درجه اول با ضریب همبستگی ۰/۳۹ از تطابق کمتری با داده‌ها برخوردار است. Kilic و همکاران نیز به نتیجه مشابهی از

لحاظ تطابق داده‌ها با مدل سینتیکی شبه درجه دوم و میزان ضریب همبستگی دست یافتند. بر اساس نمودار شماره ۴ تا اضافه نمودن مقدار ۱ g/L جاذب، درصد حذف فنل تقریباً ثابت و پس از آن تا افزودن ۲ g/L جاذب، درصد حذف افزایش چشمگیری می‌یابد و سپس با افزوده شدن مقادیر بیش‌تری از جاذب رشد کم‌تری در درصد حذف ایجاد می‌شود. بر این اساس، اگرچه با افزایش غلظت جاذب، به علت در دسترس بودن مکان‌های جذب و بیشتر شدن سطح جاذب، میزان فنل حذف شده افزایش می‌یابد (۲۲)، اما میزان کل فنل جذب شده در واحد جرم کاهش می‌یابد. محققین علت این امر را کامل اشباع نشدن نقاط فعال موجود در سطح جاذب به دلیل در دسترس نبودن این مکان‌های جذب دانسته‌اند (۲۲). با مقایسه ضریب همبستگی ( $R^2$ ) دو ایزوترم موجود در جدول شماره ۲، مشخص است که ایزوترم لانگ مویر با داشتن ضریب همبستگی به مقدار ۰/۹۹۹، تطابق بیشتری با داده‌های به دست آمده از آزمایش‌های جذب فنل بر روی جاذب  $AC\_Fe_3O_4$  دارد. همچنین ظرفیت جذب به دست آمده توسط این ایزوترم نزدیکی بیشتری به ظرفیت جذب به دست آمده از آزمایش‌ها دارد. مطابق بودن داده‌ها با این ایزوترم نشانگر جذب تک لایه و یکپارچه فنل بر روی سطح جاذب است (۱۴). همان‌طور که داده‌های جدول شماره ۳ نشان می‌دهد  $R_1$  به دست آمده در تمامی غلظت‌های آلاینده، بین صفر و یک است که نشان‌دهنده قابل قبول و مناسب بودن فرایند جذب است.

با توجه به مطالعه صورت گرفته مشخص گردید که حذف فنل توسط کربن فعال مغناطیسی شده به شدت وابسته به pH است. این فرایند نسبت به سایر جاذب‌ها بسیار سریع است و با افزایش غلظت آلاینده راندمان حذف آن کاهش می‌یابد. در این فرایند اگرچه با افزایش غلظت جاذب راندمان حذف افزایش می‌یابد، اما از حدود غلظت ۲ g/L به بعد جاذب، این افزایش به کندی رخ می‌دهد. آنالیزهای ایزوترمی و سینتیکی



گیرد. انجام آزمایش بر روی پساب واقعی حاوی فنل نیز می‌تواند تکمیل‌کننده تحقیقات در این راستا باشد.

## سپاسگزاری

این مقاله نتیجه طرح تحقیقاتی مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تهران به شماره قرارداد ۹۳-۰۲-۶۱-۲۵۱۵۹ مورخ ۱۳۹۳/۰۵/۱۴ می‌باشد.

نشان‌دهنده جذب شیمیایی یکپارچه فنل بر روی کربن فعال مغناطیسی بوده است. بر اساس تمامی این نتایج که نشان‌دهنده جذب موثر فنل بر روی کربن فعال مغناطیسی است، پیشنهاد می‌شود در تحقیقات دیگری، مطالعه حذف فنل توسط کربن فعال مغناطیسی به دست آمده از مواد ارزان و زائدات کشاورزی انجام گیرد. هم‌چنین لازم است تا بررسی‌های بیشتری در زمینه تأثیر حضور سایر یون‌های رقابتی در حذف فنل به وسیله این روش و بررسی قابلیت استفاده مجدد این جاذب صورت

