

Synthesis of iron nanoparticles and evaluation of their operation in phenol and 2-chlorophenol removal from aqueous solution

Hasti Daraei^{*1}, Hossein Kamali²

1. Department of Environmental Health Engineering, Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran

2. Research Center of Natural Product Safety and Medicinal Plants, North Khorasan University of Medical Sciences, Bojnurd, Iran

ABSTRACT

Background and Aims: Phenol and chlorophenol are among the serious pollutants in industrial effluents. These pollutants in drinking water have a medicinal taste and are quite pronounced and objectionable. The aim of this research was investigation the feasibility potential of nano particle zero valent iron for phenol and chlorophenol removal from aqueous solutions.

Materials and Methods: nZVI was synthesized by reduction of ferric chloride by sodium borohydrid. Finally, the chemical and physical characterization of sorbents carried out with SEM analysis. The Batch experiment was conducted to evaluate the effect of pH, chlorophenol and phenol concentration, sorbent dosage, contact time and temperature. Then for experiments the central composite design (CCD) was applied to appraisal the effect of these variables.

Results: Results showed that the adequate initial concentration for phenol removal, pH, contact time, and dosage of nZVI were at 5 mg/L, 2, 54.75 min, and 1.40 g, respectively. Also results showed that the adequate initial concentration for chlorophenol removal, pH, contact time, and dosage of nZVI were at 5 mg/L, 4, 70 min and, 1.33g, respectively.

Conclusion: According to the results of this study and high resistance in degradation by biological processes, iron nano particles can be used for phenol removal and its compound. Also, the results of the CCD showed that the fundamental parameters resulted from pH and phenol concentration having an intense effect on the efficiency.

Key words: nano particle, effluent, phenol, chlorophenol

*Corresponding Author:

Department of Environmental Health Engineering, Alborz University of Medical

Tel: +982634643254

Email: hasti.daraei@yahoo.com

Received: 6 Nov. 2013

Accepted: 13 Jan. 2014

سنتر نانو ذرات آهن صفر و ارزیابی عملکرد این نانوذرات در حذف فنل و ۲-کلروفنل از

محلول‌های آبی

هستی دارائی^{۱*}، حسین کمالی^۲

^۱ عضو هیئت علمی دانشگاه علوم پزشکی البرز، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط، کرج، ایران
^۲ مرکز تحقیقات ایمنی فرآورده‌های طبیعی و گیاهان دارویی، دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی، بجنورد، ایران

چکیده

زمینه و هدف: فنل و کلروفنل از جمله آلاینده‌های سمی و خطرناک در پساب و فاضلاب‌های صنعتی می‌باشند. این آلاینده‌ها قادرند در آب آشامیدنی یک طعم دارویی ایجاد کرده که کاملاً مشخص و اعتراض آمیز است. حذف فنل و مشتقات آن از فاضلاب صنعتی و آب زیرزمینی یک مشکل جدی می‌باشد. هدف از این کار بررسی امکان‌سنجی پتانسیل نانوذرات آهن در حذف فنل و ۲-کلروفنل از محلول‌های آبی بود.

مواد و روش‌ها: نانو ذرات آهن با روش احیاء کلرید آهن توسط بوروهیدرید سدیم ساخته شد. در نهایت مشخصات فیزیکی نانوذرات با استفاده از آنالیز SEM تعیین شد. سپس آزمایشات بسته به منظور ارزیابی اثر pH، غلظت فنل و کلروفنل، مقدار جاذب و زمان تماس محاسبه گردید. برای آزمایشات از روش پاسخ سطحی بر مبنای Central Composite Design (CCD) به منظور ارزیابی اثر متقابل این متغیرها استفاده شد.

یافته‌ها: نتایج مربوط به حذف فنل با نانوذرات آهن نشان داد که ماکزیم راندمان ۱۰۰٪ در ۲ pH، غلظت ۵ mg/l فنل، زمان تماس ۵۴.۷۵ دقیقه و مقدار نانوذرات ۱/۴۰ گرم بدست آمد. نتایج مربوط به حذف کلروفنل با نانوذرات آهن نشان داد که غلظت، pH، زمان تماس و مقدار nZVI بینه برای این آزمایشات به ترتیب در ۵ mg/l، ۴، ۷۰ دقیقه و ۱/۳۳ گرم بدست آمد.

نتیجه‌گیری: با توجه به نتایج بدست آمده از این مطالعه و مقاومت بالا در تجزیه زیستی، میتوان از نانوذرات آهن در مقادیر کم برای حذف فنل و مشتقات آن استفاده کرد. همچنین نتایج مربوط به آنالیز CCD نشان داد که پارامترهای اصلی تاثیر گذار بر این آزمایش pH و غلظت اولیه می‌باشد.

کلید واژه‌ها: نانوذرات، پساب، فنل، کلروفنل

*آدرس نویسنده مسئول:

دانشگاه علوم پزشکی البرز، دانشکده بهداشت - تلفن تماس ۳۴۶۴۳۲۵۴ - ۰۲۱

Email: hasti.daraei@yahoo.com

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۲/۸/۱۵

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۲/۱۰/۲۳

مقدمه

آلوده شدن منابع آب به فنل و ترکیبات فنلی یک مشکل جدی و تهدیدی برای سلامتی انسان، به دلیل سمیت بالای آنها محسوب می‌شود [۱]. فنل یک ترکیب آروماتیک و از مشتقات بنزن بوده؛ حلالیت بسیار بالایی در آب دارد و در طبیعت بسیار سمی می‌باشد. این ماده بی رنگ، رطوبت پذیر و کریستالی است که در اثر اکسیداسیون در هوا به رنگ صورتی در می‌آید. پس از حل شدن در آب خاصیت بسیار کم اسیدی به آب می‌دهد. وزارت جنگلها و محیط زیست آمریکا (MOEF) Ministry of Environment and Forests و آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA) Environmental Protection Agency فنل را بعنوان یک ماده آلوده کننده در فهرست‌های خود قرار داده اند [۲، ۳]. ترکیبات فنلی یکی از مهمترین مواد آلاینده هستند که موجب سمی شدن منابع آب می‌گردند. حضور فنل و مشتقات آن در آب و فاضلاب بدلیل سمیت و تهدیدی که برای زندگی انسان، حیوان و محیط ایجاد می‌کند یک نگرانی عمده محسوب می‌شود [۱]. ترکیبات فنلی در حضور کلر در آب تشکیل کمپلکس‌هایی با طعم و بوی قابل اعتراض می‌دهد. این عمل جانشینی با کلر نه تنها باعث افزایش طعم و بو می‌گردد بلکه اثرات سمی نیز دارد [۴]. کلروفنل یکی از مهمترین ترکیبات فنل می‌باشد، بطور گسترده‌ای در تولید حشره کشها، قارچ کشها، علف کشها، مواد دارویی و همچنین به عنوان ماده نگهدارنده در چوب، رنگ‌های نقاشی، چرم و غیره بکار می‌رود [۵، ۶]. کلرو فنلها ترکیبات بسیار پایداری هستند که به مقدار فراوان در پساب صنایع وجود دارند. ترکیبات فنل بطور گسترده ای در انواع محصولات تجاری، در انواع گوناگونی از رزینها، چسبها و پلی آمیدها برای کاربردهای گوناگون بکار می‌روند. کلروفنلها از دسته ترکیبات آلی هستند که با استخلاف یک یا چند اتم کلر به روی یک حلقه فنلی تشکیل می‌شوند. بنابراین نوزده نوع مختلف از کلروفنلها وجود دارد [۷]. حلالیت کلروفنلها در آب کم می‌باشد، در عین حال این حلالیت با افزایش تعداد کلر در ساختمان مولکولی آنها کاهش می‌یابد. علاوه بر این اتم‌های کلر قابلیت تجزیه پذیری بیولوژیکی ترکیبات کلروفنل را نیز کاهش می‌دهند [۸]. بیشتر کلروفنلها سمی و سرطانزا بوده و تجزیه آنها دشوار است و دارای پایداری بالا در آب می‌باشند. اکثر کلروفنلها در لیست آلاینده‌های دارای تقدم USEPA شناخته شده‌اند. سوزاندن، رهاسازی در هوا، جذب سطحی، اکسیداسیون تر، اکسیداسیون الکتروشیمیایی، اکسیداسیون بیولوژیکی و اکسیداسیون شیمیایی

پیشرفته از مهمترین روش‌های تصفیه ترکیبات فنلی می‌باشد. در سالهای اخیر کاربرد آهن صفر ظرفیتی و نانوذرات آهن به عنوان یک عامل احیا کننده در حذف ترکیباتی نظیر حلالهای کلرینه، آلیفاتیک‌های هالوژنه Organic Volatile (VOCS) Compounds، آروماتیک‌های پلی‌هالوژنه نظیر (PCBS) Poly Chlorinated Biphenyls و سایر ترکیبات آلی مورد مطالعه زیادی قرار گرفته است [۹].

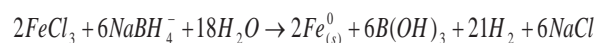
نانوذرات آهن صفر ظرفیتی عوامل احیاء کننده قوی می‌باشند و توانایی احیای ترکیبات آلی کلردار و سایر ترکیبات آلی را دارند. از ویژگیهای این روش فراوانی و سهولت دسترسی به ZVI؛ عدم افزایش مواد شیمیایی مضر به محیط زیست جهت حذف کلروفنل و فنل و سادگی حذف آهن افزوده شده به سیستم می‌باشد. از طرف دیگر در مقایسه با روش‌های متداول حذف کلروفنل این روش از هزینه کمتری برخوردار است و همچنین انتظار می‌رود کارایی این روش از سایر روش‌های حذف کلروفنل بالاتر باشد. در مجموع محاسن بر شمرده شده به کاربرد این روش جهت حذف کلروفنل ویژگی خاصی خواهد داد. اندازه ذره یک ویژگی نسبتاً مهم ذرات در جذب و واکنش با آلاینده‌هاست بنابراین هرچه اندازه ذره کمتر و سطح مقطع ذره بیشتر شود میزان واکنش پذیری این ذرات افزایش می‌یابد. نانوذرات آهن به دلیل سطح موثر بالا، میزان آلاینده را بصورت قابل توجه ای کاهش می‌دهد [۱۰، ۱۱].

هدف از این مطالعه بررسی حذف فنل و کلروفنل از محیط‌های آبی با استفاده از نانوذرات آهن تولیدی و پارامترهای موثر بر آن با روش آماری پاسخ سطحی بوده است. این روش آماری امکان دسترسی به بهترین نتایج با حداقل آزمایشات، بررسی همزمان اثر متقابل ۲ پارامتر با گرافهای ۳ بعدی را فراهم می‌کند.

مواد و روش‌ها

در این تحقیق نانوذرات آهن با ظرفیت صفر با روش احیاء کلرید آهن سه ظرفیتی به آهن صفر ظرفیتی بوسیله واکنش احیایی آن سه ظرفیتی ۰/۱ مولار با بوروهیدرید سدیم ۰/۱۶ مولار بصورت زیر تولید گردید:

(۱):



در این روش تولید، نانو ذرات آهن صفر با افزودن آهسته و قطره قطره محلول بوروهیدرید سدیم به محلول نمک‌های آهن انجام می‌گیرد.

(۲):

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_j \cdot X_i + \sum \beta_{jj} \cdot X_j^2 + \sum \beta_{jk} \cdot X_j \cdot X_k$$

که در آن: Y : راندمان، β_0 : نقطه تقاطع، β_j : ضریب خطی، β_{jj} : مجذور ضریب، β_{jk} : ضریب برهم کنش، X_i ، X_j^2 ، X_j ، X_k سطح متغیرهای مستقل

جدول ۱- رنج متغیرها برای روش central composite design

متغیرهای مستقل	سطوح				
	$+\alpha$	۱	۰	-۱	$-\alpha$
pH	۱۰	۸	۶	۴	۲
غلظت فنل/کلروفنل (mg/L)	۴۵	۳۵	۲۵	۱۵	۵
زمان (دقیقه)	۸۵	۶۵	۴۵	۲۵	۵
مقدار پودر آهن (گرم)	۲/۵	۲	۱/۵	۱	۰/۵

