

## مطالعه جذب فنل از فاضلاب توسط پامیس اصلاح شده با ذرات بی متالیک منیزیم/مس

قربان عسگری<sup>۱</sup>، بهمن راموندی<sup>۲\*</sup>

<sup>۱</sup>استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران  
<sup>۲</sup>استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بوشهر، بوشهر، ایران

### چکیده

**زمینه و هدف:** منابع اصلی آلودگی فنل در محیط‌های آبی، فاضلاب‌هایی هستند که از صنایع رنگرزی، آفت کش، رزین‌های پلیمری و نفت و پتروشیمی نشأت می‌گیرند. ورود ترکیبات فنلی به محیط به خصوص منابع آبی به دلیل خواص سمی آن برای انسان و موجودات آبی یکی از معضلات مهم بهداشتی محسوب می‌گردد. هدف از این مطالعه استفاده از پامیس-بی متال بعنوان جاذب برای حذف فنل از فاضلاب است.

**مواد و روش‌ها:** در این مطالعه تجربی از سنگ آتشفشانی پامیس که از استان کردستان تهیه شده بود، استفاده گردید. ذرات پامیس (مش ۳۰) با فلز منیزیم و مس به عنوان ترکیب بی متال اصلاح شد. گروه‌های عاملی و سطح ویژه پامیس-بی متال تعیین گردید. بعد از تهیه فاضلاب مصنوعی حاوی فنل تاثیر پارامترهای pH (۲-۱۲)، زمان تماس (۳-۶۰ دقیقه)، غلظت اولیه فنل (۲۵-۱۵۰ mg/L) و دوز جاذب (۰/۵-۲/۵ mg/L) مورد بررسی قرار گرفت. غلظت فنل در نمونه‌ها توسط روش نورسنجی اندازه گیری شد. ایزوترم جذب با استفاده از مدل‌های جذب فروندلیچ و لانگمویر بررسی گردید.

**یافته‌ها:** سطح ویژه BET، حجم کل حفره‌ها و میانگین قطر حفره های ذرات پامیس-بی متال به ترتیب  $4/67 \text{ m}^2/\text{g}$ ،  $0/0046 \text{ m}^3/\text{g}$ ،  $48/23 \text{ nm}$  تعیین گردید. نتایج نشان داد که پامیس-بی متال بهترین عملکرد حذف فنل (۹۷/۳٪) را در دوز  $2 \text{ mg/L}$ ،  $\text{pH}=8$  و زمان تماس ۳۰ دقیقه دارد. ایزوترم جذب فنل بر روی پامیس-بی متال از مدل فروندلیخ ( $R^2=0/985$ ) تبعیت نمود.

**نتیجه گیری:** مطابق با یافته‌ها، پامیس-بی متال یک جاذب کارآمد و گزینه‌ای امیدوار کننده برای حذف غلظت‌های مختلف فنل از آب و فاضلاب می‌باشد.

**کلید واژه‌ها:** جذب، ایزوترم، فنل، پامیس-بی متال، فاضلاب

\*آدرس نویسنده مسئول:

بوشهر، بهمنی، ریشهر، دانشگاه علوم پزشکی بوشهر، دانشکده بهداشت

Email: ramavandi\_b@yahoo.com

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۲/۰۷/۲۰

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۳/۰۳/۲۸

**مقدمه:**

امروزه وجود ترکیبات مقاوم و سمی در محیط زیست و منابع آب کاربرد فرایندهای متداول تصفیه آب و فاضلاب را محدود و در بسیاری از موارد ناتوان کرده است. هر چند کاربرد روش‌های بیولوژیکی در تصفیه فاضلاب شهری و صنعتی همواره به عنوان یک گزینه مطمئن مورد توجه قرار گرفته است، اما وجود برخی ترکیبات مانند فنل در فاضلاب صنایعی نظیر کاغذ سازی، استخراج سوخت‌های فسیلی، صنایع داروسازی، صنایع تولید آفت کش، صنایع فراوری چوب، پالایشگاهها و ... و تدوین مقررات سختگیرانه در خصوص کاهش مقدار این آلاینده‌ها در پساب این صنایع به مقدار قابل قبول در حد تخلیه به محیط از یک سو و عدم کارایی سیستم‌های بیولوژیکی در تصفیه فاضلاب این صنایع از سوی دیگر لزوم توجه به سایر روش‌های کاهش این آلاینده‌ها مورد توجه جدی قرار گرفته است [۱]. فنل به دلیل اثرات سمی و سرطانزایی در لیست آلاینده‌های متقدم ترکیبات آلی خطرناک اتحادیه اروپا قرار دارد. بنا به گزارش این اتحادیه سالانه ۱۳۱۲ تن از ترکیبات فنلی بصورت مستقیم و غیرمستقیم وارد آبهای پذیرنده می‌شود [۲]. سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA) مقدار فنل در خروجی صنایع قبل از ورود به منابع آب را  $1 \text{ mg/L}$  پیشنهاد کرده است [۳]. خوردن آب آلوده به فنل توسط انسان عوارض جبران ناپذیری مانند تجزیه پروتئین‌ها، آسیب به سیستم اعصاب مرکزی و آسیب به کلیه، کبد و پانکراس در پی دارد [۴].

تاکنون فرایندهای مختلفی برای حذف فنل و ترکیبات فنلی از فاضلاب استفاده شده است که از مهمترین آنها می‌توان به اکسیداسیون پیشرفته [۵]، فیلتراسیون غشایی [۶]، تجزیه بیولوژیکی [۷]، اکسیداسیون الکتروشیمیایی [۸] تجزیه فتوکاتالستی [۹] و جذب [۱۰، ۱۱] اشاره نمود. فرایند جذب برای حذف مواد آلی یک فرایند کارآمد محسوب می‌گردد. مشهورترین جاذب که توانایی فوق العاده ای در حذف آلاینده‌ها دارد، کربن فعال است. ولی کاربرد کربن فعال با چالش‌هایی همانند هزینه اولیه و هزینه فعال سازی و احیاء بالا مواجه است [۲]. لذا با توجه به این موضوعات، محققین در جستجوی استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت، در دسترس و کارآمد در این زمینه هستند. یکی از جاذب‌هایی که در این زمینه می‌توان استفاده نمود سنگ پامیس می‌باشد. سنگ پامیس یک سنگ آتشفشانی است که به پوکه معدنی مشهور است و در واقع شیشه‌های سیلیسی و غالباً با رنگ روشن است

