

حذف فنل از محلول‌های آبی با استفاده از خاکستر پوسته پسته به عنوان یک جاذب ارزان قیمت

ادریس بذرافشان^۱، فرناز حیدری نژاد^۲، فردوس کرد مصطفی پور^۳

^۱ دانشیار بهداشت محیط، عضو هیأت علمی مرکز تحقیقات ارتقاء سلامت، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران

^۲ دانشجوی کارشناسی مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران

^۳ استادیار بهداشت محیط، عضو هیأت علمی مرکز تحقیقات ارتقاء سلامت، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران

نشانی نویسنده مسئول: زاهدان، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، دانشکده بهداشت، دکتر ادریس بذرافشان

E-mail: ed_bazrafshan@yahoo.com

وصول: ۹۱/۲/۷، اصلاح: ۹۱/۵/۱۲، پذیرش: ۹۱/۸/۲۰

چکیده

زمینه و هدف: فنل از جمله ترکیبات سمی مهم و حائز اهمیت حاضر در فاضلاب‌های صنعتی محسوب می‌شود. به‌طور معمول از روش‌های فیزیکی شیمیایی یا بیولوژیکی متعارف به منظور تصفیه فاضلاب‌های حاوی غلظت‌های بالای فنل استفاده می‌شود. در مطالعه حاضر پتانسیل جذب فنل از محلول‌های آبی توسط خاکستر پوسته پسته مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها: بررسی حاضر که یک مطالعه تجربی در مقیاس آزمایشگاهی است در یک سیستم ناپوسته انجام پذیرفت. به منظور بررسی کارایی جاذب خاکستر پوسته پسته در حذف فنل از محلول‌های آبی اثر متغیرهای مهم بهره‌برداری از قبیل زمان تماس (۰/۴، ۰/۳، ۰/۲، ۰/۱)، دوز جاذب (۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم در لیتر)، دوز جاذب (۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵ و ۰/۶ گرم در لیتر) و pH اولیه محلول (۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹، ۱۰، ۱۱، ۱۲، ۱۳) مورد مطالعه قرار گرفت.

یافته‌ها: حداکثر ظرفیت جذب خاکستر پوسته پسته معادل ۳۲۷/۶ mg/g در pH معادل ۵، غلظت فنل معادل ۱۰۰ mg/L و زمان تماس ۴۵ دقیقه حاصل شد که در این شرایط راندمان حذف، معادل ۹۸/۲۸ درصد تعیین مقدار گردید. از طرفی ایزوترم‌های جذب لانگمویر و فروندلیچ جهت بررسی واکنش‌های تعادلی جذب مورد مطالعه قرار گرفت که حاصل امر تطابق بهتر واکنش‌های تعادلی جذب را با ایزوترم جذب فروندلیچ (R²=۰/۹۴۳۶) نسبت به ایزوترم جذب لانگمویر (R²=۰/۸۳۹۵) نشان داد.

نتیجه‌گیری: بر اساس نتایج حاصل از مطالعه حاضر مشخص شد که خاکستر پوسته پسته یک جاذب ارزان قیمت محسوب شده و با دارا بودن پتانسیل جذب بالا از توانایی مطلوبی در حذف فنل از نمونه‌های آب و فاضلاب برخوردار می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: فنل، پوسته پسته، جذب سطحی.

مقدمه

به‌عنوان یکی از رایج‌ترین آلاینده‌های حاضر در فاضلاب

حاصل از فعالیت‌های صنعتی نظیر تولید رزین، پلاستیک،

الیاف، آهن، فولاد، آلومینیوم، چرم، لاستیک و غیره

فنل و مشتقات آن محصولات طبیعی حاصل از

تجزیه گیاهان و حیوانات می‌باشند (۱). علاوه بر این، فنل

محسوب می‌شود. این ترکیب همچنین به‌عنوان حلال، ضدعفونی‌کننده و به‌عنوان یک ماده افزودنی در مواد گندزدا مورد استفاده قرار می‌گیرد (۲،۳). تقریباً تمامی ترکیبات فنلی سمی بوده و ماهیت سرطان‌زایی برخی از آنها برای انسان مشخص شده است. همچنین این ترکیبات با ورود به زنجیره غذایی انسان سبب بروز مشکلات زیست محیطی مهمی می‌شوند (۴).

ترکیبات فنلی توسط پساب صنایعی از قبیل صنایع دارویی، پتروشیمی (۱۲۲۰-۳۱ میلی گرم در لیتر) و پالایشگاه‌های نفت (۱۸۵-۰/۳ میلی گرم در لیتر فنل)، واحدهای فراوری زغال سنگ (۱۲۰۰۰-۴/۵ میلی گرم در لیتر فنل)، تولید کاغذ (۲۲ میلی گرم در لیتر فنل)، پلاستیک (۳۶۹ میلی گرم در لیتر فنل)، لاستیک، سرامیک، فولاد، رزین (۲۵۰۰۰-۲۴۰۰ میلی گرم در لیتر فنل) و واحدهای پردازش مواد غذایی به منابع آبی اتم از منابع سطحی و زیرزمینی وارد می‌شوند (۵،۶). این صنایع به‌طور معمول در محدوده‌ای وسیع گسترش داشته و با توجه به ماهیت سمی، تجزیه‌پذیری بیولوژیکی ضعیف و پتانسیل انباشت بیولوژیکی در گیاهان و بافت‌های انسانی و حیوانی نظیر آبزیان موجود در دریاچه‌ها و رودخانه‌های آلوده به این ترکیبات، زمینه بروز مشکلات و معضلات زیست محیطی بسیار جدی را فراهم می‌نمایند. بنابراین فاضلاب‌های حاوی ترکیبات فنلی می‌بایستی قبل از تخلیه به جریانات آبی الزاماً مورد تصفیه قرار گیرند.