جدول ۲- برآورد تعداد نمونه‌ها با روش پاسخ سطحی

RunOrder	Phenol concentration	pH	time	dosage
۱	۳۵	۴	۶۵	۱،۰
۲	۵	۶	۴۵	۱،۵
۳	۳۵	۴	۶۵	۲،۰
۴	۱۵	۸	۶۵	۲،۰
۵	۲۵	۱۰	۴۵	۱،۵
۶	۲۵	۲	۴۵	۱،۵
۷	۲۵	۶	۴۵	۱،۵
۸	۱۵	۴	۲۵	۱،۰
۹	۲۵	۶	۴۵	۲،۵
۱۰	۱۵	۸	۲۵	۲،۰
۱۱	۲۵	۶	۴۵	۱،۵
۱۲	۴۵	۶	۴۵	۱،۵
۱۳	۲۵	۶	۴۵	۱،۵
۱۴	۳۵	۴	۲۵	۱،۰
۱۵	۳۵	۸	۲۵	۱،۰
۱۶	۲۵	۶	۴۵	۱،۵
۱۷	۲۵	۶	۸۵	۱،۵
۱۸	۱۵	۸	۲۵	۱،۰
۱۹	۲۵	۶	۴۵	۰،۵
۲۰	۱۵	۴	۶۵	۱،۰
۲۱	۳۵	۸	۶۵	۱،۰
۲۲	۱۵	۸	۶۵	۱،۰
۲۳	۲۵	۶	۵	۱،۵
۲۴	۲۵	۶	۴۵	۱،۵
۲۵	۳۵	۸	۲۵	۲،۰
۲۶	۲۵	۶	۴۵	۱،۵
۲۷	۳۵	۸	۶۵	۲،۰
۲۸	۱۵	۴	۶۵	۲،۰
۲۹	۲۵	۶	۴۵	۱،۵
۳۰	۳۵	۴	۲۵	۲،۰
۳۱	۱۵	۴	۲۵	۲،۰

این واکنش بایستی در زیر هود انجام شود، زیرا در اثر واکنش‌های شیمیایی گاز هیدروژن به عنوان محصول جانبی تولید می‌گردد. علاوه بر این باید از یک اختلاط دهنده مقاوم به انفجار استفاده نمود تا امکان جرقه کاهش یابد. پس از وقوع این واکنش، نانو ذرات آهن به صورت ذرات سیاه رنگ بسیار ریزی ته نشین می‌شوند. چون این ذرات قابلیت تجمع دارند، به منظور جلوگیری از تجمع نانو ذرات تولیدی از نشاسته بعنوان تثبیت کننده استفاده می‌شود. نانو ذرات آهن جدا شده با آب مقطر به مقدار تقریباً ۱۰۰ میلی لیتر به ازای هر گرم شستشو داده و سپس بوسیله فیلتراسیون خلا جدا و با اتانول شسته می‌شود. پس از آماده سازی نانو ذرات تست SEM بر روی آنها انجام شد.

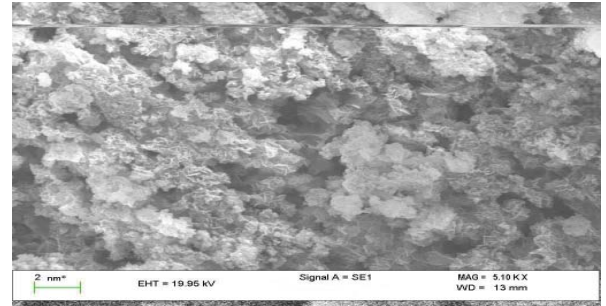
مواد و وسایل: کلیه مراحل آزمایش همچون ساخت نمونه‌ها و معرف‌ها و همچنین نحوه آنالیز نمونه‌ها مطابق با کتاب استاندارد متد انجام شد [۱۲]. آزمایشات جذب در شرایط بسته انجام شدند. برای این منظور ابتدا یک محلول استوک از فنل و کلروفنل با غلظت ۱۰۰ mg/L تهیه گردید. پودر آهن در دوزهای گوناگون و غلظتهای مختلفی از آلاینده به بطریهای ۲۵۰ میلی لیتری اضافه شد. بعد از بدست آمدن مقادیر بهینه، برای جداسازی جاذب از محلول از دستگاه سانتریفوژ و سپس صافی واتمن ۴۲ میکرومتر استفاده شد. در نهایت غلظت باقیمانده از فنل و کلروفنل با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر DR-5000 به ترتیب در طول موجهای ۵۰۰ nm و ۵۲۰ nm اندازه گیری شد. به منظور اطمینان از نتایج، کلیه آزمایشات سه بار تکرار و میانگین مقادیر اندازه گیری شده در تحقیق لحاظ گردید.

آنالیز آماری: نتایج بدست آمده با استفاده از روش آماری Response Surface Method آنالیز شد. بنابراین کلیه آزمایشات بر اساس طراحی آزمایش RSM با ۵ سطح و ۴ متغیر انجام می‌شود که نوع طراحی بصورت Central Composite Design می‌باشد [۱۳].

برای این منظور جهت بررسی کارایی پودر آهن تاثیر پارامترهایی همچون pH، زمان تماس (دقیقه)، غلظت نانو ذرات (گرم) و غلظت اولیه فنل و کلروفنل (میلی گرم بر لیتر) بصورت مجزا بررسی می‌گردد. در نهایت در این روش از نرم افزار Minitab software package برای طراحی و ارزیابی این ۴ متغیر وابسته در این ۵ سطح استفاده گردید و جواب نهایی با استفاده از معادله (۲) محاسبه گردید. بنابراین با توجه به جدول ۲ تعداد نمونه‌ها بر آورد شدند.

یافته‌ها

مشخصات ساختاری نانوذرات: برای این منظور تست SEM بر روی این ذرات انجام شد. شکل ۱ نتایج این آنالیز را نشان می‌دهد.



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی از نانوذرات سنتز شده

نتایج مربوط به حذف فنل و کلروفنل توسط نانوذرات آهن با روش RSM:

شرایط بهینه: در رابطه با حذف فنل RSM پیش بینی کرد که جهت دست یابی به ماکزیم راندمان ۱۰۰٪ مقادیر بهینه برای

pH، غلظت اولیه، زمان تماس و مقدار نانوذرات به ترتیب ۲، ۵ میلی گرم در لیتر، ۵۴/۷۵ دقیقه و ۱/۴۰ گرم می‌باشند. در رابطه با حذف کلروفنل ماکزیم راندمان ۱۰۰٪ در ۴ pH، غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر، ۷۰ دقیقه و مقدار جاذب ۱/۳۳ گرم بدست خواهد آمد. یک معادله چند فرمولی درجه دوم (۳) برای پیش بینی راندمان بعنوان یک عملکردی از متغیرهای گوناگون بکار گرفته شد. نتایج مربوط به پیش بینی راندمان در جداول ۳ و ۴ آورده شده است.