[۱۲]. سنگ پامیس به لحاظ ساختاری از یک سری حفرات نامنظم تشکیل شده است که در آنها گازهای آتشفشانی همانند گازهای گوگرددار از سالیان دور محبوس می‌باشد. در ایران در اغلب نقاط کوهستانی شمال غرب، غرب، مرکز و جنوب لایه‌های سنگ پامیس یافت شده و توسط سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی ایران به اثبات رسیده اند. امروزه کشورهای ایران، ایتالیا و ترکیه از مهمترین تولیدکنندگان سنگ پامیس در جهان هستند. با توجه به وفور و هزینه کم تهیه، این سنگ معدنی در صنعت آب و فاضلاب نیز به عنوان جاذب، بستر فیلتر و نگهدارنده بستر فیلترها استفاده شده است [۱۵-۱۳]. عسگری و همکارانش از پامیس اصلاح شده با سورفکتانت برای حذف موثر (۹۶٪) فلوئور (با غلظت اولیه  $10 \text{ mg/L}$ ) از آب استفاده نمودند [۱۲]. در تحقیقی دیگر از جاذب پامیس ساده و اصلاح شده با سورفکتانت برای حذف فنل و ۴-کلروفنل از محلول آبی استفاده و در آن جاذب پامیس اصلاح شده گزینه ای امیدوارکننده برای حذف فنل توصیف شده است [۱۶]. با توجه به اینکه پامیس دارای ساختار متخلخل بوده و سطح وسیعی ایجاد می‌نماید، ایجاد اصلاحات و تغییرات در آن می‌تواند آن را برای جذب آلاینده‌ها مناسب تر نماید.

در این تحقیق به عنوان یک نوع آوری جهت ارتقاء راندمان جذب فنل، جاذب پامیس با ذرات بی متال منیزیم/مس اصلاح گردید. ذرات بی متالیک واکنش فلز- فنل را با مکانیزم‌هایی مانند کاتالیزاسیون، اکسیداسیون- احیاء و هیدروژناسیون افزایش می‌دهند [۱۷]. ذرات بی متالیک با پوشش مقادیر جزئی از یک فلز با پتانسیل الکتریکی پایین (در این مطالعه مس) بر سطح یک فلز دیگر با پتانسیل الکتریکی بالا (در اینجا منیزیم) تهیه می‌شوند [۱۸]. اختلاف پتانسیل دو فلز در محیط آبی سبب ایجاد پیوندهای فلز- هیدروژن و در نتیجه کاتالست شدن حذف آلاینده‌ها می‌گردد. فلز منیزیم نسبت به سایر فلزات مانند آهن، پالادیوم، نیکل (که قبلاً استفاده شده اند) دارای مزایایی است که از جمله آن‌ها می‌توان به مواردی مانند سمیت کمتر، ارزان بودن و حلالیت بیشتر هیدروکسید آن در pH خنثی و در نتیجه متفعل نشدن سطح آن اشاره نمود [۱۹]. بنابراین، با توجه به این موارد فلز منیزیم بعنوان فلز مرکزی بی متال منیزیم/مس انتخاب شد. محققین قبلاً بطور موفقیت آمیزی از ذرات بی متالیک برای هیدروژناسیون و احیاء آلاینده‌هایی نظیر هیدروکربن‌های آلی کلردار [۱۹]، PCBs [۲۰]، نترات [۲۱] و همچنین به عنوان کاتالست برای حذف آلاینده‌ها [۵] استفاده نموده اند. این مطالعه، اولین گزارش کاربرد ذرات

K و n ثابت ایزوترمها می باشند.

**آماده سازی ذرات پامیس - بی متال:** ذرات پامیس بر اساس روش های با پایه آب توسط بی متال منیزیم/مس اصلاح گردید [۱۸، ۲۳]. ابتدا پامیس اولیه را آسیاب و از الک (ASTM) با دانه بندی ۳۰ عبور داده شد. پس از دانه بندی، ذرات پامیس چندین مرتبه با آب شیر و سپس با آب مقطر شستشو داده شد. آماده سازی در ارن ۲۵۰ ml که از طریق یک لوله به شرایط خلاء متصل بود انجام شد. مقدار ۱۵ گرم پامیس در آب دوبار تقطیر ریخته و سپس اکسیژن محلول آن با گاز نیتروژن به مدت ۴۵ دقیقه حذف شد.

در مرحله بعد یک محلول ۰/۲۱ M از  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  به محلول حاوی پامیس اضافه شد تا غلظت مشخصی از یون  $Mg^{2+}$  و پامیس بدست آید. این مخلوط سپس تحت شرایط اولتراسونیک به مدت یک ساعت مجدداً گاز نیتروژن به آن تزریق گردید تا از تشکیل کمپلکس پامیس-  $Mg^{2+}$  اطمینان حاصل شود.

در مرحله دیگری مقادیر مشخصی از سدیم بوروهیدرید  $(BH_4^- / Mg^{2+} = 2.0)$  قطره قطره به محلول پامیس-  $Mg^{2+}$  افزوده شد تا  $Mg^{2+}$  به  $Mg^0$  احیاء شود. ذرات بی متالیک پامیس با اختلاط محلول مس با ذرات پامیس-  $Mg^0$  بدست آمد. محلول استوک مس از انحلال نمک  $CuCl_2$  در آب مقطر دوبار تقطیر تهیه گردید.

ذرات پامیس- بی متال با رقیق سازی حجم مشخصی از محلول استوک مس و سپس افزودن ۱۰ گرم پامیس-  $Mg^0$  به آن مطابق واکنش اکسیداسیون- احیاء زیر (معادله ۴) بدست آمد:

$Pumice - 2Mg^0 + Cu^{2+} \rightarrow Mg^{2+} + Pumice - Mg^0 / Cu^0$  (۴)

نمونه ها به مدت ۵ دقیقه اختلاط داده شد و بعد از آن ۵ دقیقه دیگر در شرایط بدون اختلاط و سکون نگهداشته شدند تا  $Cu^{2+}$  به  $Cu^0$  تبدیل گردد. مخلوط بدست آمده در شرایط خلاء با کاغذ صافی ۰/۲  $\mu m$  فیلتر شد. برای زدودن مواد شیمیایی اضافی ذرات بدست آمده با آب مقطر دوبار تقطیر بدون اکسیژن و سپس با مخلوط الکل و اتانول شستشو داده شد.

ذرات پامیس- بی متال تحت خلاء و در دمای ۵۰°C به مدت ۷ ساعت خشک شد. این ذرات در شرایط خلاء برای آزمایشات بعدی نگهداری گردید.

