

## سنتر و ارزیابی کارایی نانو کامپوزیت مغناطیسی کربن فعال-آهن صفر / نقره (PAC-Fe<sup>0</sup>/Ag) در حذف فنل از محیط آبی

بابک کاکاوندی<sup>۱</sup>، مهدی مختاری<sup>۲</sup>، روشنک رضایی کلانتری<sup>۳</sup>، احسان احمدی<sup>۴</sup>، نوشین راستکاری<sup>۵</sup>، میثم فاتحی<sup>۶</sup>، علی آذری<sup>\*۶</sup>

دریافت: ۹۳/۰۵/۲۹ پذیرش: ۹۳/۰۸/۲۸

### چکیده

**زمینه و هدف:** فنل یکی از آلاینده‌های دارای اولویت است که از طریق صنایع چرم‌سازی، رنگ‌سازی، رزین‌سازی و داروسازی تولید شده و پس از ورود به محیط زیست سبب آلودگی آب‌های زیر زمینی می‌شود. از این رو استفاده از یک روش مناسب جهت حذف آن امری ضروری است. هدف از این مطالعه سنتر و ارزیابی کارایی نانو کامپوزیت مغناطیسی کربن فعال-آهن صفر / نقره (PAC-Fe<sup>0</sup>/Ag) در حذف فنل از محیط‌های آبی است.

**روش بررسی:** در این مطالعه به ترتیب از روش احیاء برای تبدیل آهن دو ظرفیتی به آهن صفر و روش هم ترسیبی برای نشان دادن آهن بر روی کربن فعال استفاده شد. از اختلاط سریع همراه با دمای بالا نیز برای نشان دادن نقره روی نانو ذرات آهن صفر استفاده گردید. ویژگی جاذب با تکنیک‌های SEM، TEM و XRD مورد آنالیز قرار گرفت. سپس تاثیر تغییرات pH، زمان تماس، دور همزن، دما و غلظت‌های مختلف جاذب و فنل به روش یک فاکتور در زمان، بررسی و بهینه‌سازی شدند. ایزوترم و سینتیک واکنش نیز تعیین شد.

**یافته‌ها:** نتایج نشان می‌دهد PAC-Fe<sup>0</sup>/Ag دارای ساختاری مکعبی شکل، در هم تنیده و دارای قطری در محدوده ۴۰ تا ۱۰۰ nm است. pH برابر با ۳، زمان تماس ۹۰ min، دور همزن ۲۰۰ rpm و میزان جاذب ۱ g/L نیز به عنوان شرایط بهینه برای حذف فنل به دست آمدند. بررسی روابط ایزوترم و سینتیک نشان داد که داده‌های تجربی فرایند جذب فنل بر روی PAC-Fe<sup>0</sup>/Ag، به ترتیب با مدل لانگمویر (R<sup>2</sup> > ۰/۹۶۹) و شبه درجه دوم (R<sup>2</sup> > ۰/۹۶۵) همبستگی دارند.

**نتیجه‌گیری:** در شرایط بهینه، جاذب اصلاح شده با آهن صفر و نقره با حداکثر راندمان ۹۷٪، توانایی جذب سریع و موثری در حذف فنل داشته و به دلیل خاصیت مغناطیسی به سادگی توسط آهن‌ربا از نمونه محلول جداسازی می‌شود.

**واژگان کلیدی:** فنل، جذب سطحی، کربن فعال، نانو کامپوزیت مغناطیسی، جداسازی مغناطیسی

۱- دانشجوی دکتری بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور، دانشکده بهداشت، اهواز، ایران

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

۳- دکتری عمران محیط زیست، دانشیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

ali\_azari67@yahoo.com

۴- (نویسنده مسئول): دانشجوی دکتری بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تهران، دانشکده بهداشت، تهران، ایران

۵- دکتری شیمی دارویی، دانشیار مرکز تحقیقات آلودگی هوا-پژوهشکده محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

۶- کارشناسی مهندسی بهداشت محیط، مدیر بخش HSE شرکت راه اندازی و بهره برداری تسکو، تهران، ایران

## مقدمه

توسعه روز افزون جوامع شهری و افزایش فعالیت‌های اقتصادی و صنعتی در سال‌های اخیر سبب تولید و انتشار آلاینده‌های مختلفی در محیط شده که اثرات زیان‌بار آن بر سلامت انسان، موجودات زنده و محیط زیست به وضوح قابل رویت است. فنل و ترکیبات آن یکی از آلاینده‌های خاک، رسوبات، آب‌های سطحی و زیرزمینی به شمار می‌آیند که بطور وسیع در ۵۰ سال اخیر مورد استفاده قرار گرفته‌اند (۱). فنل به طور گسترده جهت تولید تجاری انواع زیادی از رزین‌های فنلی، رزین‌های اپوکسی، چسب‌ها و پلی‌آمیدها مورد استفاده قرار می‌گیرند. کلروفنل‌ها نیز در سطح وسیع در حشره‌کش‌ها، صنایع داروسازی، مواد ممانعت‌کننده تخریب چوب، چسب‌ها، رنگ‌ها، فیبرهای گیاهی و چرم‌سازی مورد استفاده قرار می‌گیرند (۲، ۳). آلودگی منابع آب‌های سطحی و زیرزمینی با ترکیبات آروماتیک نظیر ترکیبات فنلی یکی از جدی‌ترین مشکلات زیست محیطی بوده که امروزه انسان‌ها با آن روبرو هستند (۴، ۵). فاضلاب‌های دارای ترکیبات فنلی به دلیل تجزیه پذیری بیولوژیکی کم، سمیت بالا و صدمات اکولوژیکی طولانی مدت مشکلات مختلفی را برای انسان‌ها و اکوسیستم ایجاد می‌نمایند (۶). این ترکیبات در غلظت‌های کمتر از  $0.5 \mu\text{g/L}$  سبب تولید طعم و بوی نامطبوع در آب‌های آشامیدنی می‌شوند (۲، ۳). به دلیل سمیت بالای آروماتیک‌های چند هسته‌ای و ترکیبات فنلی، سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (USEPA) و سازمان بهداشت جهانی (WHO) در سال ۲۰۰۶ این ترکیبات را در کلاس آلاینده‌هایی با تراز خطرات بالا طبقه‌بندی نموده‌اند (۲، ۵). بدین منظور رساندن غلظت فنل به حد مجاز امری ضروری محسوب می‌گردد. تاکنون روش‌های مختلفی مانند روش‌های بیولوژیکی، استخراج توسط حلال‌ها، اکسیداسیون شیمیایی، سوزاندن، اسمز معکوس، پرتو افکنی و روش‌های الکتروشیمیایی برای حذف مقادیر اضافی فنل به کار رفته است (۴، ۷).

اما اکثر این روش‌ها دارای معایبی نظیر هزینه بالا (در فرایندهای بیولوژیکی)، راندمان پایین (در فرایندهای استخراج شیمیایی و الکتروشیمیایی)، نیاز به پیش تصفیه قبل از فرایند تصفیه اصلی و تولید آلاینده‌های مازاد هستند. در سال‌های اخیر به دلیل استفاده آسان، هزینه پایین، بهره‌برداری راحت و راندمان

مناسب و عدم تولید محصولات جانبی خطرناک، فرایند جذب سطحی بیش از سایر روش‌ها در حذف فنل کاربرد پیدا کرده است (۶). بدین منظور تاکنون جاذب‌هایی نظیر بتونیت (۸)، باگاس، کربن فعال گرانولی، زئولیت غنی شده با آلومینیوم، خاک رس و کربن فعال (۹، ۱۰) در حذف فنل مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

