

بررسی کارایی جاذب پوست سبز گردو در حذف فنل از محلول های آبی

فاطمه هاشمی^۱، حاتم گودینی^۲، قدرت اله شمس خرم آبادی^۳، لقمان منصوری^۴

پذیرش: ۹۲/۰۸/۳۰

دریافت: ۹۲/۰۶/۰۲

چکیده

زمینه و هدف: حضور فنل در آب و فاضلاب به دلیل پایداری در محیط و مشکلات بهداشتی مورد توجه است. بنابراین باید نسبت به حذف آن و جلوگیری از آلودگی آب اقدام نمود. هدف از این تحقیق بررسی کارایی جاذب پوست سبز گردو در حذف فنل از محلول های آبی است. **روش بررسی:** این پژوهش یک مطالعه تجربی بوده که از پوست سبز گردو با مش ۴۰ استفاده شده است. در این مطالعه پس از تهیه محلول استوک فنل، اثر پارامترهای موثر در جذب نظیر pH (۶،۴ و ۸،۱۰)، زمان تماس (۳-۶۰ min)، دوز جاذب (۰/۲۵-۵ g/L)، غلظت اولیه فنل (۱۰-۵۰ mg/L) مورد بررسی قرار گرفت. همچنین همخوانی نتایج تحقیق با ایزوترم لانگمویر و فروندلیخ و مدل های سینتیک درجه اول و دوم کاذب بررسی گردید. آزمایش ها دو بار تکرار و درصد حذف به صورت میانگین ارائه شده است.

یافته ها: جذب فنل با مدل لانگمویر و حداکثر جذب ۳۰/۳۰ mg/g همخوانی بیشتری داشت و سینتیک جذب فنل توسط پوست سبز گردو بوسیله مدل درجه دوم کاذب بهتر توصیف شد. نتایج آزمایش نشان داد که کارایی جذب فنل با افزایش زمان تماس و دوز جاذب ارتباط مستقیم و با افزایش pH و افزایش غلظت اولیه فنل رابطه معکوس داشت. حداکثر حذف فنل بیش از ۹۹/۹ درصد در pH برابر ۴ به دست آمد. **نتیجه گیری:** به طور کلی این مطالعه نشان داد که پوست سبز گردو قابلیت خوبی در حذف فنل دارد. با توجه به اینکه پوست سبز گردو از زائدات باغبانی است و هر ساله به مقدار زیادی تولید می شود، استفاده از این جاذب در حذف آلاینده فنل از فاضلاب می تواند استفاده گردد. **واژگان کلیدی:** فنل، جذب سطحی، پوست سبز گردو، سینتیک

۱- کارشناس ارشد بهداشت محیط - گروه بهداشت محیط - دانشکده بهداشت - دانشگاه علوم پزشکی لرستان
۲- (نویسنده مسئول): دکتری بهداشت محیط - دانشیار دانشکده بهداشت - دانشگاه علوم پزشکی لرستان.
۳- دکتری بهداشت محیط - دانشیار دانشکده بهداشت - دانشگاه علوم پزشکی لرستان
۴- کارشناس بهداشت محیط - مرکز بهداشت نورآباد - دانشگاه علوم پزشکی لرستان