**آنالیز:** غلظت فنل در نمونه ها با توجه به دستورالعمل شماره 5530 D کتاب استاندارد متد اندازه گیری شد [۲۴].

پامیس- بی متال منیزیم/مس را در حذف فنل از محلول آبی ارائه می نماید. بعلاوه در این تحقیق، مشخصات سطحی جاذب اصلاح شده، متغیرهای اساسی در فرآیند جذب (pH محلول و غلظت آلاینده و جاذب) و همچنین ایزوترمهای جذب مورد بررسی قرار گرفته است.

## مواد و روش ها:

**مواد:** سنگ پامیس از معادن قروه کردستان تهیه شد. فنل با درجه آزمایشگاهی و محصول شرکت مرک بود. برای ساخت محلول های مورد نیاز از آب مقطر دوبار تقطیر استفاده شد. نمک های  $MgCl_2$  و  $CuCl_2$  از شرکت فلوکا تهیه و بدون هیچ گونه اصلاحی بکار گرفته شد. از NaOH و HCl ۰/۱ مولار برای تنظیم pH محلول استفاده گردید.

**طراحی آزمایش:** این مطالعه یک مطالعه تجربی است که به منظور بررسی پتانسیل ذرات پامیس- بی متال در حذف فنل بصورت ناپیوسته انجام شد. در این مطالعه متغیرهای اساسی مانند pH (۱۲-۲)، زمان تماس (۳-۶۰ min)، مقدار جاذب (۲۵-۱۵۰ mg/L) و غلظت اولیه فنل (۰/۵-۲/۵ mg/L) ارزیابی گردید.

همه آزمایشات در شیکر- انکوباتور با دمای ثابت ۲۴°C و میزان اختلاط ۱۰۰ rpm انجام شد. آزمایشات سه بار تکرار و میانگین آن ها به همراه انحراف معیار گزارش شده است. در این مطالعه، داده ها بر اساس راندمان حذف فنل گزارش شده است. راندمان حذف فنل از رابطه ۱ بدست آمد:

$$Phenol_{removal} (\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \times 100 \quad (1)$$

که در این معادله  $C_0$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت های اولیه و نهایی فنل در محلول می باشد. همچنین در این مطالعه بعد از تعیین زمان تماس مناسب، دوز جاذب و pH بهینه جذب، مشخصه های مرتبط با ایزوترم جذب آلاینده مورد نظر بر روی جاذب تعیین گردید. میزان انطباق داده های تجربی تعادل جذب با مدل های جذب لانگمویر و فروندلیچ (معادلات ۲ و ۳) بررسی شد [۲۲].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{max} b} + \frac{C_e}{Q_{max}} \quad (2)$$

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

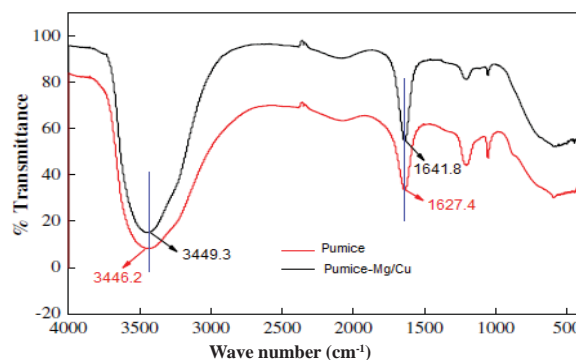
در این معادلات  $Q_{max}$  ظرفیت جذب یک لایه ای (mg/g)،  $q_e$  جذب تعادلی (mg/g)،  $C_e$  غلظت باقیمانده فنل (mg/L) و b،

برای تایید تثبیت ذرات بی متالیک منیزیم/مس بر روی جاذب پامیس از آزمایش EDX (فیلیس، مدل XL-30) استفاده شد. متوسط قطر حفره‌ها، سطح ویژه BET و حجم حفره‌ها از روش BET (ایزوترم جذب نیتروژن) با استفاده از آنالیزور اندازه ذرات (مدل ASAP 2000) تعیین شد. توزیع اندازه سوراخهای جاذب تهیه شده با آنالیز BJH (ویرایش ۵ نرم افزار Belsorb) انجام شد. حجم کل حفره‌ها نیز با استفاده از روش آلتنور و همکاران [۲۵] محاسبه گردید.

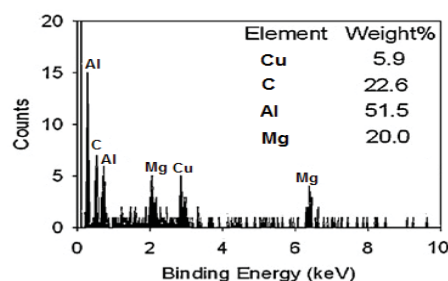
گروه‌های عاملی پامیس-بی متال با آنالیز نتایج FTIR (Prestige, 21210045, Japan) تعیین شد. pH نقطه‌ای با بار الکتریکی صفر ( $pH_{zpc}$ ) جاذب نیز به روش  $pH = pH_{final}$  تعیین گردید [۱۲].

### یافته‌ها:

در این مطالعه ابتدا برای تایید حضور ذرات بی متال منیزیم/مس بر سطح پامیس آزمایش FTIR و EDX انجام شد. شکل ۱، اسپکتر FTIR ذرات پامیس-بی متال و پامیس را نشان می‌دهد. در شکل ۲ نتایج EDX ذرات پامیس-بی متال ارائه شده است. همچنین ترکیب شیمیایی این ذرات در شکل ۲ آمده است. پیک‌های عمده‌ای که در شکل ۲، نشان دهنده حضور عناصر منیزیم و مس در ترکیب ذرات پامیس-بی متال است.



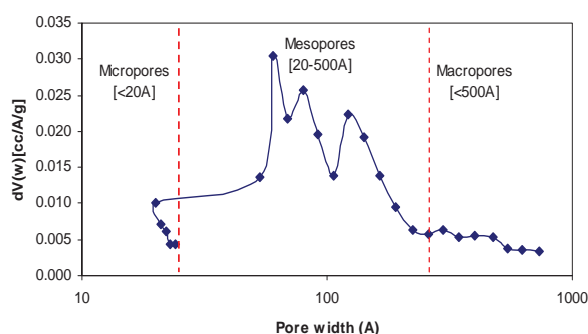
شکل ۱- آنالیز FTIR ذرات پامیس و پامیس - بی متال



