



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

## بررسی کارایی کربن فعال پودری مغناطیسی شده با نانو ذرات اکسید آهن در حذف کاتکول از محلول‌های آبی با استفاده از روش سطح پاسخ

سودا فلاح جوکندان<sup>۱</sup>، مجتبی یگانه بادی<sup>۲</sup>، علی اسرافیلی<sup>۳</sup>، علی آذری<sup>۴</sup>، احسان احمدی<sup>۴</sup>، هاله ترهنده<sup>۵</sup>، مجید کرمانی<sup>۶\*</sup>

- ۱- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و ایمنی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران
- ۲- مرکز تحقیقات تکنولوژی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
- ۳- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کاشان، کاشان، ایران
- ۴- مرکز تحقیقات علمی دانشجویان، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران
- ۵- گروه مدیریت، دانشکده مدیریت، دانشگاه تهران، تهران، ایران
- ۶- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

### چکیده

### اطلاعات مقاله:

**زمینه و هدف:** فعالیت صنایع مختلف موجب تولید طیف وسیعی از آلاینده‌ها و ترکیبات سمی می‌شود. از جمله این ترکیبات می‌توان به کاتکول اشاره کرد که یک ترکیب آلی حلقوی با سمیت بالا و مقاوم در برابر تجزیه است. بنابراین هدف از این مطالعه بررسی کارایی کربن فعال پودری مغناطیسی شده با نانو ذرات اکسید آهن در حذف کاتکول از محلول‌های آبی به روش سطح پاسخ است.

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۱/۱۷  
تاریخ ویرایش: ۹۸/۰۴/۰۱  
تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۴/۰۴  
تاریخ انتشار: ۹۸/۰۶/۱۳

**روش بررسی:** روش هم ترسیمی به منظور سنتز کربن فعال پودری مغناطیسی مورد استفاده قرار گرفت و خصوصیات آن با آنالیزهای SEM و XRD بررسی شد. سپس تاثیر پارامترهایی چون pH، زمان تماس، دوز جاذب، غلظت اولیه کاتکول، دما بر روی کارایی فرایند جذب براساس روش سطح پاسخ (باکس بانکن) مورد بررسی قرار گرفت. غلظت باقیمانده کاتکول با استفاده از دستگاه

**واژگان کلیدی:** جذب سطحی، کاتکول، کربن فعال پودری مغناطیسی شده، نانوذرات اکسید آهن، روش سطح پاسخ

کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا در طول موج ۲۷۵ nm اندازه‌گیری شد. **یافته‌ها:** نتایج حاصل نشان داد حداکثر کارایی فرایند جذب در غلظت ۲۰ mg/L، pH برابر با ۳، زمان تماس ۹۰ min و در دمای ۲۵ °C و دوز جاذب ۱/۵ g/L حاصل شد. بررسی ایزوترم و سینتیک نشان داد که داده‌های تجربی فرایند جذب کاتکول به ترتیب با مدل لانگمویر و شبه درجه دوم همبستگی دارد. مطالعه ترمودینامیک واکنش نیز بیانگر آگزوترمیک و خود بخودی فرایند است. **نتیجه‌گیری:** نتایج نشان دادند که فرایند جذب با استفاده از کربن فعال پودری مغناطیسی شده با نانوذرات اکسید آهن در pH اسیدی راندمان بهتری دارد. در نتیجه فرایند مورد مطالعه به‌عنوان یک روش مؤثر، سریع و ارزان برای حذف کاتکول از محلول‌های آبی پیشنهاد می‌شود که با توجه به زمان اندک واکنش، از لحاظ اقتصادی نیز مقرون به‌صرفه است.

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:

kermani.m@iums.ac.ir

majidkermani@yahoo.com

## مقدمه

فاضلابی که در نتیجه فعالیت صنایع و کشاورزی تولید می‌شود اغلب حاوی طیف وسیعی از آلاینده‌ها و ترکیبات سمی است که در صورت تخلیه در محیط زیست، اثرات نامطلوبی بر سلامت و زندگی انسان می‌گذارد. از جمله این ترکیبات می‌توان به ترکیبات فنلی و مشتقات آن اشاره کرد که ترکیبات آلی حلقوی با سمیت بالا هستند. کاتکول یک ترکیب آلی از گروه ترکیبات فنلی بوده و از طریق صنایع مختلف وارد محیط زیست می‌شود. در طبیعت کاتکول به عنوان محصولات واسطه تجزیه ترکیبات آروماتیک توسط میکروارگانیسم‌ها تولید می‌شود. در انسان و پستانداران کاتکول به عنوان متابولیت در تخریب استروژن‌ها و ترکیبات اندوژن از قبیل انتقال‌دهنده‌های عصبی و پیش‌سازهای آنها نقش دارد (۱).

کاتکول به‌طور گسترده‌ای در تولید افزودنی‌ها و طعم‌دهنده‌های غذایی، تولید سم و آفت‌کش، رنگ مو و آنتی‌اکسیدان‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد (۲). با توجه به خصوصیات ترکیب کاتکول از جمله قابلیت انحلال با غلظت‌های بالا در آب، سمیت بالا و مقاومت در برابر تجزیه در محیط، این ترکیب می‌تواند در آلوده ساختن محیط زیست و به خطر انداختن سلامتی انسان‌ها و حیوانات و گیاهان نقش زیادی را ایفا نماید. بنابراین تصفیه فاضلاب حاوی کاتکول و منابع آب آلوده شده با آن، به‌منظور جلوگیری از مخاطرات بهداشتی و زیست محیطی، قبل از تخلیه به محیط از اولویت و ضرورت خاصی برخوردار است. برای تصفیه مواد آلی موجود در آب و فاضلاب از جمله کاتکول معمولاً از روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی و یا ترکیبی از آنها استفاده می‌شود (۳، ۴). روش‌های متعددی برای حذف کاتکول از محیط‌های آبی پیشنهاد شده است که از آن دسته می‌توان به استفاده از فرایندهای بیولوژیکی SCR و RBBR (۵، ۶) فتواکسیداسیون پیشرفته (۷)، اکسیداسیون فتوکاتالیستی و ازن زنی (۸)، فرایندهای فتوکاتالیستی و فنتون و فتوفنتون (۹)، ازن زنی با راکتور القاء گاز (۱۰)، ازن زنی کاتالیزوری (۱۱) و فرایندهای الکتروشیمیایی اشاره نمود (۱۲).

در تصفیه فاضلاب‌های دارای مواد آلی فرایندهای بیولوژیکی به

دلیل کارایی بالا، ارزان قیمت بودن و بهره‌برداری آسان، معمولاً اولین و قابل قبول‌ترین گزینه مطرح است (۷، ۱۳، ۱۴). تجزیه بیولوژیکی و حذف ترکیبات شیمیایی آلی از آب و فاضلاب، به‌طور عمده توسط فعالیت‌های متابولیکی ارگانیسم‌های زنده از جمله باکتری‌ها صورت می‌گیرد و به همین خاطر فرایندهای بیولوژیکی در تصفیه فاضلاب‌های حاوی کاتکول به علت ترکیبات سمی و مقاوم در برابر تجزیه‌پذیری و زمان مانده‌های طولانی معمولاً نتایج رضایت بخشی ارائه نمی‌دهند و تصفیه فاضلاب را از لحاظ هزینه‌های سرمایه‌ای و بهره‌برداری غیراقتصادی می‌نمایند (۱۷-۱۵). در روش‌های شیمیایی از قبیل ترسیب، تعویض یون تنها انتقال آلاینده از محیطی به محیط دیگر اتفاق می‌افتد (۱۳، ۱۸). از روش‌های فیزیکی می‌توان به فرایند جذب اشاره کرد. فرایند جذب به دلیل سهولت جداسازی جاذب از محیط آبی پس از تصفیه به عنوان یک روش امیدبخش در نظر گرفته شده و برای حذف ترکیبات آلی مورد مطالعه واقع شده است.

جذب، یک فرایند انتقال جرم بوده که یک ماده از فاز مایع به سطح یک جامد منتقل شده و از طریق نیروهای فیزیکی یا شیمیایی اتصال می‌یابد (۱۹). جذب یک فرایند ساده، با کارایی بالا و اقتصادی جهت حذف آلاینده‌هایی از قبیل رنگ و ترکیبات آلی از محیط‌های آبی است (۲۰). طی فرایند جذب آلاینده‌ها از فاز مایع جدا شده و بر روی یک جسم جامد جذب و از محیط آبی جداسازی می‌شوند. بسیاری از انواع جاذب‌ها از قبیل کربن فعال (۲۱، ۲۲)، ژئولیت‌ها و انواع رس‌ها (۲۳)، زائادات کشاورزی (۲۴)، پر مرغ، خاکستر کف کوره و مواد پلیمری (۲۵) به‌صورت خام و یا اصلاح شده جهت حذف مواد آلی از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. روش جذب و تبادل یون به وسیله مواد ارزان قیمت به عنوان یک فرایند موثر و اقتصادی در حذف ترکیبات آلی شناخته شده است (۲۶). با این وجود محققین هنوز به دنبال موادی جدید با ظرفیت حذف بالاتر و مشکلات دفع کمتر جهت حذف مواد آلاینده هستند. نانوذرات و نانو لوله‌های کربنی از اعضای جدید خانواده بزرگ مواد کربنی هستند که به‌عنوان ماده‌ای که هم

نمونه و هزینه و ارائه مدلی آماری برای توصیف فرایند بسیار مورد توجه قرار گرفته است (۳۵). هدف از این مطالعه تولید کربن فعال پودری مغناطیسی شده با نانوذرات اکسید آهن و استفاده از این نانو ذرات در فرایند جذب سطحی جهت حذف کاتکول از فاضلاب سنتتیک است.