فنل با فرمول شیمیایی C_2H_2O یک هیدروکربن آروماتیک و از مشتقات بنزن بوده و حلالیت بسیار بالایی در آب دارد. این ترکیب از طریق پساب صنایعی نظیر کارخانجات رزین سازی، پتروشیمی، پالایشگاه های نفت، پلاستیک، چرم سازی، نقاشی، داروسازی، صنعت فولاد و آفت کش ها وارد محیط می شوند. فنل از آلاینده های معروف زیست محیطی است زیرا کاملاً سمی است (۱-۳). فنل به صورت طبیعی از قطران زغال سنگ و تقطیر بنزین و به صورت مصنوعی در اثر حرارت دادن سولفات بنزن سدیمی با سود آبدار در فشار بالا تولید می شود (۴). اثرات بهداشتی ناشی از مواجهه با فنل بستگی به میزان جذب و مدت تماس با آن دارد و از تحریک، سوزش و سوختگی های پوستی تا مسمومیت سیستماتیک همراه با کاهش فشار خون، افزایش ضربان قلب و کما متغیر است (۵). فاضلاب دارای ترکیبات فنلی، به دلیل تجزیه پذیری بیولوژیکی کم، سمیت بالا و صدمات اکولوژیکی طولانی مدت مشکلات مختلفی ایجاد می نماید (۶). به دلیل سمیت بالای آروماتیکهای چند هسته ای و ترکیبات فنلی، EPA حد مجاز 1 mg/L را برای تخلیه پساب ها در محیط را توصیه نموده است (۷). ترکیبات فنلی در غلظت کمتر از $5 \text{ } \mu\text{g/L}$ سبب تولید طعم و بوی نامطبوع در آب آشامیدنی می شوند، همچنین این ترکیبات برای ارگانسیم-ها، آبزیان، گیاهان، و انسان سمی هستند (۸). سازمان جهانی بهداشت حد مجاز فنل در آب آشامیدنی را 0.02 mg/L تعیین نموده است (۹). روش های متعددی از قبیل جذب سطحی، اکسیداسیون شیمیایی، اکسیداسیون کاتالیستی، تجزیه بیولوژیکی، روش های غشایی و غیره به منظور حذف فنل از آب مورد استفاده قرار گرفته است که هر کدام از این روش ها دارای معایب و مزایایی بوده اند (۱۰). جذب در مقایسه با تکنیک های دیگر دارای طراحی راحت و قابلیت انعطاف زیاد، اپراتوری راحت و در مقابل آلاینده های سمی غیر حساس اند. از سمیت آلاینده هدف تاثیر نمی پذیرند و نیاز به مواد شیمیایی خطرناک ندارند. به علاوه در این روش آلاینده جذب شده (در صورتی که مناسب باشد) را می توان بازیافت نمود (۱۱). کربن فعال معروفترین جاذبی است که برای حذف آلاینده ها از جمله فنل مورد استفاده قرار گرفته است ولی این جاذب به

دلیل تجدید ناپذیری و پرهزینه بودن تهیه، مورد توجه محققین و متخصصین نیست (۱۲). بنابراین تلاش ها برای حذف آلاینده ها با یک جاذب ساده و بدون هزینه مانند زایدات کشاورزی مانند کاه گندم، خاکستر سبوس برنج، هسته درخت خرما و دانه گیاه آوگادرو در حذف آلاینده ها کاربرد مؤثری داشته اند (۱۳-۱۶). Bazrafshan و همکاران با بررسی حذف فنل از محلولهای آبی با استفاده از خاکستر پوسته پسته دریافتند که حداکثر حذف فنل به میزان $97/73\%$ در pH برابر با ۵ و در غلظت 40 mg/L و دوز جاذب 0.3 g/L پس از گذشت 45 min زمان تماس حاصل می گردد (۱۷). سالانه مقادیر زیادی پوست سبز گردو به عنوان زایدات دفع می شود و از آنجا که مطالعات دیگران نشان داده است که این دسته از زائدات دارای گروه های عاملی قوی از قبیل OH و CO هستند که این گروه های عاملی در جذب مواد آلی می توانند نقش داشته باشند (۱۸) لذا در این مطالعه از زائدات پوست سبز گردو به عنوان جاذب در حذف فنل استفاده شده است. هدف از این تحقیق بررسی عملکرد پوسته سبز گردو به دست آمده از درختان گردو استان لرستان در حذف فنل از محلول های آبی است. در این تحقیق تاثیر پارامترهای مختلف مانند pH محلول، دوز جاذب، غلظت اولیه فنل و زمان تماس مورد آزمایش قرار گرفته است. همچنین ایزوترم ها و سینتیک های جذب بعد از تعیین شرایط مناسب بررسی شده است.

مواد و روش ها

مواد

در این مطالعه تجربی نمونه های پوست سبز گردو به عنوان ماده جاذب از منطقه نورآباد واقع در استان لرستان تهیه گردید. فنل و مواد شیمیایی مصرفی از شرکت مرک تهیه شد و کلیه آزمایش ها براساس روش های استاندارد (۱۹) انجام شده است. از آب مقطر دوبار تقطیر برای ساخت نمونه ها و محلول ها استفاده شد.

تهیه و آماده سازی جاذب

ابتدا مقداری پوست سبز گردو از میوه رسیده درخت گردو در استان لرستان جمع آوری شد. سپس پوست سبز گردو به مدت ۳ روز در هوای آزاد خشک گردید و با هاون دستی خرد

XRD با دستگاه ساخت شرکت فلیپس و جهت تعیین سطح ویژه جاذب از BET با دستگاه Gemini ۲۳۷۵ آمریکا انجام گرفت.