شکل ۲ - آنالیز EDX ذرات پامیس - بی متالیک منیزیم / مس

جدول ۱ - مشخصات فیزیکی پامیس و پامیس - بی متال

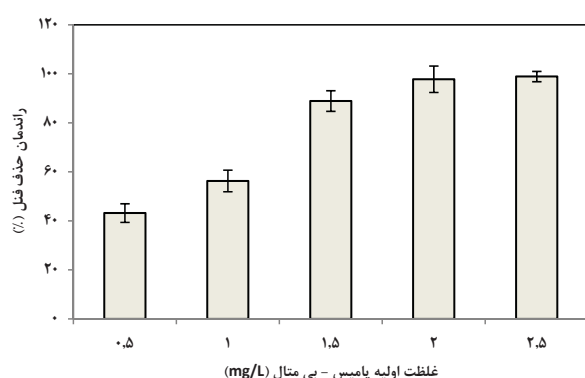
ویژگی	پامیس	پامیس- بی متال
سطح BET (در $P/P=0.99$ ) ( $m^2/g$ )	۹/۸۳	۴/۶۷
حجم حفره ها ( $m^3/g$ )	۰/۰۰۵۲	۰/۰۰۴۶
میانگین قطر حفره ها (nm)	۴۱/۲۹	۴۸/۲۳
نوع جاذب (از لحاظ قطر حفره)	مزوپور	مزوپور
$pH_{zpc}$	۶/۸	۸/۷



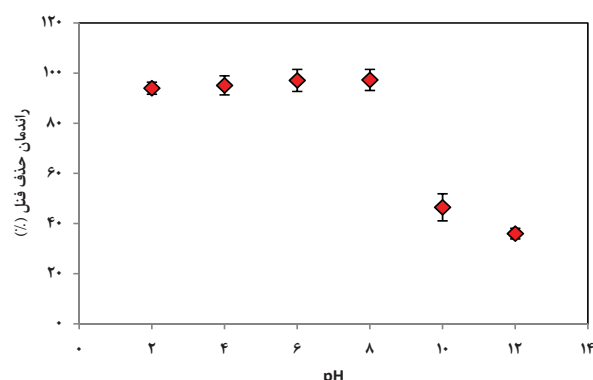
شکل ۳ - توزیع اندازه حفره های پامیس - بی متال

از آنجا که pH محلول نقش کلیدی در فرایند جذب دارد، آزمایشات جذب فنل توسط پامیس-بی متال در pHهای مختلف انجام گرفت که نتایج آن در شکل ۴ آمده است. این شکل بطور واضحی نشان می‌دهد که جذب فنل از pH محلول تاثیر می‌پذیرد.

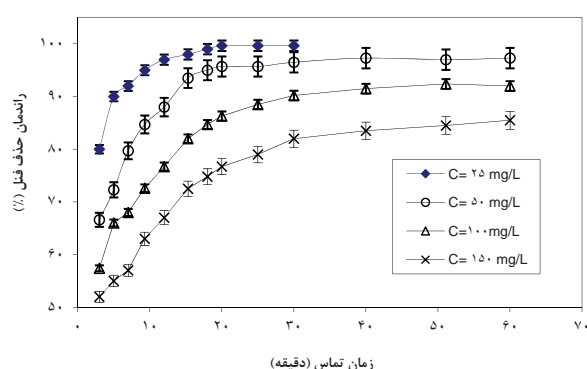
همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود در شرایط اسیدی و خنثی راندمان جذب قابل توجه بوده است. حداکثر راندمان در pH برابر ۸ حاصل شد. برای بررسی اثر سینرژیستی منیزیم/مس و پامیس مطالعه ای بر روی میزان حذف فنل توسط ذرات بی متالیک منیزیم/مس، پامیس و پامیس-بی متال انجام شد که نتایج آن در شکل ۵ قابل مشاهده است. نتایج نشان داد که میزان حذف فنل با ذرات بی متالیک منیزیم/مس، پامیس و پامیس-بی متال به ترتیب ۴۴/۶ و ۹۷ درصد است (شکل ۵).



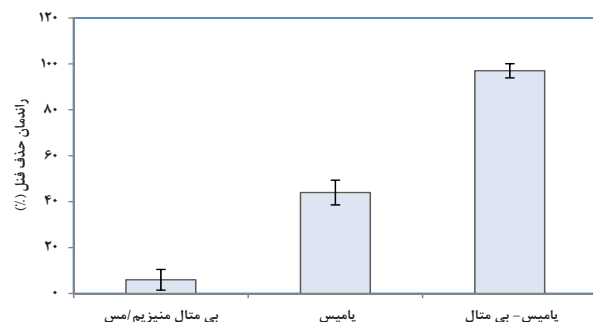
شکل ۶ - تأثیر غلظت اولیه پامیس - بی متال بر راندمان حذف فنل (غلظت فنل: ۵۰ mg/L، زمان تماس: ۳۰ دقیقه، pH: ۸)



شکل ۴ - تأثیر pH اولیه محلول بر کارایی پامیس - بی متال در حذف فنل (غلظت فنل: ۵۰ mg/L، دوز جاذب: ۲ mg/L، زمان تماس: ۳۰ دقیقه)



شکل ۷ - تأثیر غلظت اولیه فنل و زمان تماس بر راندمان حذف فنل - بی متال در حذف فنل (دوز جاذب: ۲ mg/L، pH: ۸)



شکل ۵ - اثر سینرژیستی پامیس و بی متال متیتریم/مس در حذف فنل از فاضلاب (غلظت فنل: ۵۰ mg/L، دوز جاذب: ۲ mg/L، زمان تماس: ۳۰ دقیقه، pH: ۸)

با توجه به شکل ۷ واضح است که غلظت‌های اولیه فنل تأثیر قابل توجهی بر حذف آن داشته است. بر اساس شکل ۷، راندمان حذف فنل بعد از ۵ دقیقه زمان تماس برای غلظت‌های اولیه ۲۵، ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ mg/L به ترتیب ۶۶/۱، ۷۲/۳، ۹۰ و ۹۵/۲٪ بدست آمد و با افزایش زمان تماس تا دقیقه ۶۰ راندمان حذف فنل به ۹۷/۳، ۹۲/۲ و ۸۵/۵٪ به ترتیب برای غلظت‌های اولیه مورد بررسی رسید.

ارائه موفق دینامیک جداسازی آلاینده از محلول بستگی به توصیف مناسب جداسازی تعادلی بین دو فاز دارد [۱]. ثابت‌های ایزوترم جذب می‌تواند مشخصات سطحی جاذب، کشش جاذب و آلاینده به یکدیگر و همچنین ظرفیت جذب آلاینده را مشخص کند.

بنابراین، ایزوترم‌های جذب با ارائه این اطلاعات مهم، برای طراحی و بهینه نمودن فرایند جذب می‌تواند مفید باشد. در این مطالعه دو ایزوترم معروف فروندلیچ و لانگمویر برای توصیف نتایج آزمایشگاهی جذب فنل توسط پامیس - بی متال مورد مطالعه قرار گرفت.