فنل ترکیبی قابل اشتعال بوده که از حلالیت بالایی در آب، روغن‌ها، دی سولفید کربن و انواع حلال‌های آلی برخوردار است (۷). این ترکیب بوی شیرین و تند، شبیه بوی دارو یا مواد قیری دارد (۸). از طرفی حضور فنل در منابع آبی با طعم و بوی بدی همراه است. در حضور کلر در آب آشامیدنی، فنل ترکیباتی از قبیل کلروفنل را تشکیل داده که طعمی دارویی داشته که کاملاً مشخص و نامطلوب است. علاوه بر این فنل به‌صورت بالقوه برای انسان سرطان‌زا بوده و مشکلات بهداشتی قابل ملاحظه‌ای

را حتی در غلظت‌های پائین برای انسان به‌وجود می‌آورد. این ترکیبات با توجه به دارا بودن اثرات سمی از جمله انعقاد سیتوپلاسمی می‌توانند سبب آسیب سلول‌های حساس شده و از این رو مشکلات بهداشتی و زیست محیطی شدید و در مواردی غیر قابل جبران را موجب شوند (۹،۱۰). سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA) به‌منظور حفاظت سلامت انسان در برابر اثرات سمی بالقوه حاصل از مواجهه با فنل، این ترکیب را در زمره آلاینده‌های مقدم (درجه اول) شناسایی و طبقه بندی نموده و حد مجاز آن در پساب خروجی معادل ۱/۰ میلی-گرم در لیتر تعیین نموده است (۱۱). در ایران نیز انجمن استاندارد و تحقیقات صنعتی حداکثر غلظت مجاز ۱/۰ میلی‌گرم در لیتر را در خصوص این آلاینده برای تخلیه به منابع آبی تعیین نموده است. علاوه بر این، بر اساس قوانین و مقررات تدوین شده توسط سازمان بهداشت جهانی (WHO)، حد مجاز فنل در آب آشامیدنی برابر ۰/۰۰۲ میلی‌گرم در لیتر در نظر گرفته شده است (۱۲).

فاضلاب‌های حاوی فنل و دیگر ترکیبات سمی نیازمند تصفیه کامل و مطمئن قبل از هرگونه تخلیه به منابع آبی پذیرنده است. مکانیسم‌های متعددی جهت حذف ترکیبات فنلی از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گرفته است که از جمله می‌توان به تصفیه بیولوژیکی (۹۹-۳۴ درصد حذف) (۱۳)، تخریب توسط امواج صوتی (۱۴)، تجزیه فتوکاتالستی (۱۵)، فیلتراسیون غشایی (بیش از ۹۰ درصد) و (۱۶) اکسیداسیون الکتروشیمیایی (بیش از ۹۴ درصد حذف) (۱۷) اشاره نمود که هر کدام دارای مزایا و معایبی می‌باشند. به‌عنوان مثال فرآیندهای بیولوژیکی با وجود توانایی بالای حذف با محدودیت‌هایی از قبیل کندی فرایند تجزیه و نیاز به زمان‌های ماند نسبتاً طولانی مواجه می‌باشند و یا اینکه در فرآیندهای الکتروشیمیایی مصرف انرژی الکتریکی و الکتروود به‌عنوان عوامل محدودکننده مطرح می‌باشند.

در حال حاضر تکنولوژی جذب سطحی به‌طور

vera) در جهان محسوب می‌شود (۳۰). از این رو، زائادات پسته تولیدی از واحدهای پردازش و فرآوری از نظر اقتصادی حائز اهمیت فراوانی بوده و در عین حال این زائادات از تمایل بالایی برای جذب فنل برخوردار می‌باشند. بنابراین در مطالعه حاضر جذب سطحی فنل از محلول‌های آبی با استفاده از کربن فعال حاصل از زائادات پوسته پسته مورد بررسی قرار گرفته است. در این راستا اثر پارامترهای مختلف از قبیل pH اولیه محلول، دوز جذب، زمان تماس و غلظت اولیه فنل مورد مطالعه قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

آماده سازی جاذب

پوسته‌های میوه مورد استفاده در آزمایشات که در واقع به‌عنوان زائادات کشاورزی شناخته می‌شوند از مرحله فرآوری آن تهیه و پس از شستشوی اولیه با آب مقطر جهت حذف ناخالصی‌هایی از قبیل شن، ماسه، برگ و ترکیبات رنگی و محلول در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد برای مدت زمان ۲ ساعت خشک شدند. سپس مواد خشک شده در دمای ۵۰۰ درجه برای ۲ ساعت سوزانیده شده و در یک آسیاب خانگی خرد شدند و پوسته‌های خرد شده سپس توسط الک‌های ۲۰۰-۶۰ مش دانه‌بندی شدند. جاذب‌های پودری حاصل در ظرفی بدون منفذ تا زمان استفاده نگهداری می‌شدند (۳۱). هیچ ترکیب شیمیایی و یا تصفیه فیزیکی دیگری بر روی جاذب‌ها قبل از انجام فرآیند جذب انجام نگرفت.

آماده‌سازی محلول فنل

تمامی ترکیبات شیمیایی مورد استفاده در پژوهش حاضر از نوع آزمایشگاهی (ساخت کمپانی مرک) بودند. محلول استوک فنل (۱۰۰۰ mg/L) از طریق انحلال مقدار معین فنل در آب مقطر دو بار تقطیر تهیه و محلول‌های رقیق‌تر مورد نیاز برای انجام آزمایشات (۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر) با رقیق‌سازی محلول

گسترده‌ای به‌منظور حذف ریز آلاینده‌های آلی و غیر آلی از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار می‌گیرد (۷). فرآیند جذب سطحی ساده‌ترین، سریع‌ترین، موثرترین و اقتصادی‌ترین گزینه جهت حذف فنل تعیین شده است (۱۸، ۱۹). استفاده از مواد ارزان‌قیمت و در دسترس از قبیل زائادات کشاورزی به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان جاذب جهت حذف فنل مورد استفاده قرار گرفته است. برخی جاذب‌های مورد استفاده شامل کربن فعال (۲۰)، بنتونیت (۲۱)، مواد پلیمریک (۲۲)، ژئولیت (۲۳) و چیتوزان (۲۴) می‌باشند. اما با این حال، کربن‌های فعال تجاری و فرآیند احیاء آنها بسیار گران‌قیمت بوده که باعث شده است از نظر اقتصادی گزینش آنها جهت استفاده به‌عنوان جاذب را تحت تأثیر قرار دهد (۲۵).

به‌منظور کاهش هزینه آماده‌سازی، استفاده از مواد ارزان‌قیمت (زائادات صنعتی و کشاورزی) برای فرآوری کربن فعال به‌عنوان یک گزینه بالقوه با استقبال زیادی مواجه شده است (۲۶). در کنار کاهش هزینه، تبدیل زائادات کشاورزی به جاذب‌های ارزان قیمت نیز بر ارزش این زائادات باقی‌مانده و رفع مشکل دفع بیومس افزوده است. کربن فعال حاصل از زائادات کشاورزی با توجه به محتوای پائین خاکستر، سختی قابل قبول، سطح مقطع بالا یا ساختاری به اندازه کافی متخلخل، از مزایای زیادی برخوردار می‌باشد (۲۶، ۲۷).