## References

1. Caturla F, Martín-Martínez JM, Molina-Sabio M, Rodríguez-Reinoso F, Torregrosa R. Adsorption of substituted phenols on activated carbon. *J Colloid Interf Sci* 1988; 124(2): 528-534.
2. Özkaya B. Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models. *J Hazard Mater* 2006; 129(1-3): 158-163.
3. Banat FA, Al-Bashir B, Al-Asheh S, Hayajneh O. Adsorption of phenol by bentonite. *Environ Pollut* 2000; 107(3): 391-398.
4. Saitoh T, Asano K, Hiraide M. Removal of phenols in water using chitosan-conjugated thermo-responsive polymers. *J Hazard Mater* 2011; 185(2-3): 1369-1373.
5. Caetano M, Valderrama C, Farran A, Cortina JL. Phenol removal from aqueous solution by adsorption and ion exchange mechanisms onto polymeric resins. *J Colloid Interface Sci* 2009; 338(2): 402-409.
6. Kennedy LJ, Vijaya JJ, Kayalvizhi K, Sekaran G. Adsorption of phenol from aqueous solutions using mesoporous carbon prepared by two-stage process. *Chem Engin J* 2007; 132(1-3): 279-287.
7. Dąbrowski A, Podkościelny P, Hubicki Z, Barczak M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review. *Chemosphere* 2005; 58(8): 1049-1070.
8. Hasanoglu A. Removal of phenol from wastewaters using membrane contactors: Comparative experimental analysis of emulsion pertraction. *Desalination* 2013; 309: 171-180.
9. Daraei H, Mansouri M, Yazdanbakhsh AR. Removal of Phenol from Aqueous Solution Using Ostrich Feathers Ash. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2010; 20(79): 81-87 (Persian).
10. Srihari V, Das A. Comparative studies on adsorptive removal of phenol by three agro-based carbons: Equilibrium and isotherm studies. *Ecotoxicol Environ Saf* 2008; 71(1): 274-283.
11. Diyanati RA, Yazdani Cherati J, Belarak D. Effect of sorbitol on phenol removal rate by lemna minor. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2013; 23: 58-65 (Persian).
12. Namane A, Hellal A. The dynamic adsorption characteristics of phenol by granular activated carbon. *J of Hazard Mater* 2006; 137(1): 618-625.
13. 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(2-3): 265-288.
14. Kilic M, Apaydin-Varol E, Pütün AE. Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions on activated carbon prepared from tobacco residues: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *J Hazard Mater* 2011; 189(1-2): 397-403.
15. Liu Q-S, Zheng T, Wang P, Jiang J-P, Li N. Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. *Chem Engin J* 2010; 157(2-3): 348-356.
16. Senturk HB, Ozdes D, Gundogdu A, Duran C, Soylak M. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *J Hazard Mater* 2009; 172(1): 353-362.
17. Yin J, Chen R, Ji Y, Zhao C, Zhao G, Zhang H. Adsorption of phenols by magnetic polysulfone microcapsules containing tributyl phosphate. *Chem Engin J* 2010; 157(2-3): 466-474.
18. Pan B, Pan B, Zhang W, Zhang Q, Zhang Q, Zheng S. Adsorptive removal of phenol from aqueous phase by using a porous acrylic ester polymer. *J Hazard Mater* 2008; 157(2-3): 293-299.
19. Salame II, Bandosz TJ. Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons. *J Colloid Interface Sci* 2003; 264(2): 307-312.
20. Zazouli MA, Belarak D, Karimnezhad F, Khosravi F. Removal of Fluoride from Aqueous Solution by Using of Adsorption onto Modified Lemna Minor: Adsorption Isotherm and Kinetics Study. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2014;23(109):195-204 (Persian).
21. Hameed BH, Rahman AA. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. *J Hazard Mater* 2008; 160(2): 576-581.
22. Rodrigues LA, da Silva MLCP, Alvarez-Mendes MO, Coutinho AdR, Thim GP. Phenol removal from aqueous solution by activated carbon produced from avocado kernel seeds. *Chem Engin J* 2011; 174(1): 49-57.
23. Singh KP, Malik A, Sinha S, Ojha P. Liquid-phase adsorption of phenols using activated carbons derived from agricultural waste material. *J hazard Mater* 2008; 150(3): 626-641.
24. Shen YF, Tang J, Nie ZH, Wang YD, Ren Y, Zuo L. Preparation and application of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for wastewater purification. *Sep Purif Technol* 2009; 68(3): 312-319.
25. Mohan D, Sarswat A, Singh VK, Alexandre-Franco M, Pittman Jr CU. Development of magnetic activated carbon from almond shells for trinitrophenol removal from water. *Chem Engin J* 2011; 172(2-3): 1111-1125.
26. Yang N, Zhu S, Zhang D, Xu S. Synthesis and properties of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-activated carbon nanocomposite particles for dye removal. *Materials Letters* 2008; 62(4-5): 645-647.
27. Shahamat YD, Farzadkia M, Nasserli S, Mahvi AH, Gholami M, Esrafil A. Magnetic heterogeneous catalytic ozonation: a new removal method for phenol in industrial wastewater. *J Environ Health Sci Engin* 2014; 12(1): 50.
28. Nayak PS, Singh B, Nayak S. Equilibrium, Kinetic and thermodynamic studies on phenol sorption to clay. *J Environ Protect Sci* 2007; 1: 83-91.

29. Zazooli MA, Yazdani Cherati J, Balarak D, Ebrahimi M, Mahdavi Y. Investigating the Removal Rate of Acid Blue 113 from Aqueous Solution by Canola. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2013; 22(2): 71-78 (Persian).
30. Madrakian T, Afkhami A, Ahmadi M, Bagheri H. Removal of some cationic dyes from aqueous solutions using magnetic-modified multi-walled carbon nanotubes. *J Hazard Mater* 2011; 196: 109-114.
31. Calace N, Nardi E, Petronio B, Pietroletti M. Adsorption of phenols by papermill sludges. *Environ Pollut* 2002; 118(3): 315-319.
32. Farzadkia M, Dadban Shahamat Y, Nasseri S, Mahvi AH, Gholami M, Shahryari A. Catalytic Ozonation of Phenolic Wastewater: Identification and Toxicity of Intermediates. *J Engin* 2014; 2014; 1-11.
33. Qadeer R, Rehan AH. A study of the adsorption of phenol by activated carbon from aqueous solutions. *Turk J Chem* 2002; 26(3): 357-362.