با توجه به اینکه جذب یک فرایند سطحی است، مقدار در دسترس سطح برای جذب و توده جاذب تأثیر بسزایی بر راندمان جذب دارد. بنابراین، تأثیر غلظت پامیس - بی متال بر حذف فنل مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۶ نتایج تأثیر دوز جاذب بر راندمان حذف فنل را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۶ نشان داده شده است، راندمان حذف فنل در غلظت جاذب ۵ mg/L حدود ۴۳/۲٪ بوده و به ۹۷/۸٪ برای غلظت جاذب ۲ mg/L افزایش یافته است. برای غلظت جاذب بیش از ۲ mg/L راندمان حذف تقریباً تغییر نکرده است. بنابراین، غلظت جاذب ۲ mg/L به عنوان غلظت بهینه جاذب در ادامه آزمایشات در نظر گرفته شد.

از آنجا که صنایع مختلف ممکن است فاضلاب‌های با غلظت متفاوت تولید نمایند، این سوال در ذهن متبادر می‌گردد که عملکرد ذرات پامیس - بی متال برای حذف فنل در غلظت‌های مختلف چگونه است. راندمان حذف غلظت‌های مختلف فنل در مقابل زمان تماس مورد بررسی قرار گرفت و نتایج آن در شکل ۷ آمده است.

فل توسط پامیس- بی متال نبوده بلکه احتمالاً دانسیته بالای گروههای عاملی و یا حضور ذرات بی متال منیزیم/ مس بر سطح جاذب در حذف آلاینده مورد مطالعه موثر است. آنالیز مشخصات سطح با مدل BJH نشان می‌دهد که حفره‌ها یکنواخت نبوده و هر سه نوع اندازه حفره (یعنی میکرو، مزو و ماکرو) در جاذب وجود دارد. با توجه به شکل ۳ مشخص است که حفره‌های با اندازه‌های مزوپور (۵۰-۲۰۰ nm) غالب هستند.

همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود راندمان جذب فل توسط ذرات پامیس- بی متال در شرایط اسیدی و خنثی قابل توجه بوده است و در شرایط تقریباً خنثی یعنی pH=۸ حداکثر راندمان حذف فل (۹۷/۳٪) بدست آمده است. بعبارت دیگر، راندمان جذب فل در شرایط اسیدی نسبت به شرایط خنثی اندکی کمتر است، دلیل آن جذب پروتون توسط گروه‌های عاملی بازی موجود بر سطح جاذب است [۱]. مشاهدات مشابهی برای جذب فل توسط جاذب‌های مختلف گزارش شده است [۲۷، ۲۸].

از آنجا که اغلب فاضلاب‌ها دارای pH خنثی هستند، حداکثر حذف فل در شرایط خنثی توسط پامیس- بی متال باعث عدم نیاز به تعدیل pH و کاهش هزینه‌ها می‌گردد. حضور بی متال Mg/Cu در جاذب پامیس بی متال مکانیزم‌های حذف فل توسط پامیس- بی متال را پیچیده نموده است. اختلاف‌های عمده در حذف فل با ذرات بی متالیک منیزیم/مس، پامیس و پامیس- بی متال (شکل ۵) نشان دهنده هم افزایی ذرات پامیس با بی متال منیزیم/ مس در حذف فل است.

ماهیت حذف آلاینده‌ها توسط پامیس همانگونه که گزارش گردیده [۱۲]، جذب فیزیکی است. ذرات بی متالیک قبلاً برای کلرزایی آلاینده‌ها [۲۰، ۱۹] بکار رفته اند ولی گزارشی برای تجزیه فل توسط ذرات بی متالیک در دسترس نیست.

به هر حال مکانیزم‌های دخیل در فرایند جذب توسط پامیس- بی متال بصورت کمپلکس بوده و در واقع ترکیبی از مکانیزم‌های زیر می‌تواند باعث جذب فل به پامیس- بی متال شده باشد:

- واکنش II-II بین حلقه آروماتیک فل و الکترون‌های II در ساختار جاذب ممکن است باعث انتقال بار، نیروی پراکنشی و الکترواستاتیک قطبی گردد [۲۹]. پیشنهاد شده است که گروه‌های الکترون دهنده، واکنش II-II را با کاهش دانسیته الکترون II افزایش دهد و در نتیجه منجر به کاهش واکنش‌های الکترواستاتیک دفعی بین حلقه‌های فل شود [۳۰].

نتایج مربوط به این دو ایزوترم در جدول ۲ آمده است. با توجه به مقدار ضریب همبستگی ( $R^2$ ) مشخص است که داده‌های جذب فل توسط پامیس- بی متال از ایزوترم فروندلیچ پیروی می‌نماید.

جدول ۲ - نتایج ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ برای حذف فل توسط

پامیس - بی متال		
ایزوترم	پارامتر	مقدار
لانگمویر	معادله	$Y=5.825X+0.0134$
	$Q_{max}$	۷۴/۶۳ mg/g
	$K_L$	۰/۰۰۲۳ L/mg
	$R^2$	۰/۸۴۸
	$R_L$	۰/۲۳۱ - ۰/۸۹۵
فروندلیچ	معادله	$Y=0.761X-0.0304$
	$K_F$	$۰/۹۷ \text{ mg/g (L/mg)}^{1/n}$
	1/n	۰/۷۶۱
	$R^2$	۰/۹۸۵

### بحث و نتیجه گیری:

براساس اسپکتر FTIR، تغییرات ایجاد شده در باندهای گروه‌های عاملی نشان دهنده تغییرات سطح پامیس و احتمالاً حضور بی متال منیزیم/مس است. باندهای جذبی OH- و NH<sub>2</sub>- در ۳۴۴۷/۲ cm<sup>-1</sup> و ۱۶۲۷/۲ cm<sup>-1</sup> بر سطح پامیس بعد از اصلاح توسط منیزیم/مس دچار تغییرات شده است که نشان دهنده واکنش پامیس و بی متال منیزیم/مس است. گرچه هر دو گروه عاملی OH- و NH<sub>2</sub>- در واکنش با بی متال سهم هستند ولی گروه NH<sub>2</sub>- بخاطر تشکیل پیوندهای قوی تر با فلزات مشارکت بیشتری در جذب بی متال منیزیم/مس دارد. سطح ویژه و حجم حفره‌های پامیس با اصلاح آن توسط ذرات بی متالیک منیزیم/مس کاهش یافته است. در اثر فرایند اصلاح پامیس، کانالهای اصلی پامیس توسط بی متال گرفته شده و بنابراین انتشار N<sub>2</sub> به این کانال‌ها بلوکه شده است. قطر حفره‌های اصلی پامیس طبیعی بعد از اصلاح افزایش یافت، این موضوع احتمالاً نتیجه بلوکه شدن حفره‌های با قطر کم توسط ذرات بی متال منیزیم/مس و در نتیجه افزایش میانگین قطر حفره‌ها است. تغییرات سطح جاذب متعاقب فرایند اصلاح توسط دیگر محققین نیز گزارش شده است [۱۲].