انتخاب پیش‌سازهای کربن فعال به میزان زیادی تابع دسترس‌پذیری، هزینه و درجه خلوص آنها بوده، اما در عین حال فرآیند ساخت و کاربردهای ویژه محصول نیز از اهمیت قابل ملاحظه‌ای برخوردار می‌باشند (۲۸). بنابراین ارزیابی کارایی بیومس بنا به دلایلی از قبیل تجدیدپذیری، در دسترس بودن، قیمت پائین و عدم تهدید محیط زیست در سرتاسر جهان مورد توجه قرار گرفته است (۲۹).

ایران با تولید بیش از ۴۴ درصد از مجموع تولید جهانی، بزرگترین تولیدکننده و صادرکننده پسته (*Pistacia*)

غلظت فنل باقی‌مانده در محلول‌های مورد آزمایش با استفاده از یک دستگاه اسپکتروفتومتر (UV-VI, GBC, Cintra 202) به روش اسپکتروفتومتری با آنالیز رنگ حاصل از واکنش فنل با ترکیب ۴- آمینوآنتی پیرین در طول موج ۵۰۰ نانومتر مورد سنجش قرار گرفت. محلول‌های با غلظت بالاتر از حد تشخیص اسپکتروفتومتر پس از رقیق‌سازی آنالیز می‌شدند. pH نمونه‌ها با استفاده از pH متر مدل Denver Ultra basic-UB10 سنجش شد. خاطر نشان می‌شود که آزمایشات به‌صورت دو بار تکرار انجام پذیرفت و نتایج ذکر شده به‌صورت میانگین می‌باشد.

یافته‌ها

اثر pH اولیه محلول بر کارایی فرایند جذب

در مطالعه حاضر اثر pH اولیه محلول در گستره (۱۳-۲) بر ظرفیت جذب خاکستر پوسته میوه پسته در دوز جاذب ۰/۰۳ گرم بر روی ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول ۴۰ mg/L فنل در دمای آزمایشگاه (۲۳±۲) درجه سانتی-گراد) مورد بررسی قرار گرفت. در این شرایط برای حصول اطمینان از وقوع کامل واکنش‌های جذب ارلن‌های حاوی محلول با شدت ۱۲۰ دور در دقیقه برای مدت ۴۵ دقیقه هم زده شدند. همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است راندمان حذف فنل با افزایش مقدار pH از ۲ به ۵ افزایش یافته است به نحوی که راندمان حذف در pH معادل ۲ برابر ۶۷/۰۳ درصد بوده که با افزایش pH به ۵ راندمان حذف به ۹۷/۶ درصد افزایش یافته است. افزایش بیشتر pH کاهش راندمان حذف فنل را به‌دنبال داشته است به نحوی که در pH های ۷، ۹، ۱۱ و ۱۳ راندمان حذف به‌ترتیب به ۹۵/۳۳، ۸۴/۴، ۶۲/۶ و ۵۷/۷ درصد کاهش یافته است. در این شرایط ظرفیت جذب فنل نیز روندی مشابه را طی نمود، به نحوی که مطابق شکل ۱ در pH ۱۳، این مقدار معادل ۷۵/۶ mg/g می‌باشد.

استوک تهیه می‌شد. انتخاب این محدوده غلظت بر مبنای مطالعات قبلی و غلظت فنل در برخی از فاضلاب‌های صنعتی بوده که در قسمت مقدمه مورد اشاره قرار گرفت.

انجام آزمایشات جذب

آزمایشات حذف فنل توسط خاکستر پوسته میوه پسته به‌صورت ناپوسته در ارلن‌های ۲۵۰ میلی‌لیتری تحت اختلاط با استفاده از شیکر اریتالی انجام می‌پذیرفت. هر آزمایش شامل آماده‌سازی محلول فنل ۱۰۰ میلی‌لیتری با یک غلظت اولیه و pH معین بود. تنظیم pH نمونه‌ها توسط محلول‌های NaOH یا ۰/۱N HCl انجام می‌پذیرفت. در ادامه جرم معینی از خاکستر پوسته میوه پسته (دوز جاذب) به محلول اضافه شده و سوسپانسیون حاصله بلافاصله برای مدت زمانی معین بر روی شیکر قرار داده شد. بعد از گذشت مدت زمان معین، با استفاده از میکروپیپت نمونه‌های از سوسپانسیون موجود برداشت و پس از فیلتراسیون با کمک صافی واتمن شماره ۴۲، غلظت فنل در محلول عبوری از صافی به روش استاندارد اندازه‌گیری شد. در ادامه مقدار فنل جذب شده، q_e (mg/g)، با استفاده از معادله زیر تعیین مقدار شد:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M}$$

که در این معادله C_0 و C_e غلظت اولیه و تعادلی فنل در فاز مایع (mg/L) می‌باشد. V ، حجم محلول (L) و M مقدار جاذب مورد استفاده (g) می‌باشد.

درصد حذف فنل نیز با استفاده از معادله زیر محاسبه گردید:

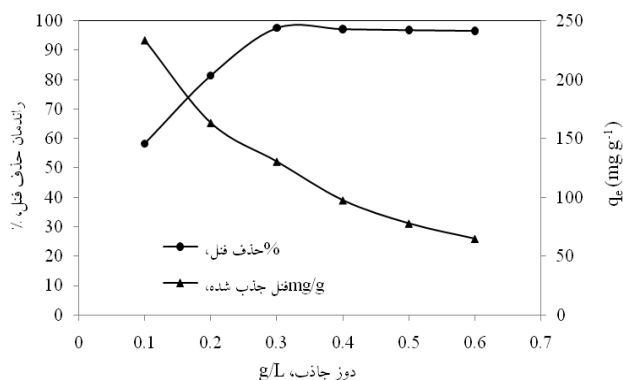
$$\% = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \cdot 100$$

که در این معادله C_0 و C_f به ترتیب غلظت‌های اولیه و فنل (پس از جذب) می‌باشند. تمامی آزمایشات در مطالعه حاضر به‌صورت دو بار تکرار و در دمای آزمایشگاه انجام پذیرفت. گستره پارامترهای مورد مطالعه به‌طور خلاصه در جدول شماره ۱ ارائه شده است.