### مواد و روش‌ها

این مطالعه از نوع بنیادی - کاربردی است که در آن عملکرد کربن فعال پودری مغناطیسی شده با نانوذرات اکسید آهن به عنوان یک جاذب در حذف کاتکول در مقیاس پایلوت آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفت.

### - مواد و تجهیزات

در این مطالعه از کریستال کاتکول (خلوص ۹۹ درصد، CAS No.: 120-80-9) ساخت شرکت مرک، برای تهیه محلول استوک کاتکول استفاده شد. سایر مواد شیمیایی از شرکت مرک آلمان تهیه شد. به منظور تعیین غلظت‌های باقیمانده کاتکول از دستگاه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC)، مجهز به ستون HICHROM با مشخصات (۵ μm; ۴/۶ mm i.d.; ۲۰۰ mm) در طول موج ۲۷۵ nm و برای تعیین pH محلول‌ها از pH متر استفاده شد. برای جداسازی مغناطیسی جاذب از محلول نیز از یک آهنربا با شدت مغناطیسی T ۱/۳ استفاده شد.

### - سنتز کربن فعال مغناطیسی شده با نانو ذرات اکسید آهن و تعیین مشخصات آن

ابتدا ۱۰۰ mL اسید نیتریک ۲۰ درصد را به ۱۰ g کربن فعال پودری اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت ۳۰ min در دمای بالا و همزن با دور ۲۰۰ rpm همزده شد تا نمونه‌ها کاملاً هموزن شود. این کار سبب افزایش تخلخل و فعال شدن جاذب خواهد شد. سپس جاذب چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد تا حالت اسیدی آن به خنثی تبدیل شود. سپس رسوب حاصل داخل آون در دمای ۸۰ °C خشک گردید. در نهایت به منظور نشان دادن نانو ذرات اکسید آهن بر روی کربن فعال پودری، ۸ g FeCl<sub>3</sub> و ۲/۵ g FeCl<sub>2</sub> به کربن فعال پودری خشک شده

توان جذب و هم توانایی تبادل کاتیونی بالایی دارد، شناخته شده‌اند (۲۷). Yegane و همکاران در سال ۲۰۱۸ کربن فعال پودری را به عنوان جاذب برای جذب سفتریاکسون به کار بردند و بیان کردند سفتریاکسون به خوبی جذب کربن فعال می‌شود (۲۸). در مطالعه‌ای که Zazouli و همکاران روی حذف کاتکول با استفاده از آزولا فیلیکوئیدس انجام دادند، کاتکول را جزء ترکیبات سمی، خطرناک و مقاوم آلوده کننده آب و محیط زیست برشمردند میزان حذف کاتکول ۹۰-۶۰ درصد بود. راندمان حذف با کاهش غلظت کاتکول و افزایش میزان بیومس افزایش یافت و بالعکس. راندمان حذف در غلظت ۵ ppm و مقدار بیومس ۰/۹ g بیش از ۹۰ درصد بود (۲۹). در مطالعه‌ای که توسط Bijari و همکاران بر روی حذف رنگزای راکتیو بلک ۵ انجام دادند، نشان دادند که کربن فعال تهیه شده از چوب انگور از پتانسیل بالایی در حذف رنگزای راکتیو بلک ۵ از محلول آبی برخوردار است (۳۰).

در میان جاذب‌های مورد استفاده در حذف آلاینده‌ها، کربن فعال به دلیل سطح و حجم بالای منافذ و ظرفیت بالای جذب متداول‌تر است (۳۱، ۳۲). اما این جاذب به دلیل کوچکی اندازه، به سختی از محلول‌های آبی جدا می‌شود. تاکنون روش‌های مختلفی مانند سانتریفیوژ و استفاده از فیلتراسیون به منظور جداسازی این جاذب مورد استفاده قرار گرفته‌اند که این روش‌ها نیاز به صرف هزینه و نیروی بالایی دارند. در سال‌های اخیر استفاده از مغناطیسی کردن این گونه جاذب‌ها توانسته بر این مشکل غلبه کند و به نظر می‌رسد در نمونه‌های محیطی امیدوارکننده است. در این روش پس از القای خاصیت مغناطیسی به جاذب مورد مطالعه، از یک میدان مغناطیسی به منظور جداسازی آن استفاده می‌شود. از مزایای این روش می‌توان به سهولت، سرعت مناسب جداسازی و بازیابی جذب اشاره کرد (۳۳، ۳۴).

جهت ارزیابی اثر متغیرهای مستقل بر عملکرد پاسخ (راندمان حذف کاتکول) و نیز تعیین بهترین مقدار پاسخ از روش سطح پاسخ (RSM) بر مبنای Box-Behnken استفاده گردید. روش سطح پاسخ به دلیل بهینه نمودن پاسخ با کمترین تعداد

جذب شده در زمان تعادل بر حسب  $K_L$ , mg/g ثابت لانگمویر است. پارامترهای  $q_{max}$  و  $k_L$  به ترتیب عرض از مبدا و شیب نمودار خطی در مقابل  $C_e$  هستند (۳۷). ایزوترم فروندلیچ برخلاف مدل لانگمویر، بر مبنای جذب چند لایه‌ای و ناهمگن ماده جذب شونده روی جاذب بوده و رابطه خطی آن به صورت زیر است (معادله ۲):

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} + \ln C_e \quad (2)$$

$C_e$  غلظت تعادلی کاتکول بر حسب  $mg/L$ ،  $q_e$  مقدار کاتکول جذب شده در زمان تعادل بر حسب  $mg/g$ ،  $K_f$  و  $n$  نیز ثابت‌های فروندلیچ هستند (۲۸). مقادیر پارامترهای  $n$  و  $K_f$  به ترتیب از طریق شیب و عرض از مبدا نمودار خطی  $\ln q_e$  در مقابل  $\ln C_e$  تعیین می‌شوند.

در این مطالعه از معادلات سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم برای آنالیز داده‌های آزمایش استفاده شدند که به ترتیب معادلات آن به صورت زیر است (۳۸، ۳۹). معادله خطی شبه درجه اول به صورت معادله ۳ بیان می‌شود:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (3)$$

در این معادله  $q_t$  (mg/g) ظرفیت جذب در هر زمان،  $k_1$  ثابت سرعت واکنش درجه اول ( $g \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) و  $q_e$  ظرفیت جذب در حالت تعادل هستند که از رسم تغییرات  $\ln(q_e - q_t)$  در مقابل  $t$  حاصل می‌شوند. معادله خطی شبه درجه دوم به صورت معادله ۴ بیان می‌شود:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

در این معادله  $q_t$  (mg/g) ظرفیت جذب در هر زمان،  $k_2$  ثابت سرعت شبه درجه دوم ( $g \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) و  $q_e$  ظرفیت جذب در حالت تعادل هستند که عرض از مبدا نمودار خطی در مقابل  $t$  است. جهت بررسی ترمودینامیک فرایند جذب از

اضافه گردید و مخلوط حاصل روی هیتر قرار داده شد و  $mL$  و  $50$  آمونیاک  $25$  درصد را به آرامی به آنها اضافه گردید. لازم به ذکر است تمام مراحل در حضور گاز ازت انجام گردید. در این مطالعه مرفولوژی سطح جاذب، شکل و اندازه نانوذرات مغناطیسی به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. از عکس میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، توزیع ترکیبات و عناصر و تعیین الگوی آن با استفاده از عکس پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده گردید. ویژگی‌های مغناطیسی جاذب سنتز شده با استفاده از دستگاه مغناطیس سنج لرزشی (VSM) آنالیز شد.

### - روش اجرای مطالعه

در ابتدا محلول مادر با غلظت  $1000 \text{ mg/L}$  کاتکول با استفاده از آب دوبار تقطیر تهیه و سپس با رقیق سازی آن، محلول‌های با غلظت ساخته شد. کلیه آزمایشات در محیط در داخل ارلن‌های  $150 \text{ mL}$  حاوی غلظت‌های مختلفی از کاتکول ( $20$  تا  $300 \text{ mg/L}$ ) به همراه مقادیر معینی از جاذب در  $\text{pH}$ ، دما و زمان‌های مختلف انجام گردید.  $\text{pH}$  محلول‌ها توسط اسید سولفوریک و سود رقیق تنظیم گردید. سپس محلول‌ها بر روی همزن با دور  $200 \text{ rpm}$  قرار گرفته و پس از زمان مشخصی، جاذب بوسیله آهنربای خارجی از محلول جدا و غلظت‌های باقیمانده آلاینده با استفاده از دستگاه HPLC در طول موج  $275 \text{ nm}$  سنجش شد.

### - ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک جذب کاتکول

در این پژوهش از مدل‌های ایزوترم جذب لانگمویر و فروندلیچ برای مدل‌سازی ریاضی فرایند جذب کاتکول 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، که رابطه خطی آن به صورت زیر است (معادله ۱) (۳۶).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad (1)$$

$C_e$  غلظت تعادلی کاتکول بر حسب  $mg/L$ ،  $q_e$  مقدار کاتکول

معادله ۵ استفاده گردید:

بر همدیگر، Box-Behnken است. در جدول ۱ متغیرهای مستقل و محدوده و سطوح مقادیر تجربی آنها آورده شده است. در این مطالعه مجموع آزمایشات در روش طراحی Box-Behnken برابر با ۴۶ آزمایش است. داده‌های به دست آمده در این طرح توسط نرم افزار Design Expert 10.0.0 مدلسازی شده و شکل‌های سه بعدی (منحنی‌های سطح پاسخ) جهت بررسی رابطه میان پاسخ‌ها و متغیرهای مستقل رسم گردید. با استفاده از معادلات ۷ و ۸، بازده جذب و ظرفیت حذف کاتکول بدست می‌آید (۴۰):

$$E = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (7)$$

$$q = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{M} \quad (8)$$

$C_0$  برابر با غلظت اولیه و  $C_e$  برابر با غلظت تعادلی کاتکول بعد از جذب سطحی،  $E$  راندمان حذف کاتکول،  $M$  جرم جاذب در محلول (mg/L) و  $V$  حجم محلول است.

#### یافته‌ها

- ویژگی‌های جاذب کربن فعال پودری مغناطیسی شده -  
شکل ۱ الف آنالیز VSM برای جاذب سنتز شده در دمای اتاق (۲۵°C) در محدوده میدان مغناطیسی  $\pm 15$  کیلو اورستد (KOE) و در محدوده مغناطیس اشباع  $\pm 10$  emu/g را نمایش

$$\Delta G = -RT(\ln Kc) \quad (5)$$

در معادله فوق  $\Delta G^0$  بیان کننده انرژی آزاد گیبس بر حسب R، kJ/mol ثابت جهانی گازها (8.314J/mol.K) و T نشان دهنده دمای مطلق بر حسب کلون است. برای محاسبه پارامترهای آنتالپی استاندارد ( $\Delta H^0$ )، آنتروپی استاندارد ( $\Delta S^0$ ) در فرایند جذب از معادله ۶ استفاده می‌گردد.

$$\ln k_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (6)$$

$k_c$  (L/g) نسبت مقدار ماده جذب شده روی جاذب (mg/g) به مقدار باقیمانده آن در محلول (mg/L) هستند. جهت تعیین پارامترهای ترمودینامیکی فرایند، مقادیر  $\ln k_c$  در مقابل  $1/T$  رسم می‌گردد. شیب خط حاصل شده نشان دهنده مقدار  $\Delta H^0$  بر حسب kJ/mol و عرض از مبدا نشان دهنده پارامتر  $\Delta S^0$  بر حسب kJ/mol است.

- بهینه سازی فرایند جذب با روش سطح پاسخ (RSM) -  
به منظور بررسی اثرات پنج متغیر pH، غلظت آلاینده، دوز جاذب، دما و زمان، آزمایشات براساس روش سطح پاسخ بر مبنای طراحی Box-Behnken طراحی و انجام شد. بهترین روش از میان روش‌های RSM با توجه به تعداد متغیرهای آزمایش، تعداد آزمایشات و تاثیر برهم کنش همه پارامترها

جدول ۱- متغیرهای مستقل و محدوده و سطوح مقادیر تجربی آنها

متغیر	نماد	-۱	۰	+۱
pH محلول	A	۳	۷	۱۱
زمان تماس (min)	B	۵	۴۷/۵	۹۰
غلظت کاتکول (mg/L)	C	۲۰	۱۶۰	۳۰۰
دوز جاذب (g/L)	D	۰/۳	۰/۹	۱/۵
دما (°C)	E	۲۵	۳۵	۴۵

(۹)

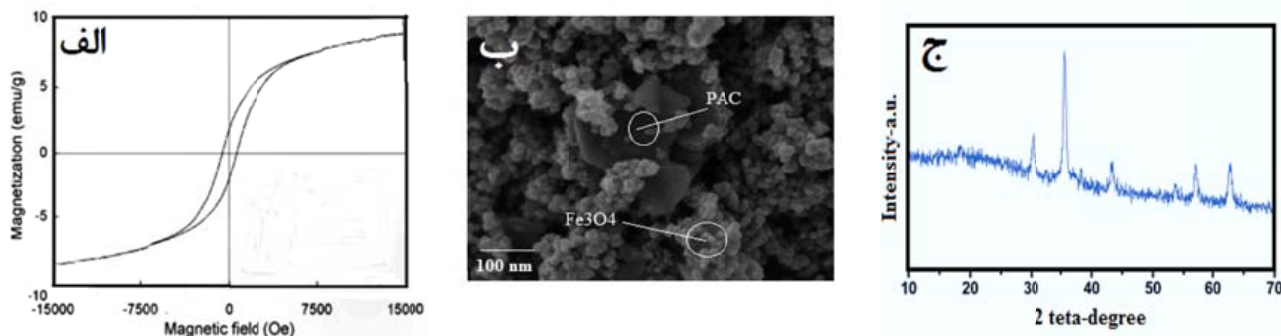
$$\begin{aligned} \text{catechol removal} = & +58.27 - 6.40 * A + 6.94 * \\ & B - 6.72 * C + 4.44 * D - 4.51 * E + 0.075 * A * B - 0.88 * A * \\ & C - 0.70 * A * D - 0.022 * A * E + 0.38 * B * C - 0.15 * B * D \\ & - 0.35 * B * E + 0.53 * C * D + 0.20 * C * E - 0.12 * D * E - 0.45 \\ & * A^2 + 2.86 * B^2 + 2.38 * C^2 + 0.48 * D^2 + 1.76 * E^2 \end{aligned}$$

همانگونه که در معادله ۱ مشخص است تعدادی از فاکتورها دارای علامت مثبت و تعدادی دارای علامت منفی هستند. علامت منفی در معادله حاصل به معنی افزایش راندمان با کاهش آن پارامتر بوده و علامت مثبت در معادله بیانگر رابطه مستقیم بین راندمان و پارامتر مورد مطالعه است. پارامترهای آماری ذکر شده در جدول ۲ بیانگر این است که مدل رگرسیونی با  $F=14386/75$  و  $p=0/0001$  از نظر آماری معنی دار است و مدل جهت طراحی فضایی مناسب است. همچنین لازم به ذکر است تاثیر تمامی پارامترهای مورد مطالعه با در نظر گرفتن سطح معنی داری کمتر از (۰/۰۵) بر روی راندمان حذف کاتکول معنی دار شده است. با توجه به جدول ۲، ضریب همبستگی چند متغیره یا  $R^2$  برابر ۹۵/۳۷ درصد،  $R^2$  adjusted برابر ۹۹/۹۸ درصد و Predicted R-Squared برابر ۹۹/۹۷ درصد به دست آمد. مقدار ۹۹/۹۷ درصد برای  $Pred R^2$  به طور معقول و منطقی با  $Adjusted R^2$  انطباق دارد. شاخص دقت کافی (Adequate precision) که اندازه گیری کننده نسبت Signal به Noise در مدل است، برای مدل به میزان ۴۴۸/۹۵۷ به دست آمد؛ نسبت بزرگتر از ۴ مطلوب و قابل قبول است.

می دهد. نتایج آنالیز فوق نشان داد که بیشترین مقدار مغناطیس اشباع برای جاذب سنتز شده برابر  $73/8 \text{ emu/g}$  است، بنابراین می توان گفت که جاذب سنتز شده از خاصیت مغناطیسی بسیار خوبی به منظور جداسازی توسط آهنربا برخوردار است. در شکل ۱ ب تصاویر مربوط به آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای کربن فعال پودری مغناطیسی شده با آهن نشان داده شده است. در این شکل خلل و فرج های موجود در سطح کربن فعال پودری مغناطیسی را با اندازه های مختلف نشان می دهد. در شکل ۱ ج پراش اشعه ایکس برای جاذب کربن فعال پودری مغناطیسی شده در محدوده زاویه  $2\theta = 10 - 80^\circ$  ارائه شده است. در الگوی پراش اشعه ایکس پیک های ایجاد شده در زاویه  $35^\circ$  حضور ذرات اکسید آهن را در ساختار کربن فعال پودری نشان می دهند و لذا نتایج این آنالیز نشان می دهد که به طور موفقیت آمیزی ذرات آهن سنتز و بر روی کربن فعال پودری نشانده شده اند.