در این بین کربن فعال پودری (PAC) به علت سطح فعال و تخلخل بالا بیش از سایر جاذب‌ها در حذف ترکیبات آلی مورد توجه قرار گرفته است (۱۱). مشکل عمده استفاده از این جاذب و جاذب‌هایی در سایز نانو، جداسازی آنها پس از جذب و ایجاد کدورت در پساب تولیدی به علت اندازه ریزشان است. بنابراین ایجاد شرایطی جهت سهولت جداسازی کربن فعال امری ضروری محسوب می‌گردد. از راهکارهای ساده، ارزان و سریع برای این منظور ایجاد خاصیت مغناطیسی در کربن فعال و جداسازی آن به وسیله آهن‌ربا است (۱۲، ۱۳). در این مطالعه از نانو ذره آهن صفر برای مغناطیسی کردن کربن فعال استفاده شده است. بر اساس مطالعات انجام شده مشاهده گردید بسیاری از محققین زمان رسیدن به تعادل (راندمان مناسب) را برای جاذب مورد مطالعه خود زیاد به دست آورده‌اند که این امر سبب صرفه‌هزینه مازاد در تحقیق آنها شده است. در این تحقیق سعی شده با استفاده از فلزاتی که توانایی القای خاصیت کاتالیزوری به جاذب دارند زمان تماس را برای رسیدن به راندمان مناسب کاهش داده شود. محققانی نظیر Zhao و همکار و Mossa Hosseini و همکاران در مطالعات خود به این موضوع دست یافتند که استفاده از فلزاتی با بار مثبت و پتانسیل احیاء بالا مانند پالادیوم ( $E=0.987$ ) و نقره ( $E=0.8$ ) علاوه بر افزایش راندمان جذب مواد آلیونیک به دلیل پیوند شیمیایی (الکترواستاتیک) با آنها خاصیت کاتالیزیتی نیز به جاذب القا می‌کند (۱۴، ۱۵). با توجه به مشکلات یاد شده در ارتباط با استفاده از کربن فعال، هدف از این تحقیق بهینه‌سازی کربن فعال به منظور جداسازی آسان این جاذب و افزایش سرعت جذب آن است. به این منظور از نانو ذرات آهن صفر (NZVI) به منظور ایجاد خاصیت مغناطیسی در کربن فعال پودری و تسهیل جداسازی آن و از

سنتز کربن فعال اصلاح شده با آهن صفر و نقره (PAC-Fe<sup>0</sup>/Ag): این نانو کامپوزیت با احیا و نشانندن Ag بر روی کربن فعال مغناطیسی (کربن فعال دارای Fe<sup>0</sup>) حاصل شد. برای این کار ابتدا محلول رقیق (0.01 M AgNO<sub>3</sub>) در آب تهیه شد و سپس 5 g از کربن فعال مغناطیسی شده به محلول نقره اضافه گردید و مدت 40 min بر روی شیکر با دور 200 rpm و دمای 80 °C قرار داده شد. در نهایت به آن 10 mL محلول 3 M NaBH<sub>4</sub> اضافه شد تا واکنش زیر انجام گیرد:



در نهایت کامپوزیت تولید شده توسط آهنربا تحت یک میدان مغناطیسی از محلول آبی جدا شده و بلافاصله به وسیله مقدار زیادی آب دی اکسیژنه شستشو داده شد. سپس نمونه شسته شده به مدت 2 h تحت جریان گاز نیتروژن خشک شد. در مطالعه حاضر خصوصیات مورفولوژی و سطحی جاذب سنتز شده و همچنین اندازه و شکل نانو ذرات سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning Electron Microscopy) مدل (S360, Mv2300) و میکروسکوپ الکترونی انتقالی (Transmission Electron Microscopy) مدل (PHILIPS, EM, 100Kv) مورد آنالیز قرار گرفت. برای تعیین الگوی پراکنش اشعه ایکس مربوط به کامپوزیت سنتز شده و نیز تعیین حضور ذرات آهن صفر و نقره در ساختار آن از دستگاه پراش اشعه ایکس (X-ray Diffraction) مدل (Quantachrome, NOVA 2000) استفاده شد.

$$\text{Adsorbition}(\%) = \frac{(C_0 - C_e)v}{m} \quad (3)$$

**آزمایشات جذب در سیستم ناپیوسته:** این مطالعه به صورت تجربی، در مقیاس آزمایشگاهی و بر اساس مدل یک فاکتور در زمان در محیط ناپیوسته انجام شد. پارامترهای مورد مطالعه در طی فرایند جذب شامل pH در 4 سطح، زمان تماس در 7 سطح، دور همزن در 5 سطح، مقدار جاذب در 5 سطح، دمای محلول در 4 سطح و غلظت اولیه فنل در 6 سطح هستند که

یون نقره برای تسریع فرایند جذب در ساختار نانو کامپوزیت PAC-Fe<sup>0</sup>/Ag استفاده شد. در ادامه ایزوترم، سینتیک فرایند جذب و تاثیر فاکتورهای pH، زمان، غلظت جاذب و جذب شونده و دما بر روی کارایی جذب بررسی شد.

### مواد و روش ها

مواد مورد استفاده در این مطالعه شامل: فرسولفات 7 آبه (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O)، کربن فعال پودری (PAC)، سدیم برمیدیدرید (NaBH<sub>4</sub>)، فنل (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O)، اسید کلریدریک (HCl) و سدیم هیدروکسید (NaOH)، نیترات نقره (AgNO<sub>3</sub>) بوده که کلیه آنها از شرکت Merck آلمان تهیه شدند. برای جداسازی مغناطیسی جاذب از محلول از آهنربا با قدرت 1/2 T استفاده شد. از اسپکتروفتومتری UV-Visible مدل (7400CECECIL) برای تعیین غلظت های باقیمانده فنل و از شیکر انکوباتور و pH متر مدل (HACH-HQ-USA) به ترتیب برای تنظیم دمای محلول، سرعت اختلاط و تنظیم pH محلول ها استفاده گردید. جهت آماده سازی محلول سنتتیک فنل، ابتدا محلول مادر (استوک) تهیه گردید. سپس با استفاده از آن رقت های مورد نظر برای رسم منحنی کالیبراسیون بر مبنای روش ذکر شده در استاندارد متد (Phenols-D5530-) تهیه شد. غلظت های باقیمانده فنل به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتری در طول موج 500 nm تعیین مقدار شدند (16).

در این مطالعه برای سنتز کربن فعال مغناطیسی شده با آهن صفر از روش هم ترسیبی استفاده شده است. بدین منظور ابتدا 100 mL محلول 3 M فرسولفات 7 آبه به 5 g کربن فعال پودری اضافه و به مدت 30 min تحت گاز ازت قرار داده شد تا اکسیژن موجود در محیط خارج گردد. سپس 1 mL اسید غلیظ HCl به محلول اضافه گردید و محلول مدت 30 min در همزن با دور 200 rpm هم زده شد. پس از این زمان محلول در آن قرار داده شد و در دمای 80 °C خشک شد. در نهایت برای احیا کامل آهن دو ظرفیتی به آهن صفر، 100 mL محلول 3 M NaBH<sub>4</sub> در حضور دما (80 °C) به کربن فعال خشک شده اضافه شد. پس از کامل شدن واکنش کربن فعال مگنت شده با آهن صفر چندین بار با استون و آب مقطر شستشو داده شد. معادله 1 واکنش انجام شده در این روش را نشان می دهد:



سیستم‌های جذب و توصیف کننده رابطه بین غلظت ماده جذب شونده و ظرفیت جذب یک جاذب به حساب می‌آیند. مدل‌ها و معادلات ایزوترم‌های تعادلی جذب برای توصیف خواص سطحی جاذب به کار برده می‌شوند. برای این منظور در مطالعه حاضر از مدل‌های ایزوترم تعادلی مرسوم لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد. مدل ایزوترم لانگمویر بر مبنای جذب یک لایه‌ای و یکنواخت (همگن) ماده جذب شونده با انرژی یکسان بر تمام سطوح روی جاذب است. در حالی که معادله تجربی ایزوترم فروندلیچ، بر مبنای جذب چند لایه‌ای و ناهمگن ماده جذب شونده روی جاذب است. معادلات خطی مدل‌های فوق به صورت روابط ۵ و ۶ هستند (۱۳). معادله لانگمویر:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_0} + \frac{1}{k_L q_0} \quad (5)$$

معادله فروندلیچ:

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

در اینجا  $k_1$  ثابت لانگمویر ( $L/mg$ ) و  $q_1$  حداکثر ظرفیت جذب فنل روی جاذب ( $mg/g$ )،  $C_e$  غلظت تعادلی ماده جذب شونده ( $mg/L$ ) و  $q_e$  مقدار ماده فنل جذب شده در زمان تعادل ( $mg/g$ ) هستند. مقادیر پارامترهای  $k_1$  و  $q_1$  به ترتیب از طریق عرض از مبدا و شیب نمودار خطی  $C_e/q_e$  در مقابل  $C_e$  محاسبه می‌شوند. در معادله فروندلیچ،  $k_F$  و  $n$  نیز ثابت‌های فروندلیچ هستند که  $n$  شاخص میزان مطلوبیت فرایند جذب (شدت جذب) و  $k_F$  ظرفیت جذب جاذب بر حسب  $(mg/g)(L/mg)^{1/n}$  است. در این مدل مقادیر  $n$  کمتر از یک نشان‌دهنده جذب ضعیف و مقادیر ۱ تا ۲ تا ۱۰ به ترتیب بیانگر جذب به طور متوسط و مطلوب است (۱۳). مقادیر پارامترهای  $n$  و  $k_1$  به ترتیب از طریق شیب و عرض از مبدا نمودار خطی  $\ln q_e$  در مقابل  $\ln C_e$  تعیین می‌شوند. سینتیک جذب: معادلات سینتیکی به منظور بررسی فاکتورهای موثر بر سرعت واکنش مورد استفاده قرار می‌گیرند. در بررسی

بر اساس مطالعات گذشته تعیین شده اند. با توجه به ۳ بار تکرار بودن آنالیزهای مورد مطالعه، حجم نمونه‌های مورد بررسی برابر ۹۳ تعیین شد. کلیه آزمایشات در ارلن‌هایی با حجم ۱۰۰ mL انجام گردید و در نهایت ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک فرایند جذب در شرایط بهینه مطالعه و مقادیر هر یک از پارامترهای مربوط به آنها محاسبه گردید. ظرفیت جذب فنل توسط جاذب سنتر شده و همچنین میزان جذب به ترتیب از روابط ۳ و ۴ تعیین شدند (۱۳).

$$R(\%) = \left( \frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 \quad (4)$$

در این اینجا  $C_0$  غلظت اولیه فنل ( $mg/L$ )،  $C_e$  غلظت تعادلی فنل بعد از جذب سطحی ( $mg/L$ )،  $V$  حجم محلول ( $L$ ) و  $m$  جرم جاذب ( $g$ ) هستند.

#### بهینه‌سازی پارامترهای جذب فنل بر روی PAC-Fe<sup>0</sup>/Ag

در مطالعه حاضر به منظور بهینه‌سازی فرایند، ابتدا تاثیر pH بر جذب فنل در محدوده ۳-۹ و بررسی و مقدار بهینه آن تعیین شد. برای تنظیم pH، از ۰/۱ N HCl و ۰/۱ N KOH استفاده شد. سپس تاثیر زمان تماس در pH بهینه در بازه زمانی ۰ تا ۱۲۰ دقیقه تعیین گردید. تعیین pH و زمان بهینه با در نظر گرفتن ۱۰۰ mg/L غلظت اولیه آلاینده و ۰/۵ g جاذب انجام گردید. در مرحله بعد ارلن‌ها تحت شرایط بهینه حاصل شده، بر روی شیکر با دورها ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ rpm قرار داده شدند تا تاثیر اختلاط بر فرایند جذب فنل تعیین گردد. پس از بهینه‌سازی pH، زمان تماس و دور همزن، تاثیر دو فاکتوره غلظت‌های اولیه فنل در محدوده ۵۰ تا ۵۰۰ mg/L و دزهای مختلف جاذب در محدوده ۰/۲ تا ۱ g/L مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه تاثیر دما بر روی فرایند جذب فنل در بازه‌های ۲۵، ۳۰ و ۳۵ °C مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت نیز به منظور تعیین ظرفیت جذب، سرعت واکنش و مدل فرایند جذب، معادلات ایزوترم و سینتیک جذب بررسی شد. ایزوترم جذب: ایزوترم‌ها به عنوان یک پارامتر مهم در طراحی

ثابت واکنش شبه درجه دوم بر حسب  $(\text{mg}/(\text{g min}))$ ،  $q_e$  و  $q_t$  نیز به ترتیب ظرفیت جذب در زمان تعادل و زمان  $t$  بر حسب  $(\text{mg}/\text{g})$  بوده که در معادله شبه درجه اول مقادیر  $q_e$  و  $k_1$  به ترتیب عرض از مبدا و شیب نمودار خطی  $\ln(q_e - q_t)$  در مقابل  $t$  هستند و در معادله شبه درجه دوم مقادیر  $k_2$  و  $q_e$  می توانند از طریق شیب و عرض از مبدا نمودار خطی  $t/q_t$  در مقابل  $t$  تعیین شوند.

#### یافته ها

ویژگی های جاذب: شکل ۱ (الف) تصاویر مربوط به آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) را برای PAC در  $10 \text{ keV}$  نشان می دهد. در این شکل سطح کربن فعال با بزرگ نمایی  $10^6$  برابر نمایش داده شده است. در شکل ۱ (ب) سطح کربن مغناطیسی شده با  $\text{Fe}^0/\text{Ag}$  نمایش داده شده است. مشاهده می شود نانو کامپوزیت  $\text{Fe}^0/\text{Ag}$  (ذرات سفید رنگ)

حاضر از مدل های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم که بیشترین استفاده را دارند، برای مدل سازی فرایند جذب فنل بر روی  $\text{PAC-Fe}^0/\text{Ag}$  استفاده شد. روابط سینتیکی خطی شبه درجه اول و دوم به ترتیب به صورت معادلات ۷ و ۸ بیان می شوند (۱۳):

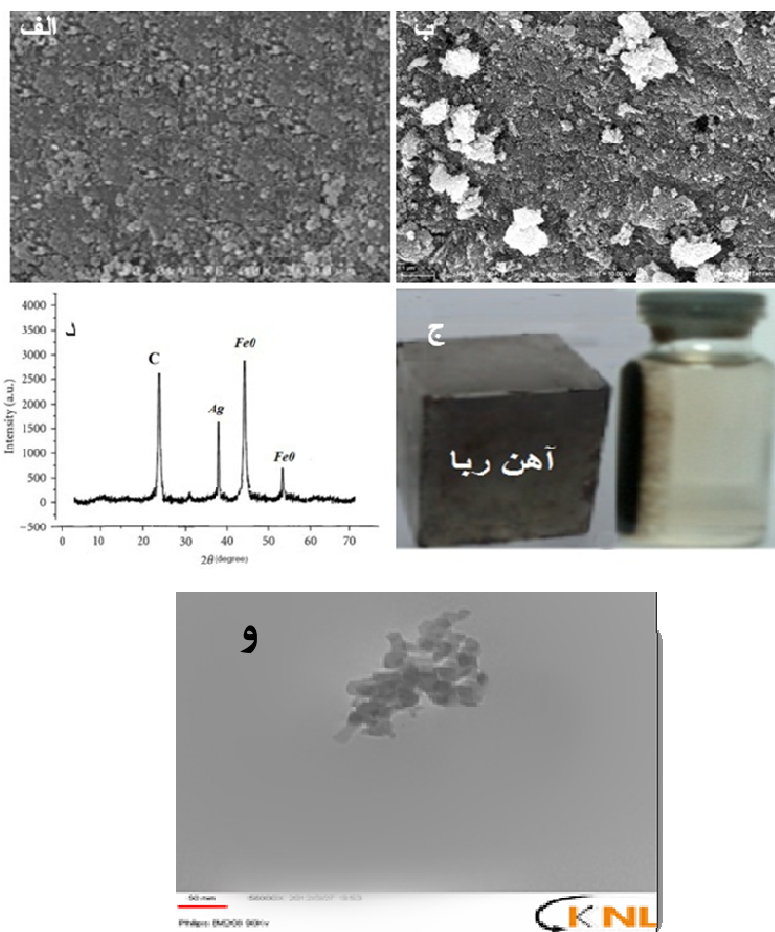
معادله شبه درجه اول:

$$\ln(q_e - q_t) = k_1 (q_e - q_t) \quad (7)$$

معادله شبه درجه دوم:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (8)$$

در معادلات فوق  $k_1$  و  $k_2$  به ترتیب ضریب سرعت ( $\text{min}^{-1}$ ) و



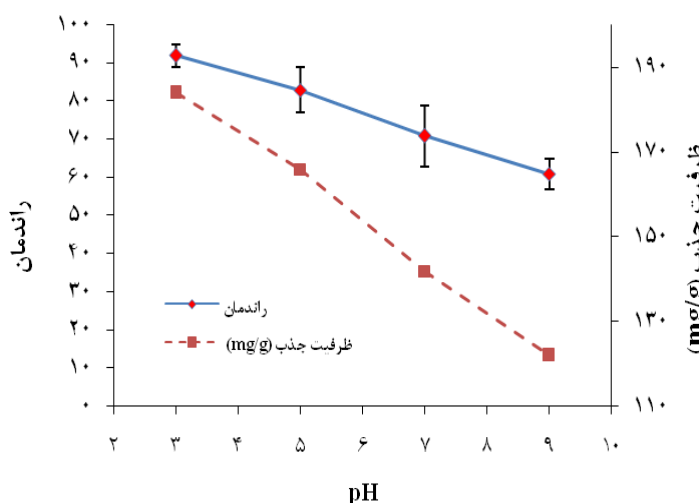
شکل ۱: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای  $\text{PAC-Fe}^0/\text{Ag}$  (الف و ب)، نمایش خاصیت مغناطیسی جاذب سنتز شده (ج) الگوی پراکنش اشعه ایکس (XRD) برای ذرات آهن صفر (د) الگوی میکروسکوپ الکترونی انتقالی (و)

**pH بهینه:** نتایج حاصل از بررسی تاثیر pH های مختلف بر بازدهی حذف فنل توسط PAC-Fe<sup>0</sup>/Ag در بازه ۳ تا ۹ در شکل ۲ ارائه شده است. بر اساس این شکل مشاهده می شود بیشترین راندمان حذف فنل توسط جاذب در pH معادل ۳ بوده، بنابراین برای ادامه آزمایش ها از pH ۳ به عنوان pH انتخابی استفاده شد.

**زمان تماس بهینه:** نتایج حاصل از بررسی تاثیر زمان تماس بر حذف فنل توسط جاذب سنتز شده در pH بهینه در شکل ۳ (الف) نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، بیشترین بازدهی جذب در زمان معادل ۹۰ min حاصل شده است، بنابراین زمان ۹۰ min به عنوان زمان تعادل برای ادامه آزمایشات انتخاب گردید.

**دور بهینه همزن:** با توجه به شکل شماره ۳ (ب) مشاهده می شود که دور همزدن تأثیر قابل ملاحظه‌ای در میزان حذف فنل توسط PAC-Fe<sup>0</sup>/Ag ندارد و بنابراین دور همزدن ۲۰۰ rpm برای ادامه آزمایش ها انتخاب شد.

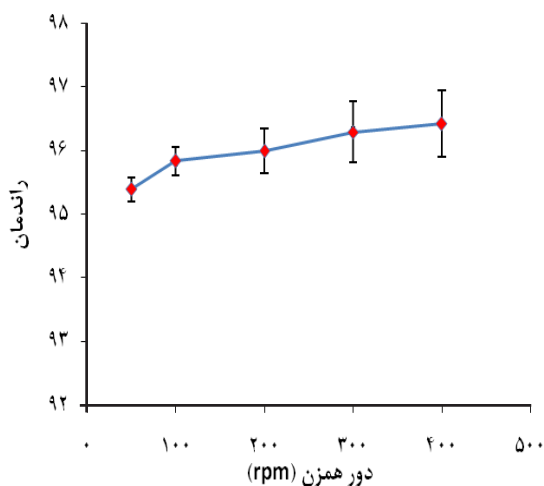
به شکل پراکنده و بصورت غیر یکنواخت در سطح کربن فعال توزیع شده‌اند. بر اساس آنالیز SEM ابعاد نانو ذرات Fe<sup>0</sup>/Ag سنتز شده در محدوده ۴۰ تا ۱۰۰ nm تعیین شد. در شکل ۱(ج) خاصیت مغناطیسی جاذب سنتز شده و نحوه جداسازی مغناطیسی به کمک آهنربا خارجی قابل مشاهده است. الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) برای PAC-Fe<sup>0</sup>/Ag در محدوده زاویه  $\theta = 5-70^\circ$  در شکل ۱(د) ارائه شده است. پیک ایجاد شده در  $2\theta = 37.3^\circ$  درجه و پیک های ایجاد شده در زوایای  $45.5^\circ$  و  $55.6^\circ$  به ترتیب بیانگر حضور نقره و آهن صفر ظرفیتی در ساختار کربن فعال هستند، لذا این آنالیز تایید می کند که ذرات آهن صفر و نقره به طور موفقیت آمیزی سنتز و بر روی کربن فعال نشانده شده‌اند. در ۱ (و) ساختار نانو ذرات دو فلزی Fe<sup>0</sup>/Ag نشانده شده بر روی کربن فعال پودری به وسیله میکروسکوپ الکترونی انتقالی (TEM) در ۹۰ KeV مطالعه شد. در این تصویر مشاهده می شود که نانو ذرات تشکیل شده دارای ساختاری مکعبی و در هم تنیده و تقریباً یکنواخت هستند.



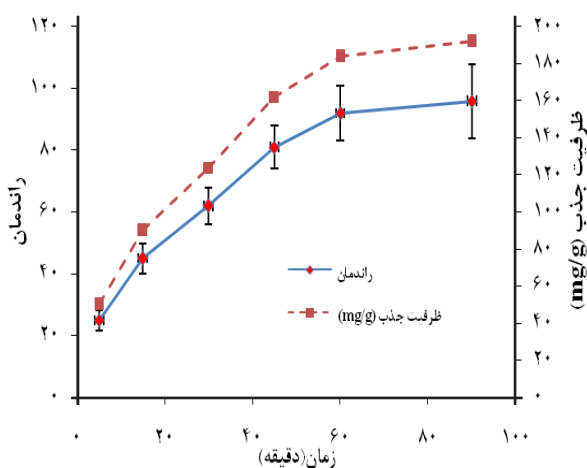
شکل ۲: تاثیر تغییرات pH بر بازدهی حذف فنل توسط PAC-Fe<sup>0</sup>/Ag (زمان تماس ۱ h، دور همزدن ۲۰۰ rpm، غلظت جاذب ۰/۵ g/L، غلظت فنل ۱۰۰ mg/L)

از ۲۵۰ به ۹۷ mg/g کاهش می یابد. این تغییرات در شکل ۴ (الف) نشان داده شده است. بنابراین با توجه به حذف ۹۷ درصدی فنل، مقدار ۱ g/L PAC-Fe<sup>0</sup>/Ag به عنوان مقادیر بهینه جاذب برای فرایند جذب فنل انتخاب شد.