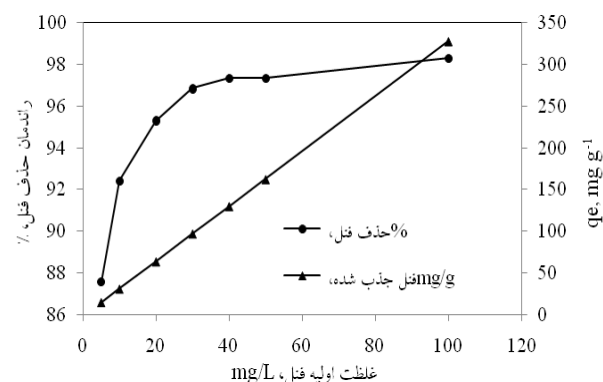
آنالیز نمونه‌ها

جدول ۱: گستره مقادیر پارامترهای مورد بررسی در مطالعه حاضر

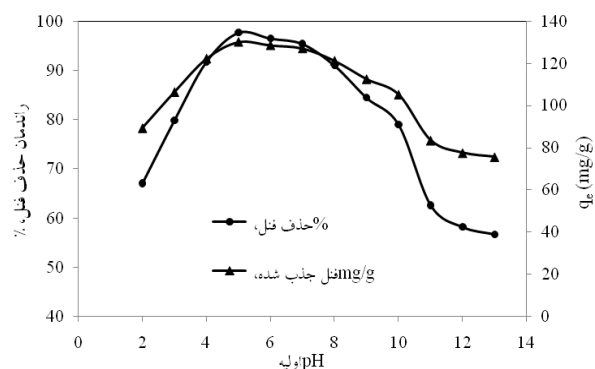
زمان تماس، دقیقه	درجه حرارت، °C	غلظت اولیه فنل، mg/L	دوز جاذب، g/L	pH
۱۵-۱۲۰	۲۳±۲	۱۰۰، ۵۰، ۴۰، ۳۰، ۲۰، ۱۰، ۵	۰/۶، ۰/۵، ۰/۴، ۰/۳، ۰/۲، ۰/۱	۱۳-۲



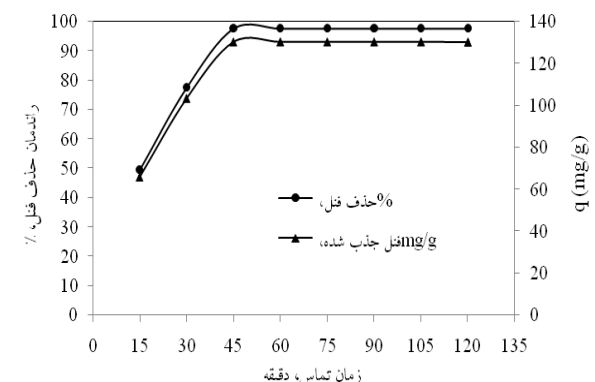
نمودار ۲: اثر دوز جاذب بر جذب سطحی فنل توسط خاکستر پوسته میوه پسته



نمودار ۴: اثر غلظت اولیه فنل بر جذب سطحی فنل توسط خاکستر پوسته میوه پسته



نمودار ۱: اثر pH محلول بر جذب سطحی فنل توسط خاکستر پوسته میوه پسته



نمودار ۳: اثر زمان تماس بر جذب سطحی فنل توسط خاکستر پوسته میوه پسته

۰/۱ معادل ۲۳۳/۶ mg/g بود که در دوز جاذب ۰/۶ g/L

به ۶۴/۴۸ mg/g کاهش یافت.

اثر زمان تماس بر کارایی حذف فنل

نتایج مربوط به اثر زمان تماس (۱۵-۱۲۰ دقیقه)

در دوز ثابت جاذب ۰/۳ g/L، غلظت اولیه فنل ۴۰ mg/L و pH برابر ۵ در شکل ۳ نمایش داده شده است. بر اساس

نتایج ارائه شده در شکل ۳، با افزایش زمان تماس راندمان

حذف فنل افزایش یافته است. در زمان تماس ۱۵ دقیقه راندمان حذف فنل معادل ۴۹/۵۵ درصد بوده که در زمان

تماس ۳۰ دقیقه به ۷۷/۵۹ درصد و در زمان تماس ۴۵ دقیقه به ۹۷/۷ درصد افزایش یافته است. با این وجود،

افزایش بیشتر زمان تماس، تأثیری بر افزایش راندمان

حذف نداشته است، به نحوی که در زمان تماس ۱۲۰

دقیقه، راندمان حذف معادل ۹۷/۶۸ درصد بوده است.

اثر دوز جاذب بر کارایی حذف فنل

نتایج آزمایشات جذب فنل در دوزهای مختلف

جاذب خاکستر پوسته میوه پسته (۰/۶ - ۰/۰۱ گرم) در

غلظت فنل ۴۰ mg/L و pH برابر ۵ در حجمی معادل

۱۰۰ میلی‌لیتر برای مدت زمان تماس ۴۵ دقیقه در دمای

آزمایشگاه در شکل ۲ نمایش داده شده است. همان‌طور

که در این شکل ارائه شده با افزایش دوز جاذب راندمان

حذف نیز افزایش یافته است. در دوز جاذب ۰/۱ g/L

راندمان حذف برابر ۵۸/۴ درصد بوده که با افزایش دوز

جاذب به ۰/۲ و ۰/۳ g/L راندمان حذف نیز به ۸۱/۶ و

۹۷/۷۳ درصد افزایش یافته است. افزایش بیشتر دوز

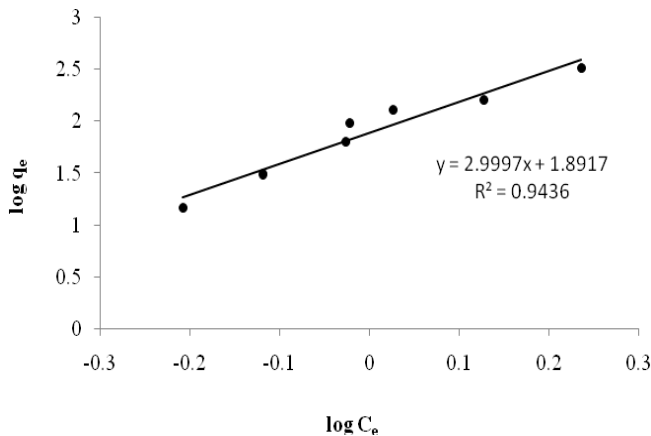
جاذب تأثیری بر راندمان حذف نداشته به نحوی که در

دوز جاذب ۰/۶ g/L راندمان حذف به حداکثر ۹۶/۷۳

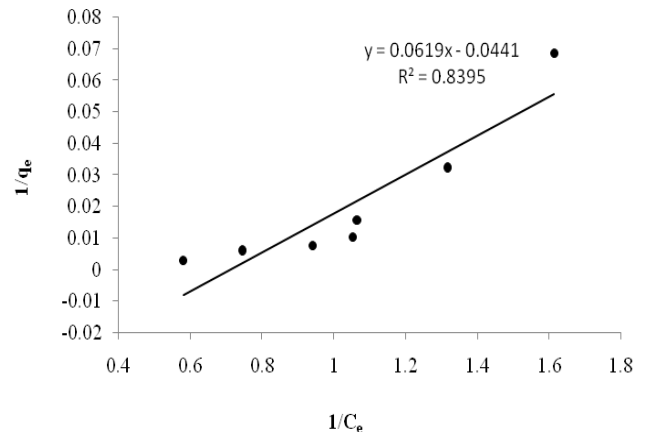
درصد رسید. همچنین ظرفیت جذب در دوز جاذب g/L

جدول ۲: پارامترهای ایزوترم برای جذب سطحی فنل بر روی جاذب

ایزوترم لانگمویر			ایزوترم فروندلیچ		
q_m (mg/g)	k_L (L/mg)	R^2	k_f	n	R^2
۲۲/۶۸	۰/۷۱	۰/۸۳۹۵	۷۷/۹۳	۰/۳۳	۰/۹۴۳۶



نمودار ۶: ایزوترم جذب فروندلیچ



نمودار ۵: ایزوترم جذب لانگمویر

لانگمویر و فروندلیچ در شکل‌های ۵ و ۶ نمایش داده شده است. همچنین ضرایب مربوط به این ایزوترم‌ها در جدول ۲ آورده شده است. بر این اساس مشاهده می‌شود که داده‌های حاصل از مطالعه حاضر از تناسب بهتری با معادله جذب فروندلیچ برخوردار بوده به نحویکه ضریب رگرسیون (R^2) برای ایزوترم فروندلیچ برابر ۰/۹۴۳۶ و برای ایزوترم جذب لانگمویر برابر ۰/۸۳۹۵ می باشد.

بحث

اثر pH اولیه محلول بر کارایی فرآیند جذب

pH محلول از جمله مهم‌ترین پارامترهایی است که مشخصه‌های شیمیایی جاذب و جذب شونده را تحت تاثیر قرار می دهد (۲۷). این مشخصه مستقیماً با قابلیت توانایی رقابت یون‌های هیدروژن با آلاینده‌های موجود جهت اشغال سایت‌های فعال سطح جاذب در ارتباط است. از این رو، به‌منظور تعیین pH بهینه جهت جذب سطحی فنل بر روی خاکستر پوسته میوه پسته، جذب فنل به‌عنوان تابعی از غلظت یون هیدروژن مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در نمودار ۱ نمایش داده شده است،

اثر غلظت اولیه فنل بر راندمان حذف

در شکل ۴ راندمان حذف فنل در pH معادل ۵، دوز جاذب ۰/۰۳ g/L و زمان تماس ۴۵ دقیقه در غلظت‌های مختلف فنل (۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر) نمایش داده شده است. همان‌طور که در این شکل نشان داده شده است با افزایش غلظت اولیه فنل راندمان حذف روندی صعودی را از خود نشان داده به نحوی که در غلظت اولیه فنل برابر ۵ mg/L راندمان حذف برابر ۸۷/۶ درصد بوده و با افزایش غلظت به ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی‌گرم در لیتر راندمان حذف به ترتیب به ۹۲/۴، ۹۵/۳، ۹۶/۸ و ۹۷/۳ درصد افزایش یافته است. با این حال افزایش بیشتر غلظت اولیه فنل با افزایش راندمان حذف آن همراه نبوده است. از طرفی بر اساس آنچه در شکل ۴ مشاهده می‌شود، ظرفیت جذب به‌صورت خطی با افزایش غلظت اولیه فنل افزایش یافته است، به نحوی که در غلظت اولیه فنل معادل ۱۰۰ mg/L، این مقدار به ۳۲۷/۶ mg/g رسیده است.

ایزوترم‌های جذب

نتایج حاصل از ترسیم ایزوترم‌های جذب

همان‌طور که در نمودار شماره ۲ نمایش داده شده است، حذف فنل تابع جرم جاذب حاضر در محلول بوده و با افزایش دوز جاذب افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر، درصد حذف فنل با افزایش دوز جاذب تا 0.3 g/L شدیداً افزایش یافته است. این نتیجه با توجه به این حقیقت قابل تفسیر است که سایت‌های جذب در طی فرآیند جذب به صورت اشباع نشده باقی‌مانده و حال آنکه تعداد سایت‌های در دسترس برای انجام فرآیند جذب با افزایش دوز جاذب افزایش می‌یابد.

حداکثر راندمان جذب فنل بر روی خاکستر پوسته میوه پسته معادل $97/33$ درصد ($130/3 \text{ mg/g}$) با دوز جاذب 0.3 g/L حاصل شد. با این وجود، افزایش بیشتر مقدار جاذب، افزایش معنادار راندمان را به دنبال نداشت. این مشاهدات پیشنهاد می‌کند که با افزودن دوز معینی از جاذب، حداکثر جذب حاصل شده و از این رو مقدار آلاینده ثابت باقی می‌ماند (۳۳). همچنین زمانی که دوز جاذب افزایش می‌یابد، با وجود افزایش درصد حذف فنل، به دلیل آنکه مقدار مصرف جاذب نیز افزایش یافته است مقدار فنل جذب شده به ازاء گرم جاذب مصرفی کاهش می‌یابد (۳۴). از این رو در مطالعه حاضر دوز جاذب 0.3 g/L به عنوان دوز بهینه جهت حذف فنل از محلول‌های آبی مد نظر قرار گرفت.

اثر زمان تماس بر کارایی حذف فنل

زمان تماس یکی از مهم‌ترین پارامترهای تعیین کننده زمان تعادل در فرآیند جذب سطحی می باشد. در مطالعه حاضر اثر زمان تماس بر کارایی جاذب خاکستر پوسته میوه پسته در دوز جاذب 0.3 g/L ، pH برابر ۵ و غلظت فنل 40 mg/L مورد بررسی قرار گرفته است. همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، ظرفیت جذب سطحی و درصد حذف فنل توسط جاذب طی مراحل اولیه جذب به سرعت افزایش یافته و پس از گذشت ۴۵ دقیقه به حالت تعادل رسیده است. در این زمان راندمان حذف معادل $97/7$ درصد و ظرفیت جذب

راندمان حذف با افزایش مقدار pH افزایش یافته و در pH ۵ به حداکثر مقدار معادل $97/6$ درصد رسیده است. در عین حال با افزایش بیشتر pH تا ۷ تغییر زیادی در راندمان حذف مشاهده نمی‌شود. با افزایش بیشتر pH از مقدار ۷ تا ۱۳، راندمان حذف فنل روندی نزولی را نشان داده به نحوی که در pH برابر ۱۳ راندمان حذف به $56/7$ درصد کاهش یافته است. حداکثر ظرفیت جذب خاکستر پوسته میوه پسته در pH برابر ۵ برابر $130/13 \text{ mg/g}$ حاصل شد. بدین ترتیب در مطالعه حاضر pH برابر ۵ بعنوان pH بهینه جهت ادامه آزمایشات جذب انتخاب شد. pH محلول‌های آبی حاوی فنل جذب آن را بر سطح کربن فعال تحت تأثیر قرار داده و به طور کلی کاهش راندمان حذف در pH های پائین و بالا گزارش شده است (۳۱). در مقادیر pH پائین جذب فنل کاهش می‌یابد، زیرا حضور یون‌های هیدروژن (H^+) یونیزاسیون فنل را تحت فشار قرار داده که حاصل امر کاهش جذب فنل بر سطح قطبی جاذب است. در مقادیر pH بالاتر، فنل تشکیل نمک‌هایی را داده که به سرعت یونیزه شده و بار منفی را به گروه‌های فنلی منتقل می‌کنند. در این شرایط حضور یون‌های هیدروکسید (OH^-) بر سطح جاذب مانع از جذب یون‌های فنل‌ات خواهد شد (۳۱، ۳۲). نتایج حاصل از تحقیق Rengaraj و همکاران در خصوص حذف فنل و کرزول توسط هسته خرما با نتایج حاصل از مطالعه حاضر همخوانی دارد (۳۱، ۳۲).

اثر دوز جاذب بر کارایی حذف فنل

دوز جاذب از جمله پارامترهای مهم و تأثیرگذار بر فرآیند جذب بوده که تعیین‌کننده ظرفیت جاذب (خاکستر پوسته میوه پسته) برای یک غلظت معین فنل است. به منظور تعیین اثر دوز جاذب بر کارایی فرآیند جذب سطحی و تعیین دوز بهینه جاذب، راندمان حذف فنل در گستره دوز جاذب $0.1-0.6$ گرم در لیتر در pH ثابت ۵ و غلظت فنل 40 mg/L طی مدت زمان ۴۵ دقیقه بررسی شد.

مشاهده شده است. این افزایش در نسبت فنل حذف شده ممکن است احتمالاً مربوط به شیفت تعادل در طی فرآیند جذب باشد. روند مشابهی در خصوص این موضوع پیرامون جذب رنگ قرمز کنگو از محلول آبی توسط خاکستر فرار غنی از کلسیم مشاهده شده است (۴۰). در واقع غلظت‌های اولیه فنل فراهم‌کننده یک نیروی محرکه قوی و مهم جهت غلبه بر مقاومت انتقال جرم بین فازهای آبی و جامد است، به نحوی که افزایش غلظت‌های اولیه سبب ترغیب ظرفیت جذب فنل می‌شود. این نتایج با یافته‌های سایر محققین همخوانی دارد (۳۵،۳۷).

مطالعه ایزوترم‌های جذب

مطالعه ایزوترم‌های جذب می‌تواند توصیف‌کننده چگونگی وقوع واکنش بین ماده جذب شوند با ماده جاذب باشد. در واقع معادله ایزوترم فراهم‌کننده ارتباط بین غلظت آلاینده (فنل) در محلول و مقدار فنل جذب شده بر سطح فاز جامد بوده، در شرایطی که هر دو فاز در حال تعادل با یکدیگر قرار دارند. مدل ایزوترم لانگمویر برای جذب سطحی تک لایه بر سطحی که حاوی تعداد محدودی از سایت‌های جذب یکسان و مشابه صحیح بوده و معادله جذب آن به شکل زیر می‌باشد:

$$q_e = \frac{q_m K_l C_e}{1 + K_l C_e}$$

که در این معادله q_e مقدار فنل جذب شده به ازاء مقدار معین جاذب مصرفی (mg/g)، C_e غلظت تعادلی محلول (mg/L) و q_m مقدار حداکثر فنل مورد نیاز برای تشکیل یک لایه تکی (mg/g) می‌باشد. در عین حال معادله لانگمویر می‌تواند برای سهولت ترسیم نمودار و تعیین ثابت‌های جذب (KL) و حداکثر ظرفیت جذب تک لایه جاذب (qm) به‌صورت زیر خطی شود. مقادیر qm و KL با ترسیم نمودار خطی $1/q$ در برابر $1/C_e$ حاصل می‌شود:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_l C_e}$$

معادله فروندلیچ کاملاً تجربی و بر اساس جذب

سطحی جاذب برابر $130/27 \text{ mg/g}$ بوده است. از این رو در مطالعه حاضر، زمان تماس ۴۵ دقیقه به‌عنوان زمان تعادل در واکنش جذب انتخاب شد. به‌طور کلی، نرخ حذف آلاینده (جذب شونده) در ابتدا سریع بوده اما به تدریج با گذشت زمان کاهش یافته تا اینکه به حالت تعادل می‌رسد. این پدیده ناشی از این حقیقت است که در ابتدا و مراحل اولیه جذب شمار زیادی از سایت‌های سطحی خالی برای انجام جذب در دسترس بوده، اما با گذشت زمان سایت‌های سطحی خالی باقی‌مانده در جذب آلاینده‌ها با مشکل مواجه می‌شوند که این امر می‌تواند به نیروهای بازدارنده بین مولکول‌های جذب‌شونده بر سطح جاذب جامد و توده مایع مربوط باشد. به‌عبارت دیگر نرخ حذف فنل در آغاز فرآیند با توجه به سطح بیشتر جاذب در دسترس برای جذب سطحی آلاینده‌ها بیشتر است. همان‌طور که سایت‌های جذب سطحی موجود بر سطح جاذب به تدریج اشغال می‌شوند، نرخ جذب توسط نرخ انتقال از قسمت‌های بیرونی‌تر به قسمت‌های داخلی‌تر سایت‌های جذب ذرات جاذب کنترل می‌شود (۳۳). نتایج مشابه توسط Cengiz و Cavos و نیز Senthilkumar و همکاران گزارش شده است (۳۵،۳۶).

اثر غلظت اولیه فنل بر راندمان حذف

غلظت اولیه فنل فراهم‌کننده یک نیروی محرکه قابل ملاحظه جهت غلبه بر کل مقاومت حاصل از انتقال جرم آلاینده بین فازهای مایع و جامد است (۳۷). همان‌طور که در شکل ۴ نمایش داده شده است، با افزایش غلظت اولیه فنل، مقدار فنل جذب شده نیز افزایش می‌یابد به نحوی که می‌توان گفت حذف فنل تحت تأثیر غلظت اولیه آن در محلول می‌باشد. به‌عنوان مثال با افزایش غلظت فنل از ۵ به 100 mg/L ، ظرفیت تعادلی جذب خاکستر پوسته میوه پسته از $14/6 \text{ mg/g}$ ($1/87/6$) به $327/6 \text{ mg/g}$ ($1/98/28$) افزایش یافت. نتایج مشابه در خصوص جذب رنگ متیلن بلو بر روی کربن فعال حاصل از گیاه بامبو (نی) (۳۸) و زائادات کتان (۳۹)

بر سطح ناهمگون بوده که معمولاً به صورت زیر نمایش داده می شود:

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}}$$

که در این معادله، K_f و $1/n$ ثابت های جذب فروندلیچ مربوط به ظرفیت و شدت جذب می باشند. ثابت های تعادل فروندلیچ با ترسیم نمودار $\log q_e$ در برابر $\log C_e$ بر اساس داده های تجربی (عرض از مبدا منحنی حاصل تحت عنوان K_f و شیب خط تحت عنوان $1/n$) حاصل می شوند. در عین حال معادله فروندلیچ در شکل لگاریتمی برای تعیین ثابت های جذب فروندلیچ به صورت زیر می تواند خطی شود:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

بر اساس داده های حاصل از مطالعات مربوط به معادلات جذب و نتایج جدول ۲، ضریب همبستگی مدل فروندلیچ بالاتر از مقدار آن برای مدل لانگمویر بوده که این امر بیانگر تناسب بهتر مدل جذب فروندلیچ جهت توصیف تعادل جذب آلاینده فنل بر روی خاکستر پسته

میوه پسته می باشد.

بر اساس نتایج مطالعه حاضر نتیجه گیری می شود که خاکستر پسته میوه پسته از کارایی بالایی در حذف فنل از محلول های آبی برخوردار بوده و درصد حذف فنل تابع پارامترهایی نظیر pH، مقدار جاذب، غلظت اولیه فنل و زمان تماس بین جاذب و جذب شونده می باشد. جاذب مورد نظر قادر به حذف بیش از ۹۷ درصد فنل از محلول-های آبی در غلظت های اولیه فنل در گستره ۵-۱۰۰ mg/L می باشد. نتایج حاصل از تعیین ایزوترم های جذب نشان داد که ایزوترم جذب فروندلیچ از تناسب بالاتری نسبت به ایزوترم جذب لانگمویر برخوردار است.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله بر خود لازم می دانند از حمایت مالی معاونت محترم تحقیقات و فن آوری دانشگاه علوم پزشکی زاهدان جهت انجام این تحقیق (شماره طرح: ۲۲۳۱-۱۳۹۰) تشکر و قدردانی نمایند.

References

- Girelli AM, Mattei E, Messina A. Phenols removal by immobilized tyrosinase reactor in on-line high performance liquid chromatography. *Anal Chim Acta*. 2006; 580(2): 271-7.
- Pan G, Kurumada KI, Hybrid gel reinforced with coating layer for removal of phenol from aqueous solution. *Chem Eng J*. 2008; 138(1-3): 194-9.
- Busca G, Berardinelli S, Resini C, Arrighi L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments. *J Hazard Mater*. 2008; 160(2-3): 265-88.
- Gomez JL, Bodalo A, Gomez E, Bastida J, Hidalgo AM, Gomez M. Immobilization of peroxidases on glass beads: An improved alternative for phenol removal. *Enzyme and Microbial Technology*. 2006; 39(5): 1016-22.
- Edwards Jd. *Industrial Wastewater Treatment, A Guidebook*: Lewis Publishers, 2000 Corporate Blvd. NW, Boca Raton, Fl 33431(USA) 1995.
- Gernjak W, Krutzler T, Glaser A, Malato S, Cáceres J, Bauer R, Fernández-Alba AR. Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants. *Chemosphere*. 2003; 50(1): 71-8.
- Ahmaruzzaman M. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: a review. *Adv Colloid Interface Sci*. 2008; 143(1-2): 48-67.
- Amoore JE, Hautala E. Odor as an aid to chemical safety: odor thresholds compared with threshold limit values and volatilities for 214 industrial chemicals in air and water dilution. *J Appl Toxicol*. 1983; 3(6): 272-90.
- Bodalo A, Gomez E, Hidalgo AM, Gomez M, Murcia MD, Lopez I. Nanofiltration membranes to reduce phenol concentration in wastewater. *Desalination*. 2009; 245(1-3): 680-6.
- Aksu Z, Yener J. A comparative adsorption/biosorption study of mono-chlorinated phenols onto various sorbent. *Waste Manage*. 2001; 21(8): 695-702.

11. Balasubramanian A, Venkatesan S. Removal of phenolic compounds from aqueous solutions by emulsion liquid membrane containing Ionic Liquid [BMIM.⁺[PF6]⁻ in Tributyl phosphate. *Desalination*. 2012 ; 289: 27-34. doi:10.1016/j.desal.2011.12.027
12. Zeng X, Fan Y, Wu G, Wang C, Shi R. Enhanced adsorption of phenol from water by a novel polar post-crosslinked polymeric adsorbent. *J Hazard Mater*. 2009; 169(1-3): 1022-8.
13. Moussavi G, Mahmoudi M, Barikbin B. Biological removal of phenol from strong wastewaters using a novel MSBR. *Water Res*. 2009 ; 43(5): 1295-302.
14. Pandit AB, Gogate PR, Mujumdar S. Ultrasonic degradation of 2:4:6 trichlorophenol in presence of TiO₂ catalyst. *Ultrason Sonochem*. 2001; 8(3): 227-31.
15. Alexander G, Agrios A, Kimberly A, Gray K, Weitz E. Photocatalytic transformation of 2,4,5-trichlorophenol on TiO₂ under sub-band-gap illumination. *Langmuir*. 2003; 19, 1402-9.
16. Bodalo A, Gomez JL, Gomez M, Leon G, Hidalgo AM, Ruiz MA. Phenol removal from water by hybrid processes: study of the membrane process step. *Desalination*. 2008; 223: 323-9.
17. Bazrafshan E, Biglari H, Mahvi AH. Phenol removal by electrocoagulation process from aqueous solutions. *Fresen. Environ. Bull*. 2012; 21(2): 364-71.
18. Rodrigues LA, Pinto da Silva MLC, Alvarez-Mendes MO, Reis Coutinho AD, Thim GP. Phenol removal from aqueous solution by activated carbon produced from avocado kernel seeds. *Chem Eng J*. 2011; 174(1): 49-57.
19. Suresh S, Srivastava VC, Mishra IM. Adsorptive removal of phenol from binary aqueous solution with aniline and 4-nitrophenol by granular activated carbon. *Chem Eng J*. 2011; 171(3): 997-1003.
20. Hameed BH, Rahman AA. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. *J Hazard Mater*. 2008; 160(2-3): 576-81.
21. Alkaram UF, Mukhlis AA, Al-Dujaili AH. The removal of phenol from aqueous solutions by adsorption using surfactant-modified bentonite and kaolinite. *J Hazard Mater*. 2009; 169(1-3): 324-2.
22. Ming ZW, Long CJ, Cai PB, Xing ZQ, Zhang B. Synergistic adsorption of phenol from aqueous solution onto polymeric adsorbents. *J Hazard Mater*. 2006; 128(2-3): 123-9.
23. Yousef RI, El-Eswed B. The effect of pH on the adsorption of phenol and chlorophenols onto natural zeolite. *Colloid Surf. A: Physicochem Eng Aspects*. 2009; 334: 92-9.
24. Saitoh T, Asano K, Hiraide M. Removal of phenols in water using chitosan-conjugated thermo-responsive polymers. *J Hazard Mater*. 2011; 185(2-3): 1369-73.
25. Lin K, Pan J, Chen Y, Cheng R, Xu X. Study the adsorption of phenol from aqueous solution on hydroxyapatite nanopowders. *J Hazard Mater*. 2009; 161(1): 231-40.
26. Bhatnagar A, Sillanpää M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment-a review. *Chem Eng J*. 2010; 157(2-3): 277-96.
27. Liu QS, Zheng T, Wang P, Jiang JP, Li N. Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. *Chem Eng J*. 2010; 157(2-3): 348-56.
28. Prahaz D, Kartika Y, Indraswati N, Ismadji S. Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: pore structure and surface characterization. *Chem Eng J*. 2007; 140(1-3): 32-42.
29. Karago S, Tay T, Ucar T, Erdem M. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. *Bioresource Technol*. 2008; 99(14): 6214-22.
30. Razavi S, Pistachio production, Iran vs. the World. *Acta Hort*. 2006; 726: 689-94.
31. Rengaraj S, Moon SH, Sivabalan R, Arabindoo B, Murugesan V. Agricultural solid waste for the removal of organics: adsorption of phenol from water and wastewater by palm seed coat activated carbon. *Waste Manage*. 2002; 22(5): 543-8.
32. Rengaraj S, Sivabalan R, Arabindoo B, Murugesan V. Adsorption kinetics of o-cresol on activated carbon from palm seed coat. *Indian Journal of Chemical Technology*. (2000); 7:127-31.
33. Chakravarty P, Sarma NS, Sarma HP. Removal of Pb (II) from aqueous solution using heartwood of *Areca catechu* powder. *Desalination*. 2010; 256(1-3): 16-21.
34. Calvete T., Lima EC, Cardoso NF, Dias SLP, Pavan F.A. Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian-pine fruit shell for removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution-kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Chem Eng J*. 2009; 155(3): 627-36.
35. Cengi S, Cavas L. Removal of methylene blue by invasive marine seaweed: *Caulerpa racemosa* var. *cylindracea*. *Bioresource Technol*. 2008; 99(7): 2357-63.
36. SenthilKuma P, Ramalingam S, Sathyaselvabala V, Dinesh Kirupha S, Sivanesan S. Removal of copper(II) ions from aqueous solution by adsorption using cashew nut shell. *Desalination*. 2011; 266(1-3): 63-71.
37. Anbia M, Asl Hariri S. Removal of methylene blue from aqueous solution using nanoporous SBA-3. *Desalination*. 2010; 261: 61-6.

38. Hamee BH, Din ATM, Ahmad AL. Sorption of methylene blue onto bamboobased activated carbon: kinetics and equilibrium studies, *J Hazard Mater.* 2007; 141(3): 819-25.
39. Ertas M, Acemioglu B, Hakki Alma M, Usta M. Removal of methylene blue from aqueous solution using cotton stalk, cotton waste and cotton dust. *J Hazard Mater.* 2010; 183(1-3): 421-27.
40. Acemioglu B. Adsorption of Congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash. *J Colloid Interface Sci.* 2004; 274(2): 303-9.

Phenol removal from aqueous solutions using Pistachio hull ash as a low cost adsorbent

Edris Bazrafshan., Ph.D

Health Promotion Research Center, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran
Associate Professor of Environmental Health, Health Promotion Research Center, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran

Ferdos Kord Mostafapour ., Ph.D

Assistant Professor of Environmental Health, Health Promotion Research Center, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran

Farnaz Heidarinezhad., BSc

Student of Environmental Health Engineering, Health Promotion Research Center, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran

Received:31/03/2012, Revised:20/10/2012 , Accepted:10/11/2012

Corresponding author:

Health Promotion Research
Center, Zahedan University of
Medical Sciences, Zahedan, Iran
Email: ed_bazrafshan@yahoo.com

Abstract

Background: Phenol is one of the main components concerned in the industrial wastewater. Physicochemical or conventional biological methods are usually used for the treatment of wastewater with high concentrations of phenol. At present study, the adsorption potential of phenol from aqueous solutions by Pistachio hull ash was investigated.

Materials and methods: Present study is an experimental survey that was performed in a batch system. To study the efficiency of Pistachio hull ash in phenol removal from aqueous solutions, the effect of critical variables such as contact time (15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 and 120 min), initial phenol concentration (5, 10, 20, 30, 40, 50 and 100 mg/L), adsorbent dosage (0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 and 0.6 g/L) and initial pH of solution (2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13) was investigated.

Results: Maximum adsorption capacity of the Pistachio hull ash was 327.6 mg/g at pH 5, initial concentration of 100 mg/L and reaction time 45 min, which 98.28% of the phenol was removed. The adsorption equilibriums were analyzed by Langmuir and Freundlich isotherm models. It was found that the data fitted to Freundlich ($R^2=0.9436$) better than Langmuir ($R^2=0.8395$) model.

Conclusion: According to achieved results, it was observed that Pistachio hull not only was an inexpensive adsorbent, but also a quite effective factor in removal of phenol from water and wastewater.

Key words: Phenol, Pistachio hull, Adsorption