#### - تجزیه و تحلیل آماری

در مجموع ۴۶ آزمایش براساس طراحی BBD (Box-) Behnken Design انجام گرفت. آنالیز ANOVA به منظور بررسی اثر انفرادی و متقابل هر متغیر بر فرایند حذف کاتکول به کار رفت و درجه اهمیت اثر هر متغیر از طریق این آزمون به دست آمد. با بکارگیری روش آماری سطح پاسخ، معادله ۹ که نشان دهنده ارتباط تجربی متغیرهای آزمایش و درصد راندمان به صورت کدگذاری شده است به دست آمد:



شکل ۱- آنالیز VSM (الف)، تصویر SEM برای جاذب سنتز شده (ب) و الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) (ج)

جدول ۲- آنالیز واریانس برای مدل درجه دو حذف کاتکول مورد مطالعه

منبع	مجموع مربعات درون گروهی	درجه آزادی	نمره میانگین	F	P
مدل	۲۹۲۹/۰۰	۲۰	۱۴۶/۴۵*	۱۴۳۸۶/۷۵	<۰/۰۰۰۱
A-pH	۶۵۶/۱۳	۱	۶۵۶/۱۳*	۶۴۴۵۵/۸۴	<۰/۰۰۰۱
B-Time	۷۷۰/۰۶	۱	۷۷۰/۰۶*	۷۵۶۴۸/۳۶	<۰/۰۰۰۱
C-C	۷۲۲/۸۰	۱	۷۲۲/۸۰*	۷۱۰۰۵/۷۷	<۰/۰۰۰۱
D-Dose	۳۱۵/۱۵	۱	۳۱۵/۱۵*	۳۰۹۵۹/۴۰	<۰/۰۰۰۱
E-T	۳۲۵/۸۹	۱	۳۲۵/۸۹*	۳۲۰۱۴/۶۱	<۰/۰۰۰۱
AB	۰/۰۲۳	۱	۰/۰۲۳	۲/۲۱	۰/۱۴۶۹
AC	۳/۱۰	۱	۳/۱۰*	۳۰۴/۳۰	<۰/۰۰۰۱
AD	۱/۹۷	۱	۱/۹۷*	۱۹۳/۹۲	<۰/۰۰۰۱
AE	۲/۰۲۵E-۰۰۳	۱	۲/۰۲۵E-۰۰۳*	۰/۲۰	<۰/۰۰۰۱
BC	۰/۵۶	۱	۰/۵۶*	۵۵/۲۶	<۰/۰۰۰۱
BD	۰/۰۹۰	۱	۰/۰۹۰*	۸/۸۴	۰/۰۰۶۴
BE	۰/۴۹	۱	۰/۴۹*	۴۸/۱۴	<۰/۰۰۰۱
CD	۱/۱۰	۱	۱/۱۰*	۱۰۸/۳۱	<۰/۰۰۰۱
CE	۰/۱۶	۱	۰/۱۶*	۱۵/۷۲	۰/۰۰۰۵
DE	۰/۰۶۳	۱	۰/۰۶۳*	۶/۱۴	۰/۰۲۰۳
A <sub>2</sub>	۱/۸۰	۱	۱/۸۰*	۱۷۶/۵۲	<۰/۰۰۰۱
B <sup>2</sup>	۷۱/۵۳	۱	۷۱/۵۳*	۷۰۲۹/۹۹	<۰/۰۰۰۱
C <sup>2</sup>	۴۹/۳۵	۱	۴۹/۳۵*	۴۷۴۸/۸۱	<۰/۰۰۰۱
D <sup>2</sup>	۲/۰۱	۱	۲/۰۱*	۱۹۷/۸۷	<۰/۰۰۰۱
E <sup>2</sup>	۲۷/۱۵	۱	۲۷/۱۵*	۲۶۶۷/۰۲	<۰/۰۰۰۱
باقیمانده	۰/۲۵	۲۵	۰/۰۱۰		
کمبود (نبود) تناسب	۰/۱۵	۲۰	۷/۵۱۴E-۰۰۳	۰/۳۶	۰/۹۵۳۵
خطای خالص	۰/۱۰	۵	۰/۰۲۱		
COR TOTAL	۲۹۲۹/۲۵	۴۵			

R<sup>2</sup>=0.9537, adjusted-R<sup>2</sup>=0.9998, R<sup>2</sup>- Predicted=0.9997, Adeq precision=448.957

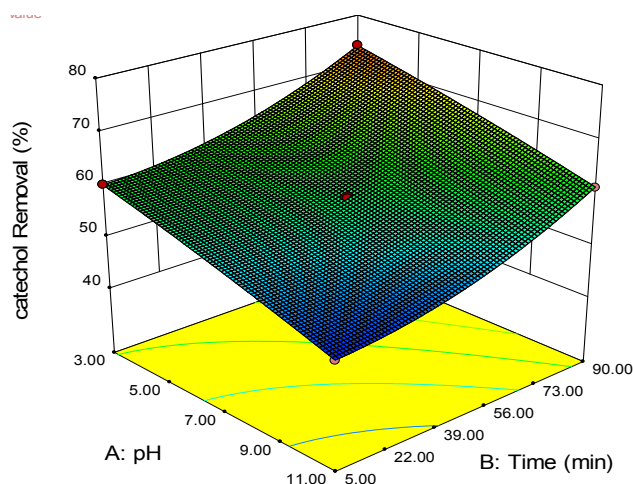
\* معنی دار در سطح p<۰/۰۵

### - تاثیر pH بر میزان حذف کاتکول

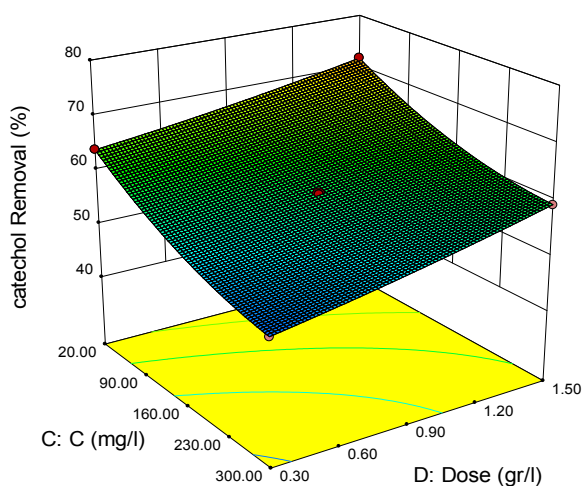
تاثیر pH های مختلف (۱۱-۳) بر ظرفیت و کارایی حذف کاتکول توسط کربن فعال پودری با نانو ذرات اکسید آهن، در بازه زمانی ۵ تا ۹۰ min در شکل ۲ نشان داده شده است. این نمودار نشان می‌دهد که با افزایش pH از ۳ به ۱۱، کارایی حذف کاهش می‌یابد. بیشترین راندمان حذف کاتکول توسط جاذب کربن فعال پودری با نانو ذرات اکسید آهن در pH معادل ۳ بوده است.

### - تاثیر غلظت‌های اولیه کاتکول بر میزان حذف

به‌منظور بررسی تاثیر غلظت‌های مختلف کاتکول بر روی درصد جذب این آلاینده، محدود ۲۰-۳۰۰ mg/L، مطالعه شد. تاثیر این عامل روی بازدهی حذف و ظرفیت جذب در شکل ۳ نمایش داده شده است. نتایج به دست آمده نشان داد که وقتی غلظت اولیه کاتکول از ۲۰ mg/L به ۳۰۰ mg/L افزایش می‌یابد، بازدهی حذف کاهش می‌یابد.



شکل ۲- بازده حذف کاتکول در pH ها و زمان‌های مختلف



شکل ۳- تاثیر غلظت اولیه کاتکول و دوز کاتالیست بر کارایی حذف

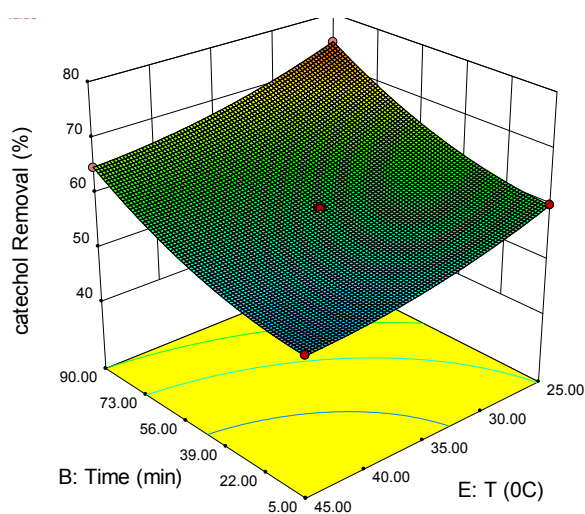
مطالعه توسط جاذب سنتز شده بررسی شد. تنظیم دما به وسیله شیکر انکوباتور انجام گرفت. این مرحله در دماهای مختلف (۲۵، ۳۵ و ۴۵ °C) بررسی شد. در شکل ۴ تاثیر دما بر روی حذف کاتکول توسط جاذب مورد مطالعه نشان داده شده است. براساس این نمودار مشاهده می‌شود که بیشترین میزان حذف کاتکول در دمای ۲۵ °C و کمترین مقدار حذف آن در دمای ۴۵ °C حاصل شده است.