**غلظت بهینه PAC-Fe<sup>0</sup>/Ag:** بررسی تأثیر مقادیر مختلف جاذب بر میزان ظرفیت جذب و حذف فنل نشان داد که با افزایش غلظت جاذب از ۰/۲ به ۱ g/L، بازدهی حذف برای غلظت ۱۰۰ mg/L فنل، از ۵۰ به ۹۷٪ افزایش و ظرفیت جذب



(ب)

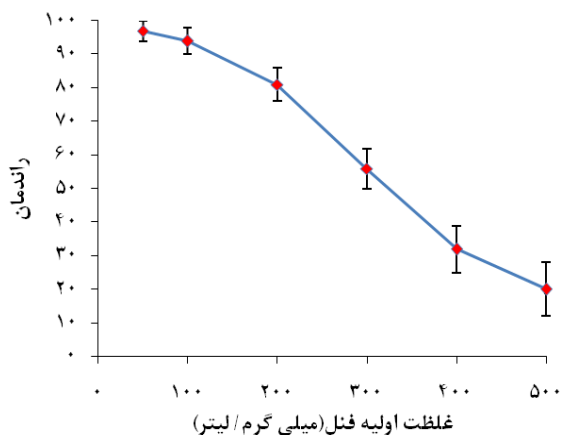


(الف)

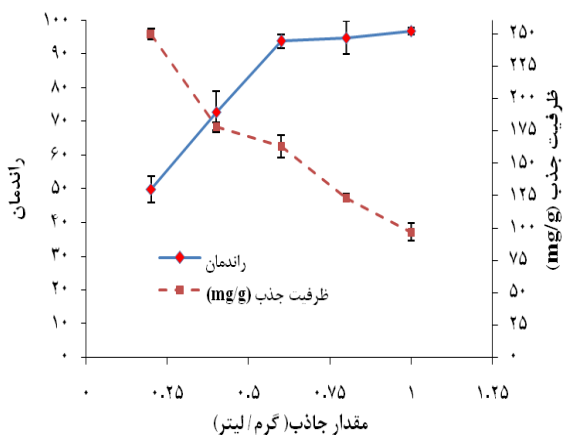
شکل ۳: (الف) تاثیر زمان تماس و (ب) تاثیر تغییرات دور همزن بر میزان جذب فنل توسط PAC-Fe<sup>0</sup>/Ag (غلظت فنل ۱۰۰ mg/L، غلظت جاذب ۰/۵ g/L، pH=۳، دور همزن ۲۰۰ rpm)

دمای بهینه: تاثیر دماهای مختلف بر فرایند جذب فنل در شرایط بهینه به دست آمده و غلظت ۱۰۰ mg/L مطالعه شد. نتایج به دست آمده نشان داد که با افزایش دما از ۲۵ به ۴۰ °C، بازدهی جذب فنل از ۹۴ به ۷۹/۶٪ و ظرفیت جذب از ۹۴ به ۸۶ mg/g کاهش می‌یابد.

تاثیر غلظت‌های مختلف فنل: شکل ۴ (ب) نتایج مربوط به تاثیر غلظت‌های مختلف فنل بر روی راندمان حذف آن را تحت شرایط بهینه نشان می‌دهد. از شکل مذکور پیداست که در مقادیر ۱ g/L جاذب، با افزایش غلظت فنل از ۵۰ به ۵۰۰ mg/L، راندمان حذف حدود ۷۰٪ کاهش یافته است.



(ب)



(الف)

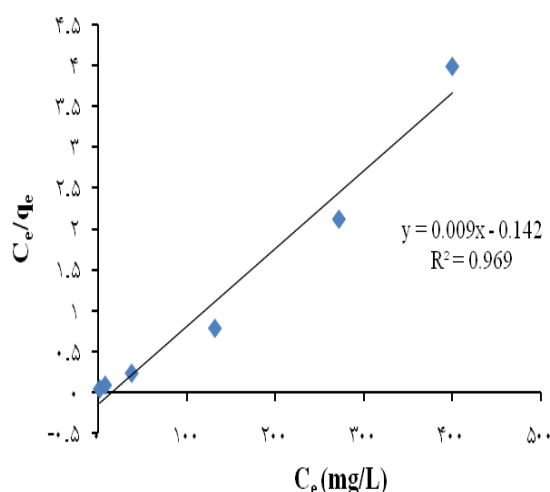
شکل ۴: تاثیر غلظت‌های مختلف جاذب (الف) و جذب شونده (ب) بر میزان حذف فنل توسط PAC-Fe<sup>0</sup>/Ag (زمان تماس ۳۰ min، pH=۳، دور همزن ۲۰۰ rpm)

سینتیک جذب: مقادیر محاسبه شده پارامترهای سینتیک شبه درجه اول و دوم برای فرایند جذب فنل بر روی PAC-Fe<sup>0</sup>/Ag در جدول ۲ ارائه شده است. با مقایسه مقادیر تعیین شده ضریب همبستگی (R<sup>2</sup>) دو مدل، نتیجه می شود که فرایند فوق از مدل سینتیک شبه درجه دوم پیروی می کند. شکل ۶ نیز منحنی های خطی مربوط به دو مدل سینتیک شبه درجه اول و دوم را برای فرایند جذب مطالعه شده، نشان می دهد.

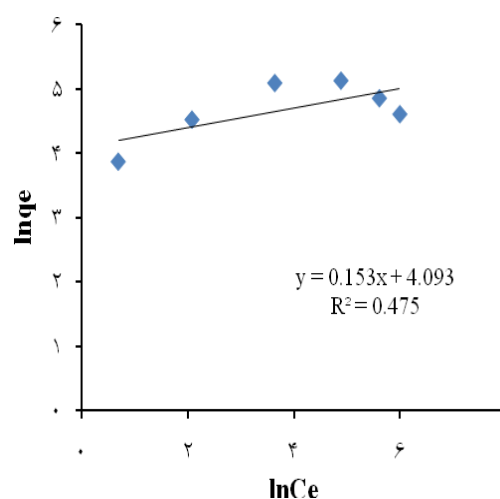
ایزوترم جذب: مقادیر محاسبه شده پارامترهای حاصل از ایزوترم های تعادلی فرایند جذب فنل بر روی PAC-Fe<sup>0</sup>/Ag در جدول ۱ ارائه شده است. بر مبنای ضریب رگرسیون (R<sup>2</sup>) بدست آمده، به طور واضح آشکار است که فرایند جذب فنل توسط PAC-Fe<sup>0</sup>/Ag با همبستگی بسیار خوبی از مدل ایزوترم تعادلی لانگمویر پیروی می کند. در شکل ۵ (الف) و (ب) نیز منحنی های خطی ایزوترم های لانگمویر و فروندلیچ ارائه شده است.

جدول ۱: مقادیر پارامترهای مدل های ایزوترم تعادلی فرایند جذب فنل توسط PAC-Fe<sup>0</sup>/Ag

فروندلیچ			لانگمویر		
K <sub>F</sub> (mg/g(L/mg) <sup>1/n</sup> )	n	R <sup>2</sup>	q <sub>0</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub> (L/mg)	R <sup>2</sup>
۵۹/۹۱	۶/۵۳	۰/۴۷۵	۱۱۱/۱۲	۰/۰۶۳	۰/۹۶۹



(ب)

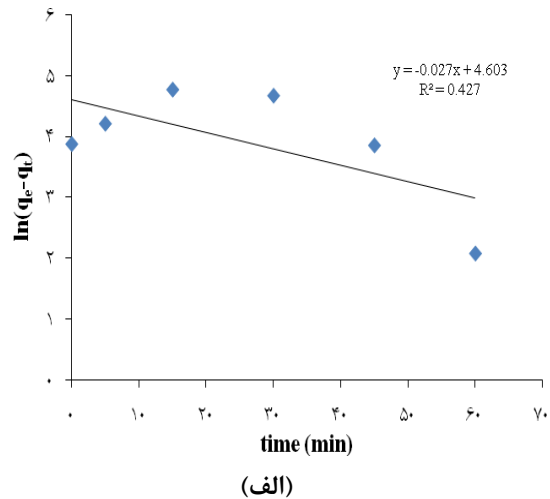
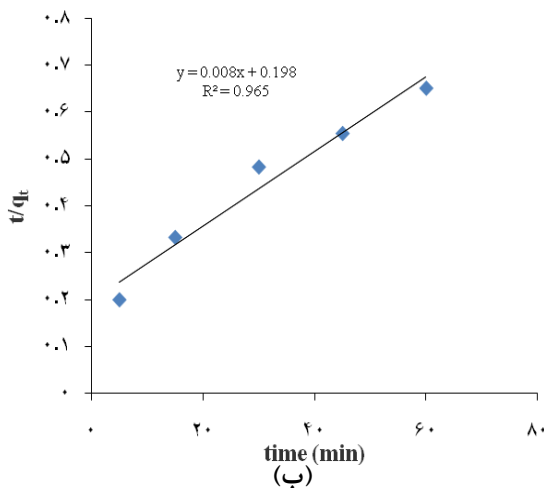


(الف)

شکل ۵: مدل ایزوترم های فروندلیچ (الف) و لانگمویر (ب) برای فرایند جذب فنل توسط PAC-Fe<sup>0</sup>/Ag

جدول ۲: مقادیر پارامترهای مدل های سینتیک جذب فنل توسط PAC-Fe<sup>0</sup>/Ag

شبه درجه اول			شبه درجه دوم			q <sub>e,exp</sub>
q <sub>e,cal</sub> (mg/g)	K <sup>1</sup> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	q <sub>e,cal</sub> (mg/g)	K <sup>2</sup> (g/mg)(min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	
۹۹/۷۸	۰/۰۲۷	۰/۴۲۷	۱۲۵/۰۱	۰/۰۴	۰/۹۶۵	۱۲۱/۱



شکل ۶: مدل سینتیک‌های فرایند جذب فنل شبه درجه اول (الف) و شبه درجه دوم (ب).