محدودیت سطح و حجم حفره‌های ذرات پامیس- بی متال در مقایسه با کربن فعال [۲۶] بیانگر این نکته است که جذب فیزیکی و گیر افتادن آلاینده در حفره‌ها مکانیزم غالب حذف



شیمیایی و هیدروژنی نقش پر رنگ تری در حذف فنل داشته‌اند. دستیابی به راندمان بالای حذف فنل با مقادیر کم جاذب پامیس- بی متال نشان دهنده مناسب بودن این جاذب در حذف فنل از فاضلابها است. افزایش جذب فنل با افزایش غلظت پامیس- بی متال را می‌توان ناشی از افزایش سطح جاذب و در دسترس قرار گرفتن تعداد بیشتری جایگاه فعال برای واکنش با مولکول فنل دانست. این نتایج با یافته‌های سایر محققین [۳۷، ۳۶، ۱۱] مطابقت دارد که در آنها افزایش غلظت جاذب باعث افزایش راندمان حذف آلاینده شده است.

غلظت‌های اولیه فنل تاثیر قابل توجهی بر حذف آن توسط ذرات پامیس- بی متال داشته است. نکته‌ای که از نمودارهای شکل ۷ برداشت می‌شود این است که برای تمام غلظت‌های فنل مورد بررسی، بعد از زمان تماس ۳۰ دقیقه راندمان حذف تقریباً ثابت مانده است.

همچنین بر اساس شکل ۷، راندمان حذف فنل در مدت زمان کوتاه ۵ دقیقه برای تمام غلظت‌های فنل مناسب بوده است. با افزایش غلظت فنل در محلول راندمان حذف کاهش یافت. با توجه به ثابت بودن مقدار جاذب در آزمایشات، کاهش در راندمان حذف فنل با افزایش غلظت اولیه آن را می‌توان به محدودیت جایگاه‌های فعال [۲۶] و کاهش در نفوذ بین ذره‌ای نسبت داد. بنابراین، حذف فنل توسط جاذب پامیس- بی متال بستگی به غلظت اولیه فنل و زمان تماس دارد. در مقابل، ظرفیت جذب با افزایش غلظت اولیه فنل و زمان تماس افزایش یافته است. با افزایش غلظت اولیه فنل از ۲۵ تا ۱۷۱ mg/L تا ۱۵۰ ظرفیت جذب تعادلی از ۴۹/۵ به ۱۷۱ mg/g رسیده است. افزایش ظرفیت جذب با افزایش غلظت فنل به دلیل افزایش تعداد برخوردها بین مولکول جذب شونده و جاذب و همچنین افزایش شیب غلظت و میزان انتقال جرم است [۳۸، ۱۱]. بطور کلی، این نیروها منجر به افزایش جذب فنل توسط پامیس- بی متال شده است.

در مطالعه ایزوترم جذب، با توجه به مقدار ضریب همبستگی ( $R^2$ ) مشخص شد که داده‌های جذب فنل توسط پامیس- بی متال از ایزوترم فروندلیچ پیروی می‌نماید. در این ایزوترم فرض بر این است که انرژی سطح جاذب هتروژن بوده و محل‌های با انرژی قوی تر سریعتر توسط آلاینده اشغال می‌گردد.

مقدار پارامتر  $1/n$  تعیین کننده مناسب بودن فرایند جذب است [۲۶]. مقدار  $1/n = 0.761$  نشان دهنده شرایط مناسب جذب و تایید کننده این است که جاذب پامیس- بی متال برای حذف فنل از فاضلاب یک جاذب مناسب و مفید است.

- تشکیل باند هیدروژن- فلز (M-H) بر سطح بی متال موجود در جاذب باعث واکنش بین هیدروژن و OH مولکول فنل می‌گردد [۱۸].

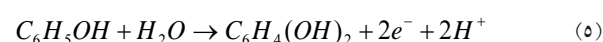
- مکانیزم تشکیل کمپلکس الکترون دهنده- گیرنده در سطح جاذب بطوری که اکسیژن گروه‌های عاملی موجود بر سطح جاذب بعنوان دهنده الکترون و فنل بعنوان گیرنده الکترون عمل می‌کند [۳۰]. یافته‌های برخی مطالعات اخیر [۳۲، ۳۱] با این مکانیزم در تناقض است، در این مطالعات ذکر شده است که ظرفیت جذب فنل را نمی‌توان با جایگاه‌های فعال بازی توضیح داد.

- رسوب همزمان فنل در اثر تشکیل  $Mg(OH)_2$  و ترسیب آن [۲۱، ۲۰].

- میل و کشش آلاینده‌ها به سمت فلز مس که قبلاً در مطالعات مختلف [۳۳] گزارش شده است می‌تواند عاملی در جذب فنل توسط جاذب پامیس- بی متال باشد.

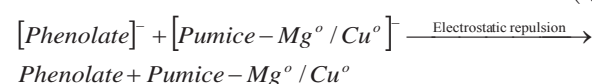
- وجود دو فلز منیزیم ( $-2.72 V$ ) و مس ( $+0.34 V$ ) با اختلاف پتانسیل الکتریکی زیاد، یک پیل الکتروشیمیایی بر سطح جاذب ایجاد می‌نماید، الکترون‌های حاصل از این پیل می‌تواند مطابق واکنش زیر فنل را به ترکیبات واسطه ای مانند هیدروکوکینین و یا بنزوکوکینین اکسید نماید [۳۵، ۳۴].

این ترکیبات واسطه ای سپس در مرحله دیگری به جاذب پامیس جذب شده اند:



بعلاوه واکنش‌های الکترواستاتیک نقش مهمی در جذب فنل توسط جاذبها ایفا می‌نماید. pH محلول هم بر بار سطحی جاذب و هم بر ساختار فنل در محلول مؤثر است [۲۸].  $pK_a$  فنل ۸/۸۹ و  $pH_{zpc}$  پامیس- بی متال ۸/۷ تعیین شد. این بدین معناست که فنل در pHهای بالاتر از ۸/۸۹ به یون فنالات تبدیل می‌شود و بار سطحی ذرات جاذب در pH بالاتر از ۸/۷ ( $pH_{zpc}$ ) منفی است. به دلیل هم بار بودن یون فنالات و سطح جاذب در pHهای قلیایی، دافعه الکترواستاتیکی اتفاق افتاده و باعث کاهش راندمان جذب فنل در pHهای قلیایی شده است (معادله ۶).