#### - تاثیر دوز جاذب بر میزان جذب

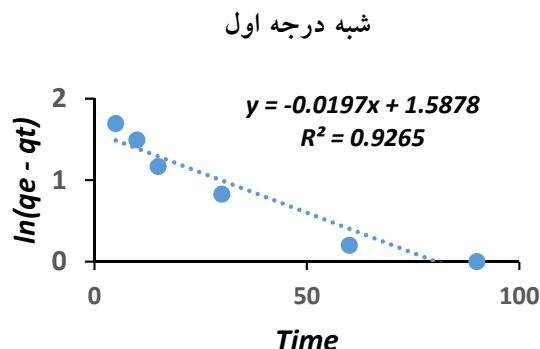
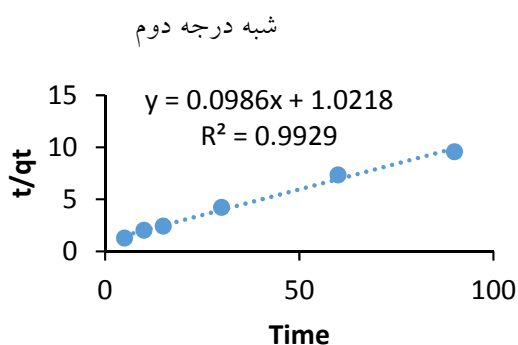
اثر مصرف ماده جاذب (۰/۳-۱/۵ g/L) بر روی حذف کاتکول مورد بررسی قرار گرفت. همان‌گونه که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، افزایش در دوز ماده جاذب درصد حذف کاتکول را افزایش داد و بیشترین راندمان حذف کاتکول در مقدار ۱/۵ g/L ماده جاذب بدست آمد.

#### - تاثیر دما در جذب کاتکول

در این مرحله از مطالعه تاثیر دما در جذب نمونه‌های مورد



شکل ۴- تاثیر دما بر کارایی حذف کاتکول



نمودار ۱- مدل‌های سینتیکی برای جذب کاتکول روی کربن فعال پودری با نانو ذرات اکسید آهن

شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌گردد، ضریب رگرسیون در مدل سینتیکی شبه درجه دوم بیشتر از مدل شبه درجه اول و برابر با ۰/۹۹۲۹ است.

#### - ایزوترم جذب کاتکول توسط کربن فعال پودری با نانو ذرات اکسید آهن

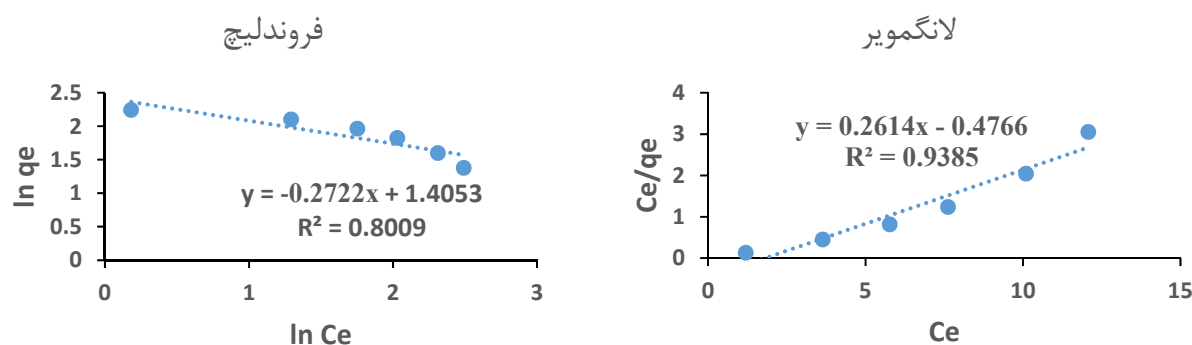
مقادیر پارامترهای ایزوترم‌های تعادلی مربوط به فرایند جذب کاتکول روی جاذب سنتز شده در نمودار ۲ ارائه شده است. نتایج به‌دست آمده نشان داد که ضریب همبستگی برای مدل لانگمویر بیشتر از مدل فروندلیچ است، به‌طوری‌که ضریب همبستگی در مدل لانگمویر  $R^2 = 0.9385$  بوده، در حالی‌که مقادیر این ضریب برای مدل ایزوترم فروندلیچ  $R^2 = 0.8009$  است.

#### - تاثیر زمان تماس بر میزان جذب کاتکول

مطالعه زمان تماس برای به‌دست آوردن زمان بهینه با بالاترین مقدار کاتکول حذف شده انجام شد. جذب کاتکول بر جاذب به مدت ۹۰ min مورد بررسی قرار گرفت. کاتکول به سرعت بروی جاذب، جذب شده و در ۹۰ min به بالاترین حد خود رسید (شکل ۴).

#### - سینتیک حذف کاتکول توسط کربن فعال پودری با نانو ذرات اکسید آهن

مقادیر به‌دست آمده و محاسبه شده برای معادلات سینتیکی شبه درجه اول و دوم مربوط به فرایند جذب کاتکول روی کربن فعال پودری با نانو ذرات اکسید آهن در نمودار ۱ ارائه



نمودار ۲- مدل های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ برای جذب کاتکول روی کربن فعال پودری با نانوذرات اکسید آهن

جدول ۲- مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی جذب کاتکول در شرایط بهینه

$\Delta S^0$ (kJ/mol.K)	$\Delta H^0$ (kJ/mol)	$\Delta G^0$ (kJ/mol)	lnkc	دما (°K)
		-۵/۰۴۰	۲/۱۶	۲۹۳
-۰/۰۰۶۲	-۵۳/۴۶	-۵/۱۰۵	۲/۰۶	۳۰۸
		-۵/۱۵	۲/۰۱	۳۲۳

است (۴۱)، بررسی‌ها نشان می‌دهد که حذف کاتکول توسط جاذب‌های سنتز شده، در pH برابر با ۳ بیشترین راندمان را داشته و در pH های قلیایی راندمان کاهش می‌یابد. بنابراین pH بهینه در این حالت برابر ۳ است. در pH های اسیدی به دلیل افزایش تولید پروتون‌های قابل دسترس که توانایی اضافه شدن به سطح جاذب را دارند، سطح کربن فعال پودری دارای بار مثبت خواهد شد. بنابراین از طریق ایجاد نیروی جاذبه الکترواستاتیکی بین جاذب و جذب شونده (کاتکول) بازدهی جذب افزایش می‌یابد. اما در pH های قلیایی به علت وجود بار منفی و یون‌های اضافی  $OH^-$  سطح جاذب دارای بار منفی شده و متعاقب آن نیروی دافعه‌ای بین جاذب و مولکول‌های کاتکول که خود دارای بار منفی هستند، ایجاد می‌شود و نهایتاً راندمان حذف کاهش خواهد یافت (۴۲، ۴۳). در مطالعه‌ای که Suresh و همکاران بر روی جذب کاتکول و رسوکینول با استفاده از کربن فعال گرانوله انجام دادند، بیان کردند که

#### - ترمودینامیک جذب کاتکول با استفاده از کربن فعال پودری با نانوذرات اکسید آهن

مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی جذب کاتکول روی کربن فعال پودری با نانوذرات اکسید آهن در جدول ۲ ارائه شده است. در جدول زیر مشاهده می‌شود که مقادیر  $\Delta S^0$  و  $\Delta G^0$  هر دو منفی بوده است. همچنین در این آنالیز مقادیر برای  $\Delta H^0$  منفی حاصل شد. براساس اطلاعات به دست آمده جذب کاتکول توسط کربن فعال پودری با نانوذرات اکسید آهن خود به خودی و اگزوترمیک بوده و با افزایش دما راندمان آن کاهش می‌یابد.

#### بحث

#### - بررسی تاثیر pH اولیه محلول بر روی راندمان جذب کاتکول

pH یکی از مهمترین پارامترهای کنترل کننده فرایند حذف

طراحی و راهبری یک فرایند محسوب می‌شود (۴۶). در مطالعه حاضر جذب کاتکول در بازه زمانی بین ۰ تا ۹۰ min مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان تماس راندمان حذف به میزان قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. در این مطالعه بیشترین راندمان حذف در زمان ۹۰ min مشاهده گردید. علت افزایش میزان جذب با افزایش زمان وجود سایت‌های خالی در دسترس برای جذب است که افزایش زمان سبب می‌شود که سایت‌های خالی بیشتری توسط ماده کاتکول اشغال شود ولی با گذشت زمان بیشتر تمام سایت‌های خالی باقیمانده پر شده و اشغال این سایت‌ها بدلیل نیروی دافعه بین مولکول‌های ماده حل شونده بین فاز جامد و محلول مشکل می‌شود (۴۷). همچنین در مطالعه سنتز و ارزیابی کارایی نانوکامپوزیت مغناطیسی PAC-Fe/Ag در حذف فنل از محیط‌های آبی بیشترین بازدهی جذب در زمان برابر با ۹۰ min حاصل شد (۴۸). مطالعه‌ای که Sari و همکاران در حذف آنتیموان توسط جذب در پودر اصلاح شده کیتوزان در زمان تماس ۵ تا ۱۵۰ min انجام دادند به این نتیجه رسیدند که با افزایش زمان تماس تا ۹۰ min راندمان حذف افزایش می‌یابد و بعد از آن ۹۰ min میزان حذف تقریباً ثابت می‌ماند. زمان ۹۰ min را زمان تعادل در نظر گرفتند (۳۰).