در مقادیر  $pH > 6$  عکس این عمل اتفاق افتاده و بار سطحی جاذب ( $PAC-Fe^0/Ag$ ) منفی می‌شود که باعث کاهش راندمان فرایند خواهد شد. در مطالعه Saeedi و همکاران (۱۳۸۷) با عنوان بررسی جذب فنل از آب آلوده به کمک کربن فعال و کربن پوست بادام و گردو با افزایش  $pH$  از ۲ به ۹ راندمان حذف به میزان ۱۰٪ کاهش یافته است و  $pH$  بهینه ۲ گزارش شده است، که با نتایج مطالعه حاضر همخوانی دارد (۱۹).

نتایج حاصل از بررسی تأثیر زمان تماس بر راندمان حذف فنل  $PAC-Fe^0/Ag$  در بازه زمانی ۰ تا ۱۲۰ (شکل ۳(الف)) نشان داد که سرعت حذف فنل در زمان  $60 \text{ min}$  اول بسیار سریع بوده و به تدریج کند شده است. علت این روند می‌تواند تعداد زیاد جایگاه‌های فعال موجود در سطح جاذب در ابتدای فرایند بوده که به دنبال آن سرعت جذب بر روی سطح جاذب افزایش می‌یابد. اما به مراتب با گذشت زمان این جایگاه‌ها اشغال شده و متعاقب آن نیروی دافعه ای بین مولکول‌های محلول در دو فاز جامد و بالک (Bulk) ایجاد می‌شود که منجر به کاهش بازدهی جذب می‌شود (۲۰). منحنی ارائه شده در شکل ۳ (الف) همچنین نشان می‌دهد که بازدهی جذب فنل در زمان‌های بعد از  $90 \text{ min}$  تغییرات قابل ملاحظه‌ای نداشته است. این حالت ممکن است ناشی از کامل شدن ظرفیت جذب  $PAC-Fe^0/Ag$  بوده باشد. بر این اساس زمان تعادل برای فرایند جذب مطالعه شده  $90 \text{ min}$  در نظر گرفته شد.

### بحث

$pH$  از فاکتورهای مهمی است که از طریق تأثیر بر ساختار آلاینده و بار سطحی جاذب در فرایند جذب تأثیر می‌گذارد (۱۷). همانطور که نتایج نشان می‌دهد با تغییر  $pH$  از ۳ به ۹ راندمان حذف فنل توسط  $PAC-Fe^0/Ag$  از ۹۲ به ۶۲٪ کاهش می‌یابد. حداقل راندمان جذب فنل توسط جاذب در  $pH$  برابر با ۹ و حداکثر آن در  $pH$  برابر با ۳ به دست آمد. در  $pH$ های اسیدی به دلیل افزایش تولید پروتون‌های قابل دسترس که توانایی اضافه شدن به سطح جاذب را دارند، سطح  $PAC-Fe^0/Ag$  دارای بار مثبت خواهد شد. بنابراین از طریق ایجاد نیروی جاذبه الکترواستاتیکی بین جاذب و جذب شونده (مولکول‌های با بار منفی فنل) بازدهی جذب افزایش می‌یابد. اما در  $pH$ های قلیایی به علت وجود بار منفی و یون‌های اضافی  $OH^-$ ، سطح  $PAC-Fe^0/Ag$  دارای بار منفی شده و متعاقب آن نیروی دافعه‌ای بین جاذب و مولکول‌های فنل که خود دارای بار منفی هستند، ایجاد می‌شود و نهایتاً راندمان حذف کاهش خواهد یافت.

در تحقیق Mosaferi و همکاران (۲۰۰۵) بیشترین راندمان حذف فنل توسط کیتوزان اصلاح شده در  $pH$  معادل ۳ به میزان ۹۰٪ در غلظت اولیه فنل  $500 \text{ mg/L}$  مشاهده شد (۱۸). همچنین پتانسیل بار صفر (ZPC) در این مطالعه ۶ بدست آمد. این نشان می‌دهد که به بار سطحی نانوکامپوزیت در  $pH < 6$  مثبت بوده و به موجب آن بازدهی حذف فنل ارتقا می‌یابد. اما

مطابق شکل ۴(ب) مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت اولیه فنل از ۵۰ به ۵۰۰ mg/L، درصد حذف این آلاینده توسط PAC-Fe<sup>0</sup>/Ag از ۹۷ به ۲۰٪ کاهش می‌یابد. کاهش راندمان حذف با افزایش غلظت فنل می‌تواند ناشی از ثابت بودن تعداد جایگاه های فعال روی سطح جاذب در برابر افزایش تعداد مولکول های فنل باشد. به گونه ای که با افزایش غلظت فنل نسبت غلظت فنل به سطح قابل دسترس جاذب کاهش یافته و متعاقباً راندمان حذف نیز کاهش می‌یابد (۲۹،۲۸).

تاثیر دماهای مختلف بر فرایند جذب فنل در شرایط بهینه شده نشان داد که افزایش دما سبب کاهش راندمان حذف به میزان ۱۴/۴٪ شده است. کاهش راندمان حذف با افزایش دما نشان می‌دهد جذب فنل بر روی PAC-Fe<sup>0</sup>/Ag یک فرایند اگزوترمیک (گرمازا) بوده است. سایر محققین نیز در مطالعات خود به گرمازا بودن فرایند جذب فنل بر روی جاذب هایی نظیر بنتونیت و کربن فعال اشاره کرده‌اند (۳۰،۵).

در مطالعات مربوط به فرایند جذب سطحی آلاینده ها بر روی جاذب ها، تعیین ایزوترم های جذب و مقادیر پارامترهای مربوط به آنها از مهمترین معیارهای طراحی فرایند بوده که همواره باید مورد توجه قرار گیرد. در جدول ۱ مشاهده می‌شود که ضریب همبستگی مربوط به مدل لانگمویر ( $R^2 > 0/969$ ) بیشتر از مقدار به دست آمده آن برای مدل فروندلیچ ( $R^2 > 0/475$ ) بوده است. از این رو مدل لانگمویر برای پیش بینی رفتار جذب فنل توسط PAC-Fe<sup>0</sup>/Ag در حالت تعادل انتخاب و معرفی می‌گردد. این مدل بیان می‌کند که توزیع جایگاه های فعال روی سطح جاذب یکنواخت و یک لایه ای بوده و جذب یون های فنل به شکل همگن رخ داده است (۲۴). مقادیر ارائه شده در جدول ۱ همچنین نشان می‌دهد که حداکثر ظرفیت جذب فنل بر روی PAC-Fe<sup>0</sup>/Ag بر مبنای مدل لانگمویر برابر با mg/g ۱۱۱/۱۲ حاصل شده است. Saeedi و همکاران حداکثر ظرفیت جذب فنل توسط کربن فعال، کربن پوست بادام و گردو را به ترتیب برابر ۷۴/۰۷، ۱۲/۶۱ و ۶/۶۵ mg/g گزارش کردند که در مقایسه با جاذب مورد استفاده در تحقیق حاضر بسیار کمتر هستند. این موضوع نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت PAC-Fe<sup>0</sup>/Ag نسبت به جاذب های مورد مطالعه در تحقیق Saeedi و همکاران از کارایی بالاتری برخوردار است (۳۰).