(۳):

$$Y = -4685.08 - 327.65 T - 2989.40 D - 18.28 t + 21.96 \text{ pH} + 4.21 C_p - 15.60 T^2 - 507.23 D^2 - 0.06 t^2 - 11.31 \text{ pH}^2 - 70.05 T \times D - 1.91 T \times t + 18.03 T \times \text{pH} + 0.39 T \times C_p - 4.14 D \times t + 0.34 \text{ pH} \times C_p$$

که در این معادله T: دما، C_p غلظت فنل و کلروفنل، t زمان و D مقدار جاذب می‌باشد.

جدول ۳ - راندمان سطوح متفاوت انتخاب شده از متغیرها برای نانوذرات آهن و فنل

راندمان پیش بینی شده (%)	راندمان مشاهده شده (%)	مقدار نانو ذرات (g)	زمان (min)	غلظت فنل (mg/L)	pH	ردیف
۶۷/۵۲۱۱	۶۸/۳۴	۱	۲۵	۱۵	۴	۱
۵۷/۷۲۷۷	۶۰/۲۰	۱	۲۵	۳۵	۴	۲
۲۷/۶۰۲۸	۲۸/۳۰	۱	۲۵	۱۵	۸	۳
۲۷/۸۹۴۴	۲۶/۴۰	۱	۲۵	۳۵	۸	۴
۷۷/۷۶۱۱	۷۸/۸۰	۱	۶۵	۱۵	۴	۵
۶۷/۲۲۷۷	۶۶/۴۵	۱	۶۵	۳۵	۴	۶
۳۵/۱۰۲۸	۳۳/۱۰	۱	۶۵	۱۵	۸	۷
۳۲/۶۵۴۴	۳۰/۵۰	۱	۶۵	۳۵	۸	۸
۸۱/۹۸۶۱	۸۵/۰۰	۲	۲۵	۱۵	۴	۹
۶۴/۰۲۷۷	۶۶/۵۰	۲	۲۵	۳۵	۴	۱۰
۳۵/۵۵۲۸	۳۵/۸۰	۲	۲۵	۱۵	۸	۱۱
۲۶/۶۷۹۴	۳۶/۵۰	۲	۲۵	۳۵	۸	۱۲
۹۱/۵۳۶۱	۹۳/۵۰	۲	۶۵	۱۵	۴	۱۳
۷۰/۸۳۷۷	۷۱/۰۰	۲	۶۵	۳۵	۴	۱۴
۴۱/۳۶۲۸	۳۹/۷۵	۲	۶۵	۱۵	۸	۱۵
۲۹/۷۴۹۴	۲۸/۴۰	۲	۶۵	۳۵	۸	۱۶
۵۹/۹۷۹۰	۵۸/۸۰	۱/۵	۴۵	۲۵	۶	۱۷
۵۹/۹۷۹۰	۵۹/۰۰	۱/۵	۴۵	۲۵	۶	۱۸
۵۹/۹۷۹۰	۵۹/۲۰	۱/۵	۴۵	۲۵	۶	۱۹
۵۹/۹۷۹۰	۵۷/۶۰	۱/۵	۴۵	۲۵	۶	۲۰
۶۵/۲۱۷۸	۶۳/۳۰	۱/۵	۴۵	۵	۶	۲۱
۴۴/۸۱۱۲	۴۵/۴۰	۱/۵	۴۵	۴۵	۶	۲۲
۷۷/۹۱۷۸	۷۲/۰۰	۱/۵	۴۵	۲۵	۲	۲۳
-۲/۰۸۸۸	۲/۵۰	۱/۵	۴۵	۲۵	۱۰	۲۴
۳۴/۳۵۹۵	۳۰/۵۰	۱/۵	۵	۲۵	۶	۲۵
۴۸/۶۶۹۵	۵۱/۲۰	۱/۵	۸۵	۲۵	۶	۲۶
۴۷/۴۳۴۵	۴۷/۸۰	۰/۵	۴۵	۲۵	۶	۲۷
۵۹/۹۹۴۵	۵۸/۳۰	۲/۵	۴۵	۲۵	۶	۲۸
۵۴/۹۴۲۰	۵۷/۸۰	۱/۵	۴۵	۲۵	۶	۲۹
۵۴/۹۴۲۰	۵۷/۴۰	۱/۵	۴۵	۲۵	۶	۳۰