(۶)



با توجه به اینکه سطح BET و حجم حفره‌های جاذب کم بوده است احتمالاً گروه‌های عاملی از طریق تشکیل پیوندهای

در pHهای اسیدی و خشتی راندمان حذف فنل بالا بود و pH بهینه جذب ۸ (با راندمان ۹۷/۳٪) بدست آمد. جذب حداکثر در pHهای خشتی با توجه به خشتی بودن اکثر فاضلاب‌ها و عدم نیاز به تنظیم pH یک نکته حائز اهمیت محسوب می‌گردد. میزان جذب با افزایش زمان تماس تا حدود ۳۰ دقیقه افزایش و در مقادیر بالاتر از آن تأثیری در جذب نداشت.

جذب فنل بر روی جاذب مورد مطالعه از ایزوترم فروندلیچ تبعیت نمود. با توجه به مقاومت فیزیکی بالا، قیمت ارزان پامیس، دسترسی فراوان به این ماده و سادگی اصلاح آن پیشنهاد می‌گردد مطالعات گسترده‌تری بر روی این ماده جهت توسعه حذف آلاینده‌های مختلف در تصفیه آب و فاضلاب انجام شود.

در ایزوترم لانگمویر پارامتر بدون بعد  $R_L$  نشان دهنده نوع جذب است. با توجه به اینکه مقدار  $R_L$  کمتر از یک بدست آمده است می‌توان نتیجه گرفت که فرایند جذب مناسب بوده است [۳۹]. بر اساس ایزوترم لانگمویر، حداکثر مقدار فنل جذب شده به جاذب مورد بررسی  $74/63 \text{ mg/g}$  بوده است که در مقایسه با سایر جاذبها [۳۹، ۴۰] بیشتر است.

بررسی مطالعات مختلف نشان می‌دهد که فرایند جذب فنل توسط بسیاری از جاذبها از ایزوترم لانگمویر [۴۰، ۱] و برای بعضی نیز از ایزوترم فروندلیچ [۳۷] تبعیت نموده است. اختلاف و تنوع در گزارش‌ها به دلیل تنوع جاذب‌ها، اصلاحات اعمال شده بر روی جاذب‌ها و شرایط آزمایش است. براساس یافته‌های این مطالعه، جاذب پامیس - بی متال قابلیت مناسبی برای جذب فنل از فاضلاب دارد.

### تقدیر و تشکر:

نویسندگان مقاله از حمایت مالی و فنی دانشگاه علوم پزشکی بوشهر در اجرای این مطالعه قدردانی می‌نمایند.

### REFERENCES

1. Liu QS, Zheng T, Wang P, Jiang JP, Li N. Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. *Chemical Engineering Journal* 2010;157(2-3):348-356.
2. Cao CY, Meng LK, Zhao YH. Adsorption of phenol from wastewater by organo-bentonite. *Desalination and Water Treatment Journal* 2013. DOI: 10.1080/19443994.2013.803649 (In press).
3. Ahmed AB, Jibril B, Danwittayakul S, Dutta J. Microwave-enhanced degradation of phenol over Ni-loaded ZnO nanorods catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental journal* 2014;156-157:456-465.
4. Knop A, Pilato LA. Phenolic resins: chemistry, applications and performance: future directions: Springer-Verlag Berlin journal 1985: 123.
5. Dong Y, Han Z, Dong S, Wu J, Ding Z. Enhanced catalytic activity of Fe bimetallic modified PAN fiber complexes prepared with different assisted metal ions for degradation of organic dye. *Catalysis Today journal* 2011;175(1):299-309.
6. Rzeszutek K, Chow A. Extraction of phenols using polyurethane membrane. *journal of Talanta* 1998;46(4):507-519.
7. Liu J, Jia X, Wen J, Zhou Z. Substrate interactions and kinetics study of phenolic compounds biodegradation by *Pseudomonas sp. cbp1-3*. *Biochemical Engineering Journal* 2012;67:156-166.
8. Hurwitz G, Pornwongthong P, Mahendra S, Hoek EMV. Degradation of phenol by synergistic chlorine-enhanced photo-assisted electrochemical oxidation. *Chemical Engineering Journal* 2014;240:235-243.



9. Ahmed S, Rasul MG, Martens WN, Brown R, Hashib MA. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. *Desalination journal* 2010;261(1–2):3-18.
10. Dąbrowski A, Podkościelny P, Hubicki Z, Barczak M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon- a critical review. *Chemosphere journal* 2005;58(8):1049-70.
11. Abdelwahab O, Amin N. Adsorption of phenol from aqueous solutions by *Luffa cylindrica* fibers: Kinetics, isotherm and thermodynamic studies. *The Egyptian Journal of Aquatic Research* 2013;39(4):215-23.
12. Asgari G, Roshani B, Ghanizadeh G. The investigation of kinetic and isotherm of fluoride adsorption onto functionalize pumice stone. *Journal of Hazardous Materials* 2012;217:123-132.
13. Akbal F. Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto pumice powder. *Journal of Colloid and Interface Science* 2005;286(2):455-458.
14. Kaplan Bekaroglu SS, Yigit NO, Karanfil T, Kitis M. The adsorptive removal of disinfection by-product precursors in a high-SUVA water using iron oxide-coated pumice and volcanic slag particles. *Journal of Hazardous Materials* 2010;183(1-3):389-394.
15. Onar AN, Öztürk B. Adsorption of phosphate onto pumice powder. *Journal of Environmental technology*. 1993;14(11):1081-1087.
16. Akbal F. Sorption of phenol and 4-chlorophenol onto pumice treated with cationic surfactant. *Journal of Environmental Management* 2005;74(3):239-244.
17. Fu F, Dionysiou DD, Liu H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review. *Journal of Hazardous Materials* 2014; 267: 194–205.
18. Ramavandi B, Mortazavi SB, Moussavi G, Ranjbar B, Mamisaheby S. Experimental investigation of the chemical reduction of nitrate in water by Mg and Cu/Mg bimetallic particles in the absence of any pH-control mechanism. *Fresenius Environmental Bulletin journal* 2011;20(9):2475-2484.
19. Zhou T, Li Y, Lim T-T. Catalytic hydrodechlorination of chlorophenols by Pd/Fe nanoparticles: Comparisons with other bimetallic systems, kinetics and mechanism. *Journal of Separation and Purification Technology* 2010;76(2):206-214.
20. Zhuang Y, Ahn S, Seyfferth AL, Masue-Slowey Y, Fendorf S, Luthy RG. Dehalogenation of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyl by bimetallic, impregnated, and nanoscale zerovalent iron. *Environmental Science & Technology journal* 2011;45(11):4896-4903.
21. Ramavandi B, Mortazavi S, Moussavi G, Khoshgard A, Jahangiri M. Experimental investigation of the chemical reduction of nitrate ion in aqueous solution by Mg/Cu bimetallic particles. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis journal* 2011;102(2):313-329.
22. Ahmadpour A, Tahmasbi M, Bastami TR, Besharati JA. Rapid removal of cobalt ion from aqueous solutions by almond green hull. *Journal of Hazardous Materials* 2009;166(2):925-930.
23. He F, Zhao D. Preparation and characterization of a new class of starch-stabilized bimetallic nanoparticles for degradation of chlorinated hydrocarbons in water. *Environmental Science & Technology Journal* 2005;39(9):3314-20.
24. Association APH. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, Washington, DC National government publication: 21 st 1998; p:1268.

25. Altenor S, Carene B, Emmanuel E, Lambert J, Ehrhardt J-J, Gaspard S. Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation. *Journal of Hazardous Materials* 2009;165(1):1029-1039.
26. Asgari G, Ramavandi B, Sahebi S. Removal of a cationic dye from wastewater during purification by *Phoenix dactylifera*. *Desalination and Water Treatment journal* 2013;1-12. DOI: 10.1080/19443994.2013.823358. (In press).
27. Dien NT, De Windt W, Buekens A, Chang MB. Application of bimetallic iron (BioCAT slurry) for pentachlorophenol removal from sandy soil. *Journal of Hazardous Materials* 2013;252:83-90.
28. Li J-M, Meng X-G, Hu C-W, Du J. Adsorption of phenol, p-chlorophenol and p-nitrophenol onto functional chitosan. *Bioresource Technology journal* 2009;100(3):1168-1173.
29. Yang G, Chen H, Qin H, Feng Y. Amination of activated carbon for enhancing phenol adsorption: effect of nitrogen-containing functional groups. *Applied Surface Science journal* 2014;293: 299-305.
30. Cozzi F, Cinquini M, Annuziata R, Siegel JS. Dominance of polar/ pi. over charge-transfer effects in stacked phenyl interactions. *Journal of the American Chemical Society* 1993;115(12):5330-5331.
31. Haydar S, Ferro-Garcia M, Rivera-Utrilla J, Joly J. Adsorption of p-nitrophenol on an activated carbon with different oxidations. *Journal of Carbon* 2003;41(3):387-395.
32. Jung M-W, Ahn K-H, Lee Y, Kim K-P, Rhee J-S, Tae Park J, et al. Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons (GAC). *Microchemical Journal* 2001;70(2):123-131.
33. Pradeep T. Noble metal nanoparticles for water purification: a critical review. *Journal of Thin solid films* 2009;517(24):6441-6478.
34. Hussain S, Roberts E, Asghar H, Campen A, Brown N. Oxidation of phenol and the adsorption of breakdown products using a graphite adsorbent with electrochemical regeneration. *Electrochimica Acta journal* 2013;92:20-30.
35. Li X-y, Cui Y-h, Feng Y-j, Xie Z-m, Gu J-D. Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes. *Water Research journal* 2005;39(10):1972-1981.
36. Abdelkreem M. Adsorption of Phenol from Industrial Wastewater Using Olive Mill Waste. *APCBEE Procedia Journal* 2013;5:349-357.
37. AH M. The Use of Sawdust as by Product Adsorbent of Organic Pollutant from Wastewater: Adsorption of phenol. *Energy Procedia journal* 2012;18:905-914.
38. Bansal M, Singh D, Garg V. A comparative study for the removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agriculture wastes' carbons. *Journal of Hazardous Materials* 2009;171(1):83-92.
39. Asgari G, Ramavandi B, Rasuli L, Ahmadi M. Cr (VI) adsorption from aqueous solution using a surfactant-modified Iranian zeolite: characterization, optimization, and kinetic approach. *Desalination and Water Treatment journal* 2013;51(31-33):6009-6020.
40. Giraldo L, Moreno-Piraján JC. Study of adsorption of phenol on activated carbons obtained from eggshells. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2014;(106): 41-47.

## Study of phenol adsorption from wastewater using pumice modified by Mg/Cu bimetallic particles

Ghorban Asgari (PhD)<sup>1</sup> , Bahman Ramavandi (PhD)<sup>\*1</sup>

1. Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

2. Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Bushehr University of Medical Sciences, Bushehr, Iran

### ABSTRACT

**Background and Aims:** The major sources of phenol pollution in the aquatic environment are wastewaters from dyeing, pesticide, polymeric resins, petroleum and petrochemicals industries. Introducing phenolic compounds into the environment especially water bodies are one of the most important issues due to their toxicity for human and aquatic organisms. The aim of this work was to assess the capability of pumice- bimetal particles as an adsorbent for phenol removal from wastewater.

**Materials and Methods:** In this experimental study, the pumice volcanic stone that was provided from the Kurdistan province was used. The pumice particles (mesh 30) were modified by metals of magnesium and copper, as bimetal compound. The functional groups and specific surface area of pumice-bimetal particles were determined. After the preparation of a synthetic wastewater contain phenol, the influences of parameters including wastewater pH (2–12), reaction time (3–60 min), initial phenol concentration (25- 150 mg/L), and the adsorbent dose (0.5–2.5 mg/L) were investigated. The phenol concentration was measured using photometric method. Adsorption isotherm was evaluated using Freundlich and Langmuir models.

**Results:** The specific surface area, total pore volume, and mean pore diameter were determined to 4.67 m<sup>2</sup>/g, 0.0046 m<sup>3</sup>/g, and 48.23 nm, respectively. Results showed that the pumice-bimetal exhibited the best performance for phenol removal (97.3%) at dose 2 mg/L, pH 8, and contact time 30 min. The equilibrium data fitted well with the Freundlich model ( $R^2= 0.985$ ).

**Conclusions:** According to results, the pumice-bimetal particles are an efficient adsorbent and promising option for eliminating various concentrations of phenol from water and wastewater.

**Key words:** Adsorption, Isotherm, Phenol, Pumice-bimetal, Wastewater.

### \*Corresponding Author:

School of Health, Bushehr University of Medical Sciences, Sabzabad Bolvd, Rishahr, Bushehr

**Email:** ramavandi\_b@yahoo.com

**Received:** 12 Oct. 2013

**Accepted:** 18 Jun. 2014