Yu و همکاران در سال ۲۰۱۰ بیشترین میزان جذب یون های فنل توسط کربن فعال بهینه شده با CuO-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> را در ۳۰ min و در pH اسیدی گزارش کردند (۲۱). علت بهتر بودن زمان تعادل در تحقیق Yu به استفاده از فلزات لاتانیوم، روی و مس بر می‌گردد که هر یک به تنهایی خاصیت کاتالیزوری دارند در صورتی که در مطالعه حاضر به منظور کاهش هزینه ها فقط از کاتالیزور نقره استفاده شده است. مطالعه Mihoc و همکاران پیرامون جذب سطحی فنل از محیط آبی بر روی اکسید آهن نیز نشان داد که در ۶۰ min ابتدایی جذب بسیار سریع و در نزدیکی نقطه تعادل آهسته بوده است و زمان تعادل ۱۶۰ min حاصل شد (۲۲). اختلاف بین زمان های تعادل ممکن است به دلیل تفاوت در ساختار جاذب ها، استفاده از کاتالیزور و یا تفاوت در غلظت های اولیه ماده جذب شونده باشد، زیرا با افزایش غلظت اولیه ماده جذب شونده زمان رسیدن به تعادل کوتاه شده و بر عکس با کاهش غلظت اولیه، شانس برخورد مولکول های ماده جذب شونده با سطح جاذب کم شده و نهایتاً رسیدن به زمان تعادل نیازمند افزایش تماس خواهد بود (۲۴،۲۳).

نتایج حاصل از بررسی تاثیر تغییرات غلظت های مختلف PAC-Fe<sup>0</sup>/Ag بر روی کارایی حذف فنل بیانگر این موضوع است که افزایش غلظت جاذب بر روی مقادیر جذب و بازدهی حذف به ترتیب تاثیر منفی و مثبت داشته است. احتمالاً اشباع شدن جایگاه های فعال روی سطح جاذب در طول فرایند جذب دلیل کاهش میزان جذب فنل در مقابل افزایش غلظت جاذب بوده است. در حالی که افزایش مکان های آزاد جذب فنل بر روی سطح جاذب و یا افزایش دسترسی مولکول های فنل به جایگاه های فعال موجود در سطح جاذب، دلیل اصلی افزایش بازدهی حذف در مقابل افزایش مقادیر غلظت جاذب است (۲۵). سایر محققان در مطالعه جذب آلاینده ها بر روی انواع جاذب ها گزارش کردند که ظرفیت جذب یک جاذب و همچنین بازدهی حذف آن با افزایش مقادیر جاذب به ترتیب کاهش و افزایش می‌یابد، که با نتایج مطالعه حاضر تطابق دارد (۲۷،۲۶). Mall و همکاران در سال ۲۰۰۵ در بررسی استفاده از کربن فعال پوردی یافتند که با ۵ برابر شدن مقادیر جاذب راندمان حذف فنل از ۷۵ به ۱۰۰٪ افزایش می‌یابد (۱۷).

تحت شرایط بهینه می‌تواند در حذف آلاینده های آلی و به ویژه فنل موثر و کارآمد است و لذا انتظار می‌رود که مطالعات بیشتری در این زمینه صورت گیرد.

### تشکر و قدردانی

پژوهش حاضر با حمایت دانشگاه علوم پزشکی تهران، ایران و ستاد نانو ریاست جمهوری به انجام رسیده است. بدین وسیله نویسندگان این مقاله از مراکز مذکور به منظور مساعدتشان در انجام این پژوهش کمال تشکر را دارا هستند.

مقادیر به دست آمده از پارامترهای سینتیکی جذب فنل توسط PAC-Fe<sup>0</sup>/Ag (جدول ۲) نشان می‌دهد که مقادیر محاسباتی ظرفیت جذب ( $q_{e,cal}$ ) در مدل سینتیکی شبه درجه دوم ( $125/01 \text{ mg/g}$ ) نسبت به درجه اول ( $99/78 \text{ mg/g}$ ) نزدیکی بیشتری با ظرفیت جذب حاصل از آزمایشات ( $q_{e,exp}=121/1 \text{ mg/g}$ ) دارد. همچنین در مقایسه دو مدل سینتیکی بر مبنای ضریب رگرسیون مشاهده می‌شود که مدل سینتیکی شبه درجه دوم همبستگی و همخوانی بیشتری با داده های تجربی حاصل از آزمایشات داشته است. این نتایج بیان می‌کند که رفتار فرایند جذب فنل بر روی PAC-Fe<sup>0</sup>/Ag از مدل سینتیکی شبه درجه دوم پیروی می‌کند و به عبارتی دیگر نشان می‌دهد که جذب شیمیایی مرحله کندکننده فرایند فوق بوده است (۳۱). منحنی های ارائه شده در شکل ۶ نیز همبستگی بالای داده های تجربی با مدل سینتیکی شبه درجه دوم را تایید می‌کنند. سایر محققان داده های حاصل از بررسی جذب فنل بر روی کربن فعال ناشی از خاکستر باگاس و کربن تهیه شده از بیومس را متناسب با مدل سینتیکی شبه درجه دوم گزارش کرده‌اند (۳۲، ۳۳).

### نتیجه گیری

در تحقیق حاضر از نانو ذرات آهن صفر و نقره به ترتیب برای القای خاصیت مغناطیسی و کاتالیزوی در کربن فعال پودری استفاده شد و پتانسیل آن در حذف فنل از محیط‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد این جاذب در pH برابر با ۳ دارای حذف ماکزیمم بوده و واکنش جذب در زمان ۹۰ min به تعادل رسیده است. مطالعه ایزوترم و سینتیک فرایند جذب نیز نشان داد که جذب فنل بر روی PAC-Fe<sup>0</sup>/Ag از ایزوترم لانگمویر و سینتیک شبه درجه دوم پیروی می‌کند. PAC-Fe<sup>0</sup>/Ag به دلیل داشتن ویژگی های نظیر خاصیت کاتالیزوری، جداسازی سریع و آسان و همچنین عدم بکارگیری روش های هزینه بر و طولانی مدت فیلتراسیون و سانتریفیوژ در جداسازی آن از محیط های آبی، می تواند به عنوان یک جاذب مناسب می‌تواند برای تصفیه آب و فاضلاب استفاده گردد. بنابراین با توجه به بازدهی حذف ۹۷٪ فنل توسط PAC-Fe<sup>0</sup>/Ag نتیجه می‌شود که استفاده از این جاذب