جدول ۴ - راندمان سطوح متفاوت انتخاب شده از متغیرها برای نانوذرات آهن و کلروفنل

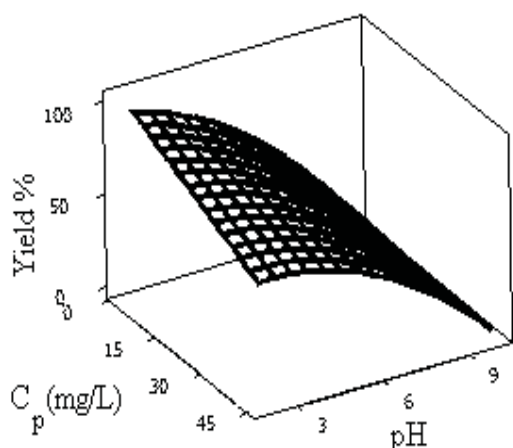
ردیف	pH	غلظت کلروفنل (mg/L)	زمان (min)	مقدار نانو ذرات (g)	راندمان مشاهده شده (%)	راندمان پیش بینی شده (%)
۱	۴	۱۵	۲۵	۱	۷۳/۷۰	۷۲/۰۷۹۶
۲	۴	۳۵	۲۵	۱	۶۷/۸۰	۶۷/۰۲۷۵
۳	۸	۱۵	۲۵	۱	۳۸/۳۲	۳۸/۴۰۷۵
۴	۸	۳۵	۲۵	۱	۳۸/۹۰	۳۹/۵۸۷۹
۵	۴	۱۵	۶۵	۱	۸۶/۴۰	۸۴/۷۲۷۵
۶	۴	۳۵	۶۵	۱	۷۳/۳۰	۷۲/۵۶۷۹
۷	۸	۱۵	۶۵	۱	۵۲/۲۰	۵۲/۹۳۷۹
۸	۸	۳۵	۶۵	۱	۴۷/۱۵	۴۷/۰۱۰۸
۹	۴	۱۵	۲۵	۲	۹۰/۷۰	۸۹/۹۹۴۲
۱۰	۴	۳۵	۲۵	۲	۷۶/۹۰	۷۴/۹۰۹۶
۱۱	۸	۱۵	۲۵	۲	۴۷/۶۰	۴۷/۰۷۹۶
۱۲	۸	۳۵	۲۵	۲	۳۷/۴۰	۳۸/۲۲۷۵
۱۳	۴	۱۵	۶۵	۲	۱۰۰/۰۰	۹۸/۰۵۹۶
۱۴	۴	۳۵	۶۵	۲	۷۶/۸۰	۷۵/۸۶۷۵
۱۵	۸	۱۵	۶۵	۲	۵۷/۱۰	۵۷/۰۲۷۵
۱۶	۸	۳۵	۶۵	۲	۴۰/۷۰	۴۱/۰۶۷۹
۱۷	۶	۲۵	۴۵	۱/۵	۸۳/۴۰	۸۵/۲۰۴۶
۱۸	۶	۲۵	۴۵	۱/۵	۶۳/۹۰	۶۴/۱۹۲۹
۱۹	۶	۲۵	۴۵	۱/۵	۶۸/۳۰	۷۲/۴۳۴۶
۲۰	۶	۲۵	۴۵	۱/۵	۶/۰۰	۳/۹۶۲۹
۲۱	۶	۵	۴۵	۱/۵	۵۵/۰۰	۵۵/۹۵۴۶
۲۲	۶	۴۵	۴۵	۱/۵	۷۰/۳۰	۷۱/۴۴۲۹
۲۳	۲	۲۵	۴۵	۱/۵	۶۵/۹۰	۶۶/۵۶۲۹
۲۴	۱۰	۲۵	۴۵	۱/۵	۷۷/۱۰	۷۸/۵۳۴۶
۲۵	۶	۲۵	۵	۱/۵	۷۰/۴۰	۷۰/۷۰۰۰
۲۶	۶	۲۵	۸۵	۱/۵	۷۰/۸۰	۷۰/۷۰۰۰
۲۷	۶	۲۵	۴۵	۰/۵	۷۱/۰۰	۷۰/۷۰۰۰
۲۸	۶	۲۵	۴۵	۲/۵	۷۰/۵۰	۷۰/۷۰۰۰
۲۹	۶	۲۵	۴۵	۱/۵	۷۰/۷۰	۷۰/۷۰۰۰
۳۰	۶	۲۵	۴۵	۱/۵	۷۰/۹۰	۷۰/۷۰۰۰

در نهایت RSM که از طراحی یک آزمایش بدست آمد با استفاده از آنالیز نتایج و آزمون ANOVA ارزیابی شد. نتایج آنالیزهای آماری شامل ارزیابی عدد رگرسیون، t-test و p-values برای راندمان در جداول ۵ و ۶ آورده شده‌اند. مطابق نتایج R^2 تنظیم شده برای فنل با نانوذرات آهن برای راندمان حدود ۹۷/۳۸ بوده و این بدان معناست که مدل توسعه یافته قادر به پیش بینی کامل راندمان می‌باشد. ضریب رگرسیون خطی برای این راندمان تقریباً ۹۹/۵۶ بوده که این انجام درست مدل را بر مبنای مشاهدات و پیش بینی نشان می‌دهد. همچنین میزان معنادار بودن هر ضریب با استفاده از t-test و p-values در جداول ۵ و ۶ نشان داده شده است.

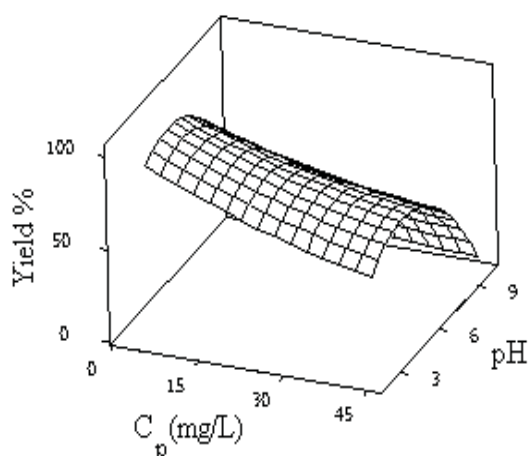
مبنای مشاهدات و پیش بینی نشان می‌دهد. مطابق نتایج R^2 تنظیم شده برای کلروفنل برای راندمان حدود ۹۹/۱۷ بوده و این بدان معناست که مدل توسعه یافته قادر به پیش بینی کامل راندمان می‌باشد. ضریب رگرسیون خطی برای این راندمان تقریباً ۹۸/۷۴ بوده که این انجام درست مدل را بر

تاثیر غلظت فنل و کلروفنل: در شکل های ۲ و ۳ نتایج مربوط به اثر غلظت اولیه فنل و کلروفنل در میزان حذف آنها توسط نانوذرات آهن ذکر شده را در مقابل pH نشان می دهد. نتایج حاکی از آن می باشد که هرچه غلظت اولیه فنل و کلروفنل بیشتر شود میزان حذف آن کاهش می یابد و حداکثر راندمان (۱۰۰٪) برای غلظت ۵ میلی گرم در لیتر مشاهده گردید.

تاثیر pH: شکل های ۲ و ۳ نتایج مربوط به اثر pH در محدوده های اسیدی، خنثی و قلیایی در حذف فنل و کلروفنل نشان می دهد. در رابطه با فنل همانطور که از شکل های مربوطه مشخص است با افزایش pH راندمان حذف کاهش می یابد. همانگونه که از نتایج پیداست بالاترین راندمان برای حذف فنل با نانوذرات آهن در pH ۲ و برای حذف کلروفنل با نانوذرات آهن در pH ۴ بدست آمد.