**- بررسی تاثیر غلظت اولیه کاتکول بر روی راندمان جذب**  
 غلظت اولیه آلاینده از دیگر پارامترهای مهم تاثیرگذار در فرایند جذب است. بررسی تغییرات غلظت اولیه کاتکول مشخص نمود که با افزایش غلظت آلاینده، میزان جذب آن نیز کاهش خواهد یافت. علت این پدیده را می‌توان سطح بالای جذب نسبت به غلظت آلاینده و دسترسی آسان آلاینده به سایت‌های فعال موجود بر روی جذب کربن فعال پودری مغناطیسی شده با نانوذرات اکسید آهن بیان کرد (۴۹). کاهش راندمان حذف با افزایش غلظت کاتکول می‌تواند به علت ثابت بودن تعداد جایگاه‌های فعال بر روی سطح جذب در برابر افزایش غلظت و تعداد مولکول‌های کاتکول باشد. به طوری که با افزایش غلظت کاتکول، سطح قابل دسترس جذب کاهش یافته و در نتیجه راندمان حذف نیز کاهش می‌یابد (۵۰، ۵۱). در مطالعه‌ای که

pH طبیعی کاتکول برابر با ۵/۸ است و با افزایش pH از ۲ تا pH طبیعی راندمان حذف کاتکول افزایش می‌یابد و سپس با افزایش pH تا ۱۱/۵ کاهش بسیار شدیدی در راندمان کارایی جذب کاتکول مشاهده شد. بیشترین راندمان حذف در pH برابر با ۵/۸، ۹۷ درصد به دست آمد (۲۲). Yegane و همکاران در مطالعه حذف آنتی بیوتیک سفتریاکسون از محیط‌های آبی با استفاده از کربن فعال مغناطیسی شده با نانوذرات آهن pH برابر با ۳ به عنوان شرایط بهینه مشاهده گردید و با افزایش pH راندمان حذف کاهش می‌یافت (۲۸).

**- بررسی تاثیر دوز جاذب بر روی راندمان جذب کاتکول**  
 نتایج بررسی تاثیر تغییرات مقدار دوز جاذب در جذب کاتکول نشان داد که بیشترین میزان حذف کاتکول در دوز جاذب ۱/۵ g/L است. افزایش مقدار جذب با افزایش میزان جاذب مربوط به میزان مکان‌های جذب بیشتر و مساحت سطح بیشتر در مقادیر بالاتر جاذب است. در دوز کم جاذب، سطح جاذب به سرعت با یون‌ها و مولکول‌های کاتکول اشباع شده و میزان کاتکول باقیمانده در محلول افزایش می‌یابد (۴۴). با افزایش میزان جاذب، کاتکول باقیمانده در محلول کاهش یافته و در واقع میزان آلاینده جذب شده در واحد جرم جاذب کاهش می‌یابد. علت این پدیده را می‌توان به غیر اشباع ماندن برخی از نقاط فعال موجود در سطح جاذب و عدم استفاده کامل از ظرفیت جذب نسبت داد (۴۵). در مطالعه‌ای با عنوان "مطالعه مکانیسم جذب کاتکول و رسو کینول از طریق کربن فعال گرانوله، مشخصات، pH و مطالعه سینتیک" که توسط Suresh و همکاران انجام شد بیان کردند که کارایی حذف کاتکول در غلظت ۴/۵۴ mmol/L و زمان تماس ۲۴ h در دوز ۱ g/L کربن فعال از ۲۲ درصد به ۷۴ درصد افزایش یافت و با افزایش دوز جاذب به بیش از ۱۰ g/L کارایی حذف کاتکول به ۹۸ درصد رسید (۲۲).

**- بررسی تاثیر زمان واکنش بر روی راندمان جذب کاتکول**  
 زمان واکنش به عنوان زمان مورد نیاز برای رسیدن به اهداف مورد نظر در یک فرایند تصفیه، یکی از متغیرهای مهم به منظور

جذب با افزایش دما می‌تواند به دلیل افزایش پتانسیل شیمیایی مولکول‌های آلی برای نفوذ به سطح GAC باشد، در نتیجه اتصال بین کاتکول و رسوکینول و گروه‌های عملکردی موجود در سایت‌های جذب GAC افزایش می‌یابد. (۲۱).

### - بررسی ایزوترم، ترمودینامیک و سینتیک جذب کاتکول

در مطالعات مربوط به جذب آلاینده‌ها بر روی جاذب‌های مختلف، تعیین ایزوترم و سینتیک جذب از مهمترین مشخصه‌هایی هستند که باید مورد توجه قرار گیرد. در واقع پارامترهای ایزوترمی و سینتیکی اطلاعات مهمی جهت طراحی و مدلسازی فرایند جذب فراهم می‌کند. ایزوترم‌های جذب اغلب برای توضیح جذب مواد روی جاذب بکار می‌رود. براساس مدل‌های ایزوترمی، داده‌های به‌دست آمده از این مطالعه از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند که این مدل بیان می‌کند که توزیع جایگاه‌های فعال روی سطح جاذب یکنواخت و یک لایه‌ای بوده و جذب یون‌های کاتکول به شکل همگن رخ داده است (۵۴). مطالعات سینتیک جذب، میزان جذب در زمان‌های مختلف را مورد بررسی قرار می‌دهد. همچنین داده‌های تجربی حاصل از آزمایشات همبستگی و همخوانی بیشتری با مدل سینتیکی شبه درجه دوم داشته است. ضریب همبستگی مربوط به سینتیک جذب شبه درجه دوم ( $R^2=0/9929$ ) بیشتر از مقدار به‌دست آمده برای مدل شبه درجه اول ( $R^2=0/9265$ ) بوده است. سایر محققان داده‌های 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 (۵۵، ۵۶). همچنین در مطالعه بررسی مکانیسم جذب کاتکول و رسوکینول با استفاده از کربن فعال گرانوله به این نتیجه رسیدند که داده‌های مطالعه از مدل سینتیکی شبه درجه دوم پیروی می‌کند که در این مطالعه مقادیر حداکثر ظرفیت جذب کربن فعال گرانوله ( $q_m$ ) با جاذب‌های دیگر مقایسه شده است که نتایج نشان می‌دهد که GAC دارای ظرفیتی مناسب برای جذب کاتکول و رسوکینول از محلول‌های آبی است. با توجه به داده‌های ترمودینامیکی، مقادیر  $\Delta G^0$

Zazouli و همکاران بر روی جذب کاتکول با استفاده از آزولا فیلوکوئیدس انجام دادند غلظت‌های ppm ۵، ۱۰، ۲۵ و ۵۰ کاتکول جهت انجام مطالعه انتخاب شد که در این مطالعه کارایی حذف با افزایش غلظت کاتکول کاهش پیدا کرد. کارایی حذف کاتکول در غلظت ppm ۵ و مقدار جاذب g ۱/۲ برابر با ۸۵ درصد بود که با نتایج این مطالعه همخوانی داشت (۲۹). در مطالعه‌ای که Kakavandi و همکاران انجام دادند به این نتیجه رسیدند که، افزایش غلظت اولیه آلاینده تاثیر منفی بر روی جذب دارد یعنی با افزایش غلظت اولیه آلاینده راندمان حذف کاهش می‌یابد (۵۲).