منابع

- 1- Roxana Elena A, Cezar C, Carmen T. Studies regarding Phenol and 4-chlorophenol sorption by surfactant modified zeolites. *Environmental Engineering and Management Journal*. 2009;8(4):651-56.
- 2- Kumar Nadavala S, Munagapati Venkata S, Reddy Alla S, Krishnaiah A. Biosorption of phenolic compounds from aqueous solutions onto chitosan-abrus precatorius blended beads. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2009;84(8):972-81.
- 3- Rubin E, Pilar R, Herrero R, E Manuel, Vicente S. Biosorption of phenolic compounds by the brown alga *Sargassum muticum*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2006;81(10):93-109.
- 4- Navarro AE, Rosario F, Maria R, Bertha P. Effect of pH on phenol biosorption by marine seaweeds. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;15(6):405-11.
- 5- Senturka HB, Ozdesa D, Gundogdua A, Durana C, Soylak M. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;17(2):353-62.
- 6- Bayramoglu G, Gursel I, Tunali Y, Arica MY. Biosorption of phenol and 2-chlorophenol by *Funaliatrogii* pellets. *Bioresource Technology*. 2009;100(10):2685-91.
- 7- Kermani M, Pourmoghaddas H, Bina B, Khazaei Z. Removal of phenol from aqueous solutions by Rice bran ash and activated carbon. *Pakistan Journal of Biological Sciences*. 2006;9(10):1905-10.
- 8- Banat F, Al-Bashir B, Al-Asheh S, Hayajneh O. Adsorption of phenol by bentonite. *Environmental Pollution*. 2000;107(3):380-91.
- 9- Liu F, Guo Z, Zheng S, Xu Z. Adsorption of tannic acid and phenol on mesoporous carbon activated by CO<sub>2</sub>. *Chemical Engineering Journal*. 2012;183(2):44-52.
- 10- Aksu Z, Yener J. A comparative adsorption/biosorption study of mono-chlorinated phenols onto various sorbents. *Waste Management*. 2001;21(8):695-702.
- 11- Shen Y-H. Removal of phenol from water by adsorption-flocculation using organobentonite. *Water Research*. 2005;36(5):1107-14.
- 12- Velizarov S, Crespo J, Reis M. Removal of inorganic anions from drinking water supplies by membrane bio/processes, *Reviews in Environmental Science & Bio/Technology*. 2004;3(3):61-80.
- 13- Kakavandi B, Esrafil A, Mohseni-Bandpi A, Jonidi JA, Rezaei KR. Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C nanoparticles as adsorbents for removal of amoxicillin from aqueous solution. *Water Science & Technology*. 2013;69(1):147-55.
- 14- Zhao D, He F. Preparation and characterization of a new class of starch-stabilized bimetallic nanoparticles for degradation of chlorinated hydrocarbons in water. *Environmental Science & Technology*. 2005;39(9):3314-20.
- 15- Mossa Hosseini S, Ataie-Ashtiani B, Kholghi M. Nitrate reduction by nano-Fe/Cu particles in packed column. *Desalination*. 2011;276(1):214-21.
- 16- APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21st ed. Washington DC: American Public Health Association; 2005.
- 17- Mall ID, Srivastava VC, Agarwal NK, Mishra IM. Adsorptive removal of malachite green dye from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon-kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2005;264(1):17-28.
- 18- Mosaferi M, Mesdaghinia AR. Removal of phenol from drinking water using modified activated alumina. *Water & Wastewater*. 2005;55(7):2-14 (in Persian).
- 19- Saeidi M, Pajoheshfar P. Adsorption of phenol from contaminated water using activated carbon and carbon-skinned almonds and walnuts. *Journal of Environmental Science and Technology*. 2009;10(4):11-19 (in Persian).
- 20- Cheng Z, Tan ALK, Tao Y, Shan D, Ting KE, Yin XJ. Synthesis and Characterization of Iron Oxide Nanoparticles and Applications in the Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewater. *International Journal of Photoenergy*. 2012;20(12):18-28.
- 21- Yu, Q, Yi H, Tang X, Ning P, Yang L. Study of pH adsorption and regeneration over CuO-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/activated carbon adsorbents. *Power and Energy Engineering Conference (APPEEC)*; 2010; Chengdu.
- 22- Mihoc G, Ianoş R, Păcurariu C, Lazău I. Combustion synthesis of some iron oxides used as adsorbents for phenol and p-chlorophenol removal from wastewater. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2013;112(1):391-97.
- 23- Öztürk N, Bektaş TEI. Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials. *Journal of Hazardous Materials*. 2004;112(1):155-62.
- 24- Teker M, İmamoğlu M, Saltabaş Ö. Adsorption of copper and cadmium ions by activated carbon from rice hulls. *Turkish Journal of Chemistry*.

- 1999;23(2):185-92.
- 25- Rao MM, Ramana D, Seshaiiah K, Wang M, Chien S. Removal of some metal ions by activated carbon prepared from Phaseolus aureus hulls. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;166(2):1006-13.
- 26- Kakavandi B, Kalantary RR, Esrafilly A, Jafari AJ, Azari A. Isotherm, kinetic and thermodynamic of Reactive Blue 5 (RB5) dye adsorption using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and activated carbon magnetic composite. *Journal of Color Science & Technology*. 2013;7(3):237-48 (in Persian).
- 27- Kakavandi B, Kalantary RR, Farzadkia M, Mahvi AH, Esrafilly A, Azari A, et al. Enhanced chromium (VI) removal using activated carbon modified by zero valent iron and silver bimetallic nanoparticles. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*. 2014;12(1):115.
- 28- Khodabakhshi A, Amin M, Mozaffari M. Synthesis of magnetite nanoparticles and evaluation of its efficiency for arsenic removal from simulated industrial wastewater. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*. 2011;8(3):189-200.
- 29- Rahmani AR, Asgari G, Barjesteh AF, Hedayati KE, Alijani F. Investigation of Phenol Removal from Aqueous Solutions Using Copper-Impregnated Pumice. *Scientific Journal of Hamedan University of Medical Sciences and Health Services*. 2011;2(6):11-21 (in Persian).
- 30- Saeedi M, Zarei A, Bazrafshan E. Adsorption of phenol from contaminated water by using activated carbon and carbon-skinned almonds and walnuts. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*. 2011;12(2):11-19.
- 31- Zheng H, Liu D, Zheng Y, Liang S, Liu Z. Sorption isotherm and kinetic modeling of aniline on Cr-bentonite. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;167(1):141-47.
- 32- Srivastava VC, Swamy MM, Mall ID, Prasad B, Mishra IM. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2006;272(1):89-104.
- 33- Hameed B, Rahman A. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;160(2):576-81.

# Synthesis and efficiency evaluation of magnetic nanocomposite of activated carbon- zero valent iron/silver (PAC-Fe<sup>0</sup>/Ag) in phenol removal from aqueous solution

B. Kakavandi<sup>1</sup>, M. Mokhtari<sup>2</sup>, R. Rezaee Kalantari<sup>3</sup>, E. Ahmadi<sup>4</sup>, N. Rastkari<sup>5</sup>, M. Fatehi<sup>6</sup>, A. Azari<sup>4\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran.

<sup>2</sup>Department of Environmental Health, School of Public Health, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran.

<sup>3</sup>Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

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

<sup>5</sup>Center for Air Pollution Research, Institute for Environmental Research, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

<sup>6</sup>BSc of Environmental Health Engineering, HSE manager in setup and operation Company of Tesco, Tehran, Iran.

Received; 12 May 2014

Accepted; 9 August 2014

## Abstract

**Background and Objectives:** Phenol is one of priority pollutants produced through leather, paint, resin, and pharmaceutical industries and it can contaminate groundwater after entering to the environment. Hence, it is necessary to use a suitable method for its removal. The aim of this study was synthesize and efficiency evaluation of magnetic nanocomposite of activated carbon powder-zero valent iron/silver (PAC-Fe<sup>0</sup>/Ag) in the removal of phenol from aqueous solution.

**Material & Methods:** Reduction method was used for converting bivalent iron to zero valent iron and co-precipitation method for depositing of iron on activated carbon. For coating silver on nano zero valent iron, rapid mixing at high temperature was used. The adsorbent was characterized using SEM, TEM, and XRD techniques. Then, the impact of pH, contact time, agitation speed, temperature, adsorbent, and initial phenol concentration were evaluated and optimized by one factor at the time method. Reaction kinetics and isotherms were also determined.

**Results:** It was found that PAC-Fe<sup>0</sup>/Ag has cubic and intertwined structure and has a diameter in the range from 40 to 100 nm. The optimum conditions for phenol removal by PAC-Fe<sup>0</sup>/Ag were as pH=3, 90 min contact time, 200 rpm agitating speed and adsorbent concentration equal to 1 g/l. Isotherm and kinetic equations showed that the experimental data of phenol adsorption onto PAC-Fe<sup>0</sup>/Ag are correlated to the Langmuir ( $R^2 > 0.969$ ) and pseudo-second order ( $R^2 > 0.965$ ) models, respectively.

**Conclusion:** Under optimum conditions, modified adsorbent by zero valent iron and silver with maximum efficiency of 97% has quickly and effectively ability in removal of phenol and it can be easily separated from the solution sample by magnet because of its magnetic properties.

**Keywords:** Phenol, Adsorption, Powder activated carbon, Magnetic nanocomposite, Magnetic separation

---

\*Corresponding Author: [Ali\\_azari67@yahoo.com](mailto:Ali_azari67@yahoo.com)

Tel: 09124528677