شکل ۲- پاسخ سطحی % راندمان حذف فنل در برابر pH و مقدار نانوذرات



شکل ۳- پاسخ سطحی % راندمان حذف کلروفنل در برابر pH و مقدار نانوذرات

جدول ۵ - ضرایب رگرسیون، t-test، و p-values برای حذف فنل با نانوذرات آهن بر ای مدل برآورد شده با نرم افزار Minitab

متغیرها	راندمان	ضریب رگرسیون	t-value	p-value
ثابت	۵۷/۴۶۰۵		۴۲/۰۸۸	۰/۰۰۰
D (g)	۳/۱۴۰۰		۴/۶۵۷	۰/۰۰۰
t (min)	۳/۵۷۷۵		۵/۳۰۶	۰/۰۰۰
pH	-۲۰/۰۰۱۷		-۲۹/۶۶۵	۰/۰۰۰
C _p (mg/L)	-۵/۱۰۱۷		-۷/۵۶۶	۰/۰۰۰
D ² (g) ²	-۰/۳۰۶۹		-۰/۴۸۷	۰/۶۳۴
t ² (min) ²	-۳/۳۵۶۹		-۵/۳۲۲	۰/۰۰۰
pH ²	-۴/۲۵۶۹		-۶/۷۴۹	۰/۰۰۰
C _p ² (mg/L) ²	۰/۱۱۸۱		۰/۰۲۹	۰/۹۷۷
pH × C _p (mg/L)	۲/۲۷۱۲		۲/۷۵۰	۰/۰۱۶
C _p (mg/L) × t (min)	-۰/۶۸۵۰		-۰/۸۳۰	۰/۴۲۱
C _p (mg/L) × D (g)	-۲/۲۹۱۳		-۲/۸۷۵	۰/۰۱۵
pH × t (min)	-۰/۹۳۵۰		-۱/۱۳۲	۰/۲۷۷
D (g) × t (min)	-۱/۸۷۸۷		-۲/۲۷۵	۰/۰۳۹
pH × D (g)	-۰/۴۲۲۵		-۰/۵۱۲	۰/۶۱۷

جدول ۶ - ضرایب رگرسیون، t-test، و p-values برای حذف کلروفنل با نانوذرات آهن بر ای مدل برآورد شده با نرم افزار Minitab

متغیرها	راندمان	ضریب رگرسیون	t-value	p-value
ثابت	۷۰/۷۰۰۰		۱۰۸۷۰۸	۰/۰۰۰
C _p (mg/L)	-۵/۲۵۲۹		-۱۴/۹۵۵	۰/۰۰۰
pH	-۱۷/۱۱۷۹		-۴۶/۷۳۶	۰/۰۰۰
t (min)	۳/۸۷۲۱		۱۱/۰۲۴	۰/۰۰۰
D (g)	۲/۹۹۲۹		۸/۵۲۱	۰/۰۰۰
C _p ² (mg/L) ²	۰/۹۹۹۷		۳/۱۰۷	۰/۰۰۷
pH ²	-۸/۱۲۵۳		-۲۵/۲۵۱	۰/۰۰۰
t ² (min) ²	-۱/۷۵۰۳		-۵/۴۴۰	۰/۰۰۰
D ² (g) ²	۰/۴۶۲۲		۱/۴۳۶	۰/۱۷۰
pH × C _p (mg/L)	۱/۵۵۸۱		۳/۶۲۲	۰/۰۰۲
C _p (mg/L) × t (min)	-۱/۷۷۶۹		-۴/۱۳۱	۰/۰۰۱
C _p (mg/L) × D (g)	-۲/۵۰۸۱		-۵/۸۳۰	۰/۰۰۰
pH × t (min)	-۰/۴۷۰۶		۱/۰۹۴	۰/۲۹۰
pH × D (g)	-۱/۸۷۸۷		-۵/۳۷۱	۰/۰۰۰
t (min) × D (g)	-۱/۱۴۵۶		-۲/۶۶۳	۰/۰۱۷

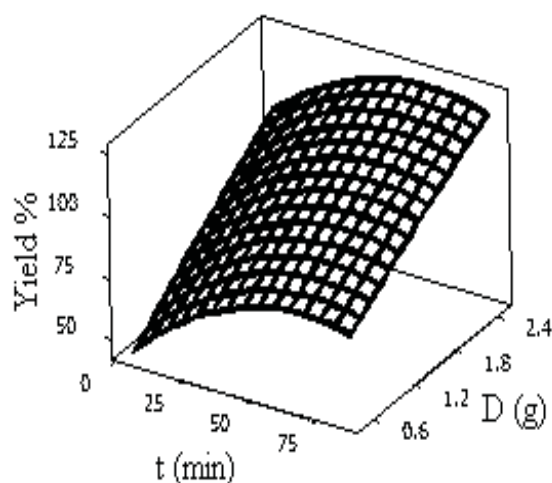
بحث

تأثیر غلظت فنل و کلروفنل و pH: نتایج مربوط به تأثیر غلظت آلاینده و pH با روش پاسخ سطحی در راندمان فرایند در شکل‌های ۲ و ۳ نشان داده شده‌اند. در رابطه با فنل نتایج نشان داد که با افزایش غلظت فنل راندمان حذف کاهش یافت. بالاترین میزان حذف فنل در غلظت ۵ میلی گرم در لیتر و در حدود ۱۰۰٪ بدست آمد. مطابق نتایج بدست آمده حذف فنل و کلروفنل با افزایش غلظت اولیه آنها کاهش یافت. دلیل این امر آن است که با افزایش غلظت فنل و کلروفنل، مولکولهای یونیزه شده بیشتری روی سطح نانو ذرات جذب می‌شود. مقدار زیاد جذب این آلاینده‌ها بر روی سطح این جاذب از واکنش مولکولهای یونیزه شده با حفره‌های فوتونی تولید شده و رادیکال هیدروکسیل به علت عدم تماس مستقیم بین آنها جلوگیری می‌کند بنابراین کارایی فرایند کاهش می‌یابد. این کاهش در راندمان با افزایش غلظت ممکن است در نتیجه کاهش یافتن سطوح فعال با بار مثبت در سطح جاذب باشد زیرا در غلظتهای بالا باندهای فعال به مقدار کمتری در دسترس آلاینده‌ها قرار می‌گیرند و میزان سرعت انتقال جرم در این غلظتها کاهش می‌یابد. همچنین در غلظتهای بالا محل‌های فعال جذب با یونهای آلاینده اشباع می‌شوند. از طرفی با افزایش pH در رنج قلیایی کارایی حذف فنل و کلروفنل کاهش می‌یابد. در شرایط قلیایی، یونهای آهن در اثر برخورد سطح نانوذرات با رادیکالهای هیدروکسیل بصورت محلول در آمده و باعث تولید هیدروکسید آهن می‌شود. عبارات دیگر در شرایط قلیایی، یونهای فروس در اثر برخورد سطح نانوذرات با رادیکالهای هیدروکسیل بصورت محلول در آمده و هیدروکسید فروس رسوب می‌کند. این رسوب، جایگاههای فعال سطحی بر روی نانوذرات را اشغال نموده و از فعالیت بیشتر ممانعت به عمل می‌آورد [۱۴]. در pHهای بالا سطوح محصولات خوردگی nZVI منفی ($\text{Fe(III)} - \text{O}^-$) است که سبب دافعه الکتروستاتیکی می‌گردد. این رفتار وابسته به pH در جذب فنل و کلروفنل، بر روی اکسید آهن، ژئوتیت سنتتیک و مگنتیت نیز مشاهده شده است. همچنین این روند وابستگی به pH در طول فرایند جذب ممکن است به یونیزاسیون جاذب و جذب شونده مربوط می‌شود [۱۵]. در محدوده pH پایین ذرات آهن دارای بار مثبت هستند، که براحتی گونه‌های یونیزه شده فنل و کلروفنل را که دارای بارهای منفی هستند را جذب می‌کنند و یک کشش اساسی با یونهای آلاینده اتفاق می‌افتد. با افزایش pH، با نانوذرات منفی شده و در اثر نیروی دافعه میزان

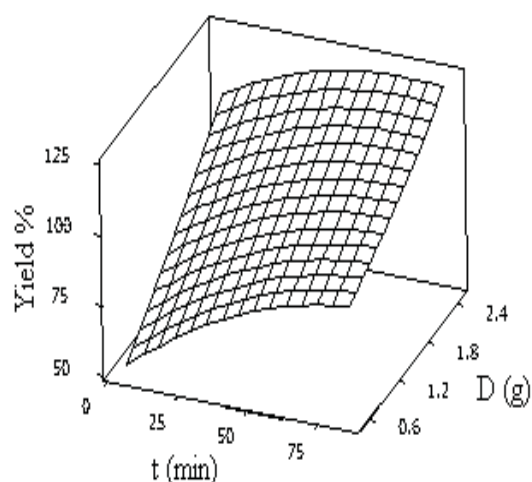
تأثیر زمان تماس: در شکل‌های ۴ و ۵ نتایج مربوط به اثر زمان تماس در کارایی حذف فنل و کلروفنل نشان داده شده است. همانگونه که از نتایج مربوطه پیداست با افزایش زمان تماس تا ۷۵ دقیقه برای حذف فنل و افزایش زمان تماس تا ۷۰ دقیقه برای حذف کلروفنل، راندمان سیستم افزایش می‌یابد.

تأثیر مقدار ماده جاذب: در شکل‌های ۴ و ۵ نتایج مربوط به تأثیر مقدار ماده جاذب در میزان حذف فنل و کلروفنل نشان داده شده است.

همانگونه که در شکل‌های مربوطه مشخص است به منظور حذف فنل و کلروفنل با افزایش مقدار نانوذرات به ترتیب تا ۱/۴ و ۱/۳۳ گرم میزان جذب افزایش می‌یابد.



شکل ۴- پاسخ سطحی % راندمان حذف فنل در برابر زمان و مقدار نانوذرات



شکل ۵- پاسخ سطحی % راندمان حذف کلروفنل در برابر زمان و مقدار نانوذرات

مکانیسمهای برهم کنشی همچون هیدروفوبیک، الکتروستاتیک و اتصالات سطحی باشد [۱۷]. آنالیز آمون آماری واریانس یکطرفه نشان می‌دهد که بین زمان تماس و کارایی حذف فنل و کلروفنل مورد مطالعه توسط جاذب رابطه معنی داری بیان می‌کند ($p\text{-value} < 0/05$). مطابق نتایج با افزایش غلظت نانو ذرات، کارایی حذف افزایش می‌یابد. همچنین علت افزایش کارایی حذف با غلظت نانوذرات، افزایش محل‌های فعال سطحی جذب و امکان برخورد بیشتر بین فنل و کلروفنل با نانوذرات و افزایش واکنشهای اکسیداسیون و احیاء است [۱۸]، [۱۹]. نتایج آمون آماری آنالیز واریانس یکطرفه نشان می‌دهد که بین تغییرات غلظت جاذب مورد مطالعه و راندمان حذف آلاینده‌ها اختلاف آماری معنی داری وجود دارد ($p\text{-value} < 0/05$). این تغییرات به صورت افزایشی می‌باشد یعنی با افزایش غلظت جاذب مورد مطالعه راندمان حذف افزایش می‌یابد. مطابق نتایج بدست آمده از تحقیقات صورت گرفته مهمترین مکانیسمهای دخیل در حذف ترکیبات فنلی در سیستم آهن-آب با افزایش غلظت و زمان تماس شامل موارد زیر می‌باشد [۲۰].

نتیجه گیری

این مطالعه با هدف بررسی تاثیر نانوذرات سنتز شده در حذف فنل و کلروفنل از محیطهای آبی با استفاده از آنالیز آماری RSM انجام شده است. نانوذرات آهن صفر ظرفیتی با روش رسوب دهی با موفقیت سنتز شد. مطالعه جذب فنل و یکی از مشتقات آن در جریان ناپیوسته انجام گردید. نتایج نشان داد که جذب فنل و کلروفنل با نانوذرات صفر ظرفیتی تحت تاثیر شرایط اسیدی محلول و مقدار نانوذرات آهن بوده است. بطوریکه با افزایش مقدار نانوذرات و کاهش اسیدیته راندمان جذب افزایش می‌یابد. این مطالعه نشان داد که کاربرد نانوذرات آهن یک گزینه محتمل در تصفیه پسابهای حاوی ترکیبات فنلی است.

جذب کاهش می‌یابد. همچنین کلروفنلها به ترکیبات دهنده پروتون معروف هستند. بنابراین؛ وقتی pH محلول بزرگتر از pKa کلروفنل باشد ($pH > pKa$) اصطلاحاً آنها anionic می‌شوند. pKa برای کلروفنل در محدوده ۹/۵۲ می‌باشد بنابراین حذف آن در pHهای بالا و قلیایی در نتیجه نیروهای دافعه بین گروههای منفی O^- - Fe(III) و یونهای فنوکسید کاهش می‌یابد، Zhuang و همکارانش نیز به نتایج مشابهی در این زمینه رسیدند [۱۶ و ۱۷]. شاخصی که برای تعیین اثر هر کدام از پارامترها به کار می‌رود شاخص value-p می‌باشد برای اینکه پارامترها با درصد اطمینان ۹۵ درصد صحت شان اثبات شود بایستی این شاخص کمتر از ۰/۰۵ باشد. و اگر بیشتر از ۰/۰۵ باشد اثر آن پارامتر حذف می‌شود. آمون آماری آنالیز واریانس یکطرفه نشان می‌دهد که بین تغییرات pH و کارایی حذف آلاینده مورد مطالعه توسط جاذب اختلاف آماری معنی داری وجود دارد ($p\text{-value} < 0/05$).

تاثیر زمان تماس و مقدار جاذب: همانطور که از نتایج پیداست با افزایش زمان تماس و غلظت نانوذرات، کارایی حذف فنل و کلروفنل افزایش می‌یابد. افزایش کارایی حذف با زمان به این دلیل است که با گذشت زمان ایجاد حفره و خوردگی در سطح آهن بیشتر شده در نتیجه سطح مقطع حذف و کارایی حذف نیز افزایش می‌یابد. ضمناً با گذشت زمان جایگاههای فعال برای جذب این آلاینده‌ها تغییر می‌کند و تعداد محصولات حاصل از واکنش آهن در محیط آبی افزایش می‌یابد که این موضوع نیز سبب افزایش کارایی حذف با افزایش زمان ماند می‌شود. در مراحل اولیه آزمایش ملکولهای آلاینده می‌توانند براحتی به سطح جاذب انتقال یافته و توسط رادیکالهای OH تشکیل شده در نزدیکی سطح Fe اکسید شوند و یا در سطح Fe جذب میشوند. اما با گذشت زمان همانطور که اشاره شد سطح جذب و محل‌های فعال Fe به سرعت توسط محصولات خوردگی و آلاینده اشغال می‌شوند. همچنین این افزایش در جذب با افزایش زمان تماس می‌تواند در نتیجه تاثیر مشارکتی

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی البرز با کد ۲۰۵۹۰۵۷ است. نویسندگان این مقاله از مسئولین محترم دانشگاه علوم پزشکی البرز که در طول این تحقیق کمال همکاری را داشته سپاسگزاری می‌نمایند.

REFERENCES

1. Daraei H, Mittal A, Noorisepehr M, Daraei F. Kinetic and Equilibrium Studies of Adsorptive Removal of Phenol onto Eggshell Waste, *Environ Sci Pollut Res.* 2013; 20:4603-4611
2. Vimal C, Srivastava M, Swamy I D, Basheswar P, Mishra M. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Physicochemical and engineering Aspect*, 2006; 272(1-2): 89-104
3. Manshouri M, Daraei H, Yazdanbakhsh AR. A feasible study on the application of raw ostrich feather, feather treated with H₂O₂ and feather ash for removal of phenol from aqueous solution, *Desalination and Water Treatment.* 2012; 41 (1-3): 179–185
4. Danis T, Albanis T, Petrakis D, Pomonis P. Removal of chlorinated phenols from aqueous solutions by adsorption on alumina pillared clays and mesoporous aluminum phosphates. *Water research.* 1998; 32(2): 295-302
5. Matheson LJ, Tratnyek PG. Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal. *J. Environ. Sci. Technol.* 1994; 28 (12): 2045-2053.
6. Huang CP, Wang HW, Chiu PC, Nitrate reduction by metallic iron. *J. Water. Res.* 1998; 32: 2257-2264
7. Chen JL, Al-Abed SR, Ryan J A, Li Z. Effects of pH on dechlorination of trichloroethylene by zero-valent iron. *J. Hazard. Mater.* 2001; 83(3): 243-254
8. Mustafa AI, Alam S, Amin N, Bahadur NM, Habib A. Phenol Removal from Aqueous System by Jute Stick. *Pak J Anal Environ Chem.* 2008; 9:92–95.
9. Streat M, Patrick JW, Camporroperez MJ. Sorption of phenol and para-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons. *Water Res.* 1995; 29(2):467-472.
10. Liao CH, Kang SF, Hsu YW. Zero-valent iron reduction of nitrate in the presence of ultraviolet light, organic matter and hydrogen peroxide. *J. Water. Res.* 2003; 37: 4109-4118
11. Cheng R, Wang JL, Zhang WX, Comparison of reductive dechlorination of p-chlorophenol using Fe⁰ and nanosized Fe⁰, *J. Hazard. Mater.* 2007; 144: 334–339.
12. AWWA. Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th Ed., American Public Health Association, USA, 1999.
13. Daraei H, Mittal A, Mittal J, Kamali H. Optimization of Cr (VI) removal onto biosorbent eggshell membrane: experimental & theoretical approaches. *Desalination and Water Treatment*, 2013;1-9
14. Shu HY, Chang MC, Yu HH, Chen WH. Reduction of an azo dye acid black 24 solution using synthesized nanoscale zero valent iron particles. *J. Colloid and Interface Science.* 2007; 314, 89-97.
15. Kanel SR, Greneche JM, Choi H. Arsenic (V) removal from groundwater using nano scale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material.” *Environ. Sci. Technol.* 2006; 40: 2045-2050.
16. Hamad K, Noor A, Rahim A, Removal of 4-Chloro-2-Methoxyphenol from Aqueous Solution by Adsorption to Oil Palm Shell Activated Carbon Activated with K₂CO₃. *Journal of Physical Science.* 2011; 22(1): 39–55.
17. Zhang J, Zhuang J, Gao L and et al. Decomposing phenol by the hidden talent of ferromagnetic nanoparticles, *Chemosphere.* 2008; 73: 1524–1528.

18. Konstantina T, Elpida P, Nikolaos PN. Modeling of arsenic immobilization by zero valent iron. *European J. of Soil Biology*. 2007; 43: 356-367.
19. Bang S, Johnson MD, Korfiatis GP, Meng X. Chemical reaction between arsenic and zero-valant iron in water. *Water Research*. 2005; 39: 763-770.
20. Buddhika G, Naresh S, Peter S. Degradation of Chlorinated Phenols by Zero Valent Iron and Bimetals of Iron: A Review. *Environ. Eng. Res*. 2011;16(4): 187-203.