### - بررسی تاثیر دما بر روی راندمان جذب کاتکول

نتایج به‌دست آمده نشان داد که با افزایش دما از ۲۵ به  $45^\circ C$ ، بازدهی جذب کاتکول و ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. کاهش راندمان حذف با افزایش دما نشان می‌دهد جذب کاتکول بر روی کربن فعال پودری مغناطیسی شده با نانوذرات اکسید آهن یک فرایند گرمازا بوده است. همچنین این کاهش در راندمان ممکن است در نتیجه افزایش در حرکت و جنبش یون‌های آلاینده و سطوح فعال سطحی باشد. این بدین معنی است که با افزایش دما احتمال شکسته شدن برخی باندهای فعال و موثر که در سطح یا درون جاذب هستند بالا می‌رود. بنابراین این موضوع می‌تواند گواه بر این باشد که فرایند جذب با کربن فعال پودری مغناطیسی شده با نانوذرات اکسید آهن اگزوترمیک است (۵۳). در مطالعه‌ای که Kakavandi و همکاران بر روی جذب فنل با استفاده از PAC-Fe/Ag انجام دادند به این نتیجه رسیدند که افزایش دما سبب کاهش راندمان حذف به میزان ۱۴/۴ درصد شده است (۴۸). ولی بسیاری از محققان دلایل متفاوتی برای گرماگیر بودن فرایند جذب ترکیبات فنولی بر روی کربن فعال دارند. در مطالعه ایزوترم، ترمودینامیک، واجذب و دفع کاتکول و رسوکینول با کربن فعال گرانوله تاثیر دمای ۱۵، ۳۰ و  $45^\circ C$  را مورد بررسی قرار دادند و بیان کردند که با افزایش دما کارایی جذب افزایش می‌یابد. در این مطالعه ظرفیت تعادل جذب کاتکول و رسوکینول با افزایش درجه حرارت از ۱۵ به  $45^\circ C$ ، افزایش می‌یابد. افزایش ظرفیت

است. این فرایند به طور مؤثر، غلظت‌های بالای کاتکول را حذف کرده و قادر است کاتکول را به حد استانداردهای تخلیه در محیط زیست کاهش دهد و با توجه به زمان اندک واکنش، از لحاظ اقتصادی نیز مقرون به صرفه است. لازم به ذکر است که به طور حتم پارامترهای دیگری نیز وجود دارند که بر این مطالعه تاثیرگذار هستند که بنابر دلایلی خاص امکان مطالعه آنها مقدور نشد، لذا در صورتی که ستون جذب طراحی و پساب یک صنعت خاص به طور پیوسته مورد تصفیه و اثر پارامترهایی مانند مداخله گرها مورد بررسی قرار گیرد، در این صورت کارایی جذب به خوبی مشخص می‌گردد.

### ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند.

### تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی با عنوان "حذف کاتکول از محیط‌های آبی با استفاده از جذب بر روی کربن فعال پودری مغناطیسی شده با نانوذرات اکسید آهن به روش سطح پاسخ: مطالعه تعادلی و سینتیکی" مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی ایران در سال ۹۵ با کد ۲۷۵۲۰ است که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی ایران اجرا شده است. از این دانشگاه به دلیل فراهم نمودن تسهیلات لازم جهت انجام این پژوهش تشکر می‌گردد.

### References

- Schweigert N, Zehnder AJ, Eggen RI. Chemical properties of catechols and their molecular modes of toxic action in cells, from microorganisms to mammals. *Environmental Microbiology*. 2001;3(2):81-91.
- Dellinger B, Pryor WA, Cueto R, Squadrito GL, Hegde V, Deutsch WA. Role of free radicals in the toxicity of airborne fine particulate matter. *Chemical*

$\Delta S^\circ$  هر دو منفی بوده است. همچنین در این آنالیز مقادیر برای  $\Delta H^\circ$  منفی حاصل شد. براساس اطلاعات به دست آمده جذب کاتکول توسط کربن فعال پودری با نانو ذرات اکسید آهن خود به خودی و اگزوترمیک بوده و با افزایش دما راندمان آن کاهش می‌یابد (۲۱). در مطالعه‌ای که Huang و همکاران بر روی کاربرد جاذب پلیمری بسیار سازگار با آب برای حذف موثر کاتکول و رسو کینول از محلول آبی انجام دادند، نتایج نشان داد که فرایند جذب از معادله شبه درجه دوم پیروی می‌کند و ایزوترم‌های جذب بررسی گردید و مدل ایزوترم فروندلیچ انتخاب شد. پارامترهای ترمودینامیکی جذب نیز محاسبه شده و فرایند گرماده و مطلوب بود (۵۷).

### نتیجه‌گیری

در این مطالعه تاثیر پارامترهای بهره‌برداری بر راندمان جذب کاتکول مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از بررسی تاثیر pH نشان داد با افزایش pH در راندمان حذف کاتکول کاهش می‌یابد. pH بهینه برای فرایند جذب برابر با ۳ انتخاب شد. با افزایش زمان تماس راندمان حذف افزایش می‌یابد و در زمان ۹۰ min به تعادل رسیده است. با افزایش غلظت اولیه کاتکول راندمان حذف کاهش می‌یابد. دوز بهینه جاذب برای فرایند ۱/۵ g/L انتخاب شد. براساس یافته‌های این مطالعه مشخص شد که جذب کاتکول توسط کربن فعال پودری مغناطیسی شده با نانوذرات اکسید آهن از مدل ایزوترمی لانگمویر و مدل سینتیکی شبه درجه دوم پیروی می‌کند. در نهایت می‌توان نتیجه گرفت که فرایند جذب جهت حذف کاتکول کارآمد

*Research in Toxicology*. 2001;14(10):1371-77.

- Freeman H, Harris E. *Hazardous Waste Remediation: Innovative Treatment Technologies*. Boca Raton: CRC Press; 1995.
- Kermani M, Kakavandi B, Farzadkia M, Esrafil A, Jokandan SF, Shahsavani A. Catalytic ozonation of high concentrations of catechol over TiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic core-shell nanocatalyst: Optimization, tox-

- icity and degradation pathway studies. *Journal of Cleaner Production*. 2018;192:597-607.
5. Aghapour AA, Moussavi G, Yaghmaeian K. Biological degradation of catechol in wastewater using the sequencing continuous-inflow reactor (SCR). *Journal of Environmental Health Science and Engineering*. 2013;11(1):1.
  6. Aghapour AA, Moussavi G, Yaghmaeian K. Investigating the performance of a novel cyclic rotating-bed biological reactor compared with a sequencing continuous-inflow reactor for biodegradation of catechol in wastewater. *Bioresource Technology*. 2013;138:369-72.
  7. Mandal A, Ojha K, De Asim K, Bhattacharjee S. Removal of catechol from aqueous solution by advanced photo-oxidation process. *Chemical Engineering Journal*. 2004;102(2):203-208.
  8. Li L, Zhu W, Zhang P, Chen Z, Han W. Photocatalytic oxidation and ozonation of catechol over carbon-black-modified nano-TiO<sub>2</sub> thin films supported on Al sheet. *Water Research*. 2003;37(15):3646-51.
  9. Lofrano G, Rizzo L, Grassi M, Belgiorno V. Advanced oxidation of catechol: A comparison among photocatalysis, Fenton and photo-Fenton processes. *Desalination*. 2009;249(2):878-83.
  10. Hsu Y-C, Yang H-C, Liu J-W, Chen J-H. The ozonations of catechol and hydroquinone solutions using gas-inducing reactor. *Journal-Chinese Institute of Environmental Engineering*. 2003;13(3):151-58.
  11. Kermani M, Farzadkia M, Esrafil A, Fallah Jokandan S, Yeganeh Badi M. Removal of catechol from aqueous solutions using catalytic ozonation by magnetic nanoparticles of iron oxide doped with silica and titanium dioxide: a kinetic study. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 2016;26(142):139-54.
  12. Zhang Y, Xiao S, Xie J, Yang Z, Pang P, Gao Y. Simultaneous electrochemical determination of catechol and hydroquinone based on graphene-TiO<sub>2</sub> nanocomposite modified glassy carbon electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2014;204:102-108.
  13. Moussavi G, Alizadeh R. The integration of ozonation catalyzed with MgO nanocrystals and the biodegradation for the removal of phenol from saline wastewater. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010;97(1):160-67.
  14. Moussavi G, Yazdanbakhsh A, Heidarizad M. The removal of formaldehyde from concentrated synthetic wastewater using O<sub>3</sub>/MgO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process integrated with the biological treatment. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;171(1):907-13.
  15. Lapertot M, Pulgarín C, Fernández-Ibáñez P, Maldonado MI, Pérez-Estrada L, Oller I, et al. Enhancing biodegradability of priority substances (pesticides) by solar photo-Fenton. *Water Research*. 2006;40(5):1086-94.
  16. Munoz R, Guieysse B. Algal-bacterial processes for the treatment of hazardous contaminants: a review. *Water Research*. 2006;40(15):2799-815.
  17. Oller I, Malato S, Sánchez-Pérez J. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—a review. *Science of the Total Environment*. 2011;409(20):4141-66.
  18. Liotta L, Gruttadauria M, Di Carlo G, Perrini G, Librando V. Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: catalysts activity. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;162(2):588-606.
  19. Kumar A, Kumar S, Kumar S. Adsorption of resorcinol and catechol on granular activated carbon: equilibrium and kinetics. *Carbon*. 2003;41(15):3015-25.
  20. Nga NK, Hong PTT, Dai Lam T, Huy TQ. A facile synthesis of nanostructured magnesium oxide particles for enhanced adsorption performance in reactive blue 19 removal. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2013;398:210-16.
  21. Suresh S, Srivastava V, Mishra I. Isotherm, thermodynamics, desorption, and disposal study for the adsorption of catechol and resorcinol onto granular activated carbon. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2010;56(4):811-18.
  22. Suresh S, Srivastava VC, Mishra IM. Study of catechol and resorcinol adsorption mechanism through