- انجام آزمایش ها

به منظور انجام آزمایش ها، ابتدا محلول مادر با غلظت ۱۰۰۰ mg/L فنل با اضافه کردن ۱ g فنل در آب مقطر تهیه و از این محلول برای ساخت محلول های مورد نیاز برای آزمایش استفاده شده است. سنجش غلظت فنل در نمونه های استاندارد و مجهول با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر (uv/vis unico America2100) و رسم منحنی کالیبراسیون در طول موج ۵۰۰ nm انجام شده است (۱۹). آزمایش های جذب در ارلن های، ۲۵۰ mL و با ۱۰۰ mL از محلول فنل انجام شده است. در این آزمایش ها ۱۰۰ mL از محلول فنل با غلظت معین را در هر ارلن ریخته، بعد از تنظیم pH، دوز جاذب مورد نظر را اضافه و بر روی شیکر مدل Behdad در زمان مورد نظر و ۱۰۰ rpm تنظیم کرده، سپس محلول را از صافی واتمن عبور داده، بعد از اضافه کردن معرف های لازم و سپری شدن زمان ۱۵ min با دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۰۰ جذب قرائت شد (۱۹). آزمایش ها در چند مرحله انجام شده است. در مرحله اول پس از مشخص کردن مشخصات پوست سبز گردو، نقش متغیر pH مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی تأثیر زمان تماس (۳-۶۰ min) و pH (۴، ۶، ۸ و ۱۰) در فرایند جذب، نمونه های فنل با غلظت ثابت ۵۰ mg/L تهیه شد. بعد از اختلاط در فواصل زمانی مختلف (۳-۶۰ min)، نمونه برداری و غلظت فنل باقیمانده اندازه گیری شد. در این مرحله دوز جاذب و حجم نمونه به ترتیب ۵ g و ۱۰۰ mL بود. در مرحله بعد ۱۰۰ mL محلول فنل با غلظت های مختلف (۳، ۴، ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۵۰ mg/L) با pH برابر ۴ و مقدار جاذب ۳ g تهیه و در دمای ثابت با سرعت ۱۰۰ rpm با دستگاه شیکر در زمان های متفاوت بهم زده شد. سپس غلظت فنل باقیمانده اندازه گیری شد. به منظور بررسی تأثیر دوز جاذب، نمونه های ۱۰۰ mL با غلظت های (۵۰، ۴۰، ۲۰، ۱۰ mg/L) تهیه و مقادیر مختلفی از دوز جاذب (۵-۲۵٪) به آنها اضافه شد. نمونه ها به مدت ۳۵ min به هم زده شدند و طبق مراحل قبل غلظت باقیمانده فنل در آنها اندازه گیری گردید. در این مطالعه

گردید. به منظور حذف رنگ، پوست سبز گردو به مدت ۴۸ h در استن نگهداری شد، بعد از زمان طی شده پوست سبز گردو چندین بار با آب شهری شستشو گردید. بعد از این مرحله به مدت ۲۴ h در محلول اسید کلریدریک ۱٪ قرار داده شد. در مرحله بعدی نمونه ها با آب مقطر به خوبی شسته شدند و به مدت ۲۴ h در آون در دمای ۷۵ °C خشک شدند. بعد از انجام این مراحل، نمونه ها با الکترون استاندارد ASTM با اندازه مش ۴۰ (۰/۴۲۵ mm) دانه بندی گردید. نمونه های الک شده در یک بطری شیشه ای نگهداری و برای انجام آزمایشها در حد نیاز استفاده گردید.

- تعیین مشخصات پوست سبز گردو

مشخصات پوست سبز گردو شامل دانه بندی، pH_{ZPC}، دانسیته ظاهری، میزان رطوبت، میزان خاکستر، مواد آلی فرار، عدد پدی، تصویر میکروسکوپ الکترونی و تعیین گروه عاملی مورد بررسی قرار گرفته است. جهت تعیین pH_{ZPC}، ۱۸۰ mL از محلول نمک طعام ۰/۰۱ M را در داخل ۶ ارلن ۵۰ mL (در هر ظرف ۳۰ mL) ریخته و pH محلول ها را در محدوده ۱۲-۲ تنظیم گردید. سپس ۰/۵ g از نمونه پوست سبز گردو به هر کدام از ارلن ها اضافه شد. ارلن ها به مدت ۲۴ h بر روی شیکر با سرعت ۱۲۰ rpm قرار داده شدند. سپس نمونه ها صاف شده و pH نهایی هر نمونه مورد اندازه گیری قرار گرفت (۲۰). جهت تعیین pH_{ZPC} پوست سبز گردو نسبت مقادیر اولیه به مقادیر نهایی pH محلول رسم گردید. در آزمایش رطوبت با حرارت دادن وزن مشخصی از نمونه در آون در دمای ۱۵۰ °C برای زمان ۳ h سپس قرار دادن در دسیکاتور میزان رطوبت جاذب تعیین گردید. برای تعیین خاکستر مقدار کافی نمونه از مرحله رطوبت را در دمای ۶۵۰±۲۵ °C به مدت ۱ h در کوره حرارت داده و سپس در دسیکاتور قرار داده تا خنک شود و خاکستر آن تعیین شده است. آزمایش تعیین چگالی و مواد آلی فرار طبق روش استاندارد انجام گرفت. جهت تعیین سطح داخلی جاذب از عدد پدی استفاده شده است (۲۱).

برای تعیین خصوصیات ظاهری و ساختاری از آزمایش های SEM، XRD-BET، FTIR استفاده شد. تعیین گروه های عاملی موجود بر سطح جاذب توسط دستگاه FTIR nicoletir ۱۰۰ و تعیین ساختار سطح جاذب توسط SEM philips-xl۳۰ و جهت مشخص کردن فازهای کریستالی جاذب آزمایش

جهت تعیین ظرفیت جذب از معادله ۱ استفاده شده است.
معادله ۱:

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

در این رابطه:

q_e : ظرفیت جذب، mg/g ، C_0 : غلظت اولیه ماده جذب شونده در محلول، mg/L ، C_e : غلظت تعادلی ماده جذب شونده بعد از برقراری تعادل، mg/L ، V : حجم مایع در راکتور (L)، m : جرم جاذب (g).

در این مطالعه بعد از تعیین شرایط مناسب از ایزوترم لانگمویر و فروندلیخ جهت تحلیل جذب فنل توسط پوست سبز گردو استفاده گردید. به همین منظور در مراحل جداگانه، ۱۰۰ mL از نمونه با غلظت های (۱۰، ۲۰، ۴۰، ۵۰ mg/L) در زمان تماس ۱۲ h و pH برابر ۴ و دوز جاذب ۳ g/L در نظر گرفته شد و در انتها غلظت باقیمانده فنل مورد اندازه گیری قرار گرفت. به منظور تعیین ایزوترم جذب از شکل خطی مدل های ایزوترم لانگمویر و فروندلیخ استفاده گردید. شکل خطی مدل لانگمویر با استفاده از معادله ۲ بیان می شود.

معادله ۲:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{a} + C_e$$

با ترسیم $\frac{C_e}{q_e}$ بر روی محور Y نسبت به غلظت در نقطه تعادل یعنی C_e بر روی محور X خط راستی حاصل خواهد شد که دارای شیب $1/n$ و عرض از مبدا $1/ab$ است. شکل خطی رابطه فروندلیخ نیز با استفاده معادله ۳ بیان می شود.

معادله ۳:

$$\text{Log } q_e = \text{Log } k_f + \frac{1}{n} (\text{Log } C_e)$$

با ترسیم مقادیر $\text{Log } q_e$ بر روی محور Y نسبت به مقادیر $\text{Log } C_e$ بر روی محور X خط راستی حاصل خواهد شد که دارای شیب $1/n$ و عرض از مبدا $\text{Log } k_f$ است.

فرایند جذب در مطالعات سینتیکی خطی است. سرعت واکنش شیمیایی به وسیله سینتیک شیمیایی بیان می شود. معادله خطی سینتیک درجه یک کاذب عموماً به شکل معادله ۴ ارائه می شود.

معادله ۴:

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}(q_e) - \left(\frac{k_1}{2.203}\right) t$$

همچنین معادله خطی سینتیک درجه دو کاذب به صورت معادله ۵ بیان می شود.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

معادله ۵:

در سینتیک درجه اول و درجه دوم کاذب پارامترهای k_1 و k_2 (ضریب ثابت، $1/\text{min}$) و q_e ، ظرفیت جذب در حالت تعادل (mg/g) هستند. سینتیک درجه یک از رسم منحنی $\text{Log}(q_e - q_t)$ در مقابل t محاسبه می شود. سینتیک درجه دو از رسم t/q_t در مقابل t محاسبه می شود.

یافته ها

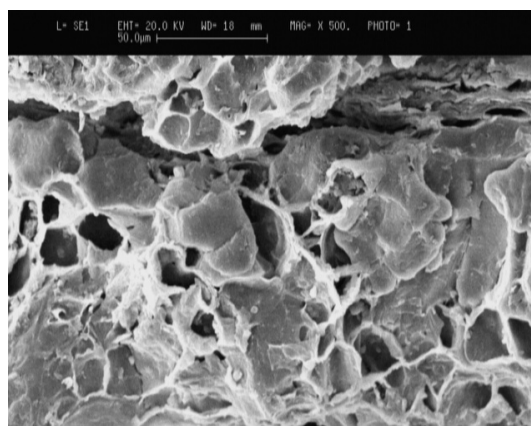
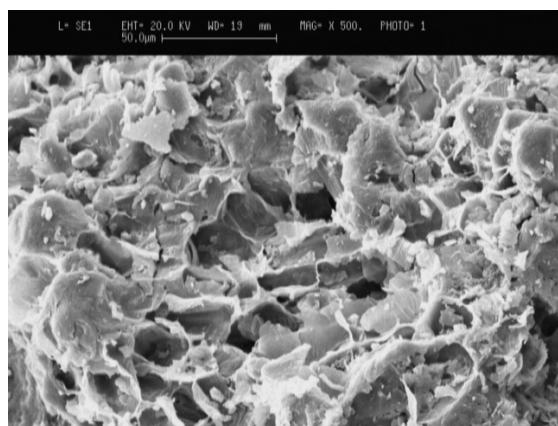
مشخصات پوست سبز گردو به شرح جدول ۱ است. اسکن میکروسکوپ الکترونی (SEM) با بزرگنمایی ۵۰۰ برای پوست سبز گردو در شکل ۱ نشان داده شده است. در این شکل تصویر قبل و بعد از جذب فنل بر سطح آن نشان داده شده است. همچنان که از شکل مشهود است بعد از استفاده از پوست سبز گردو به عنوان جاذب، سطحی از آن توسط فنل پوشانده می شود و تغییرات محسوسی در سطح آن مشاهده می گردد.

جهت شناسایی گروه های عاملی موجود بر سطح جاذب، آنالیز FTIR جاذب انجام شد که نمودار آن در شکل ۲ نشان داده شده است.

نتایج آزمایش XRD بر روی جاذب مورد استفاده نشان داده که چون نمودار دارای اکستریم های مشخصی نیست چنین نتیجه

جدول ۱: مشخصات فیزیکی و شیمیایی پوست سبز گردو

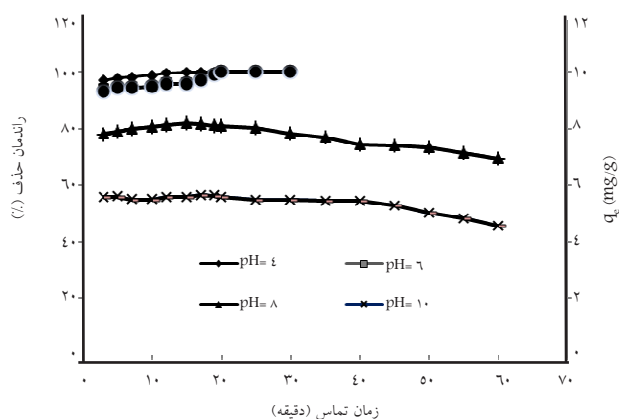
ویژگی	واحد	مقدار
سطح	m ² /g	۲/۰۶۸
حجم حفره ها	cm ³ /g	۲/۵۲
قطر حفرات	nm	۲۲/۰۷
pH _{ZPC}	-	۷/۳
دانسیته حجمی	g/ml	۰/۴۲
میزان رطوبت	%	۰/۷۷
میزان خاکستر	%	۱۸
مواد آلی فرار	%	۷۵
عدد پدی	mg/g	۴۰۲/۱۲



شکل ۱: تصویر میکروسکوپ الکترونی جاذب پوست سبز گردو قبل از جذب فنل (سمت راست) و بعد از جذب فنل (سمت چپ)