- granular activated carbon characterization, pH and kinetic study. *Separation Science and Technology*. 2011;46(11):1750-66.
23. Özcan A, Ömeroğlu Ç, Erdoğan Y, Özcan AS. Modification of bentonite with a cationic surfactant: an adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;140(1):173-79.
  24. Madrakian T, Afkhami A, Ahmadi M. Adsorption and kinetic studies of seven different organic dyes onto magnetite nanoparticles loaded tea waste and removal of them from wastewater samples. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2012;99:102-109.
  25. Crini G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource Technology*. 2006;97(9):1061-85.
  26. Pollard S, Fowler G, Sollars C, Perry R. Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review. *Science of the Total Environment*. 1992;116(1-2):31-52.
  27. Yegane Badi M, Azari A, Esrafil A, Ahmadi E, Gholami M. Performance evaluation of magnetized multiwall carbon nanotubes by iron oxide nanoparticles in removing fluoride from aqueous solution. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 2015;25(124):128-42 (in Persian).
  28. Badi MY, Azari A, Pasalari H, Esrafil A, Farzadkia M. Modification of activated carbon with magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle composite for removal of ceftriaxone from aquatic solutions. *Journal of Molecular Liquids*. 2018;261:146-54.
  29. Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y. Pyrocatechol removal from aqueous solutions by using azolla filiculoides. *Health Scope*. 2013;2(1):25-30.
  30. Bijari M, Younesi H, Bahramifar N. Optimization of activated carbon production by using K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> at different temperatures for the removal of Reactive Black 5 dye from aqueous solutions. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2018;10(4):483-500 (in Persian).
  31. Ahmad MA, Alrozi R. Removal of malachite green dye from aqueous solution using rambutan peel-based activated carbon: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*. 2011;171(2):510-16.
  32. Qu S, Huang F, Yu S, Chen G, Kong J. Magnetic removal of dyes from aqueous solution using multi-walled carbon nanotubes filled with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;160(2):643-47.
  33. Zhao X, Shi Y, Cai Y, Mou S. Cetyltrimethylammonium bromide-coated magnetic nanoparticles for the preconcentration of phenolic compounds from environmental water samples. *Environmental Science & Technology*. 2008;42(4):1201-206.
  34. Poursaberi T, Hassanisadi M, Torkestani K, Zare M. Development of zirconium (IV)-metalloporphyrin grafted Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for efficient fluoride removal. *Chemical Engineering Journal*. 2012;189:117-25.
  35. Esrafil A, Rezaei Kalantary R, Azari A, Ahmadi E, Gholami M. Removal of diethyl phthalate from aqueous solution using persulfate-based (UV/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Fe<sup>2+</sup>) advanced oxidation process. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 2016;25(132):122-35 (in Persian).
  36. Fuqiang A, Feng X, Gao B. Adsorption of aniline from aqueous solution using novel adsorbent PAM/SiO<sub>2</sub>. *Chemical Engineering Journal*. 2009;151(1-3):183-87.
  37. Kakavandi B, Jonidi AJ, Rezaei RK, Nasser S, Ameri A, Esrafil A. Synthesis and properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-activated carbon magnetic nanoparticles for removal of aniline from aqueous solution: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*. 2013;10(1):19.
  38. Kuleyin A. Removal of phenol and 4-chlorophenol by surfactant-modified natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;144(1-2):307-15.
  39. Larous S, Meniai A-H. The use of sawdust as by product adsorbent of organic pollutant from wastewater: adsorption of phenol. *Energy Procedia*.

- 2012;18:905-14.
40. Yetilmezsoy K, Demirel S, Vanderbei RJ. Response surface modeling of Pb(II) removal from aqueous solution by *Pistacia vera* L.: Box-Behnken experimental design. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;171(1-3):551-62.
41. Harter RD. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc, and nickel. *Soil Science Society of America Journal*. 1983;47(1):47-51.
42. Nassar NN. Rapid removal and recovery of Pb(II) from wastewater by magnetic nano-adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;184(1-3):538-46.
43. Gutierrez-Muniz OE, Garcia-Rosales G, Ordonez-Regil E, Olguin MT, Cabral-Prieto A. Synthesis, characterization and adsorptive properties of carbon with iron nanoparticles and iron carbide for the removal of As(V) from water. *Journal of Environmental Management*. 2013;114:1-7.
44. Hu B, Luo H. Adsorption of hexavalent chromium onto montmorillonite modified with hydroxylaluminum and cetyltrimethylammonium bromide. *Applied Surface Science*. 2010;257(3):769-75.
45. Sulak M, Demirbas E, Kobya M. Removal of Astrazon Yellow 7GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran. *Bioresource Technology*. 2007;98(13):2590-98.
46. Kermani M, Bahrami Asl F, Farzadkia M, Esrafil A, Salahshur Arian S, Arfaenia H, et al. Degradation efficiency and kinetic study of metronidazole by catalytic ozonation process in presence of mgo nanoparticles. *Urmia Medical Journal*. 2013;24(10):839-50 (in Persian).
47. Wu C-H. Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;144(1):93-100.
48. Kakavandi B, Mokhtari M, Rezaee Kalantari R, Ahmadi E, Rastkari N, Fatehi M, et al. 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. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2014;7(3):399-412 (in Persian).
49. Perez CAG. Application of heterogeneous catalysts in ozonation of model compounds in water [dissertation]. Saskatchewan: University of Saskatchewan Saskatoon; 2010.
50. Rahmani AR, Asgari G, Barjesteh AF, Hedayati Kamran E, Alijani F. Investigation of phenol removal from aqueous solutions using copper-impregnated pumice. *Avicenna Journal of Clinical Medicine*. 2011;17(4):50-56 (in Persian).
51. 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.
52. Kakavandi B, Rezaei Kalantary R, Jonidi Jafari A, Esrafil A, Gholizadeh A, Azari A. Efficiency of powder activated carbon magnetized by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for amoxicillin removal from aqueous solutions: Equilibrium and kinetic studies of adsorption process. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2014;7(1):21-34 (in Persian).
53. 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. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;172(1):353-62.
54. 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.
55. 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.
56. 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.

57. Huang J, Huang K, Yan C. Application of an easily water-compatible hypercrosslinked polymeric adsorbent for efficient removal of catechol and resorcinol in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;167(1):69-74.



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



## Investigation of the efficiency of powder activated carbon magnetized with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in the removal of catechol from aqueous solutions by response surface methodology

S Fallah Jokandan<sup>1</sup>, M Yegane Badi<sup>2,6</sup>, A Esrafilii<sup>2,6</sup>, A Azari<sup>3,4</sup>, E Ahmadi<sup>3,4</sup>, H Tarhandeh<sup>5</sup>, M Kermani<sup>2,6,\*</sup>

1- Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health and Safety, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

2- Research Center for Environmental Health Technology, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

3-Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Kashan University of Medical Sciences, Kashan, Iran

4- Students' Scientific Research Center, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

5- Department of Management, Faculty of management, Tehran University, Tehran, Iran

6- Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

### ARTICLE INFORMATION:

**Received:** 6 April 2019

**Revised:** 22 June 2019

**Accepted:** 25 June 2019

**Published:** 4 September 2019

### ABSTRACT

**Background and Objective:** The activities of various industries produce a wide range of pollutants and toxic compounds. One of these compounds is the catechol, a cyclic organic compound with high toxicity and resistant to degradation. Therefore, the purpose of this study was to investigate efficiency of powder activated carbon magnetized with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in the removal of catechol from aqueous solutions by response surface methodology.

**Materials and Methods:** The co-precipitation method was used to synthesize magnetic powder activated carbon and its properties were analyzed by SEM and XRD analysis. Then, the effect of the parameters such as pH, contact time, absorbent dose, initial concentration of catechol and temperature on the efficiency of adsorption process were investigated using a response surface methodology (Box–Behnken). The residual concentration of catechol was measured by HPLC at 275 nm.

**Results:** The results showed that the maximum efficiency of the adsorption process was obtained at concentration of 20 mg/L, pH=3, contact time 90 minutes, at 25 °C and absorbent dose of 1.5 g/L. The study of isotherm and kinetics showed that the experimental data of the catechol adsorption process correlated with the Langmuir and pseudo-second order models, respectively. Thermodynamic study of the reaction also expresses the Exothermic and Spontaneous process.

**Conclusion:** The results showed that the adsorption process using powder activated carbon magnetized with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles at acidic pH had better efficiency. As a result, the studied process as an effective, rapid and inexpensive method for removal of catechol from aqueous solutions is proposed. Due to its short reaction time, it is economically affordable process.

**Keywords:** Adsorption, Catechol, Magnetic powder activated carbon, Iron oxide nanoparticles, Response surface method

### \*Corresponding Author:

kermani.m@iums.ac.ir

majidkermani@yahoo.com

Please cite this article as: Fallah Jokandan S, Yegane Badi M, Esrafilii A, Azari A, Ahmadi E, Tarhandeh H, et al. Investigation of the efficiency of powder activated carbon magnetized with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in the removal of catechol from aqueous solutions by response surface methodology. Iranian Journal of Health and Environment. 2019;12(2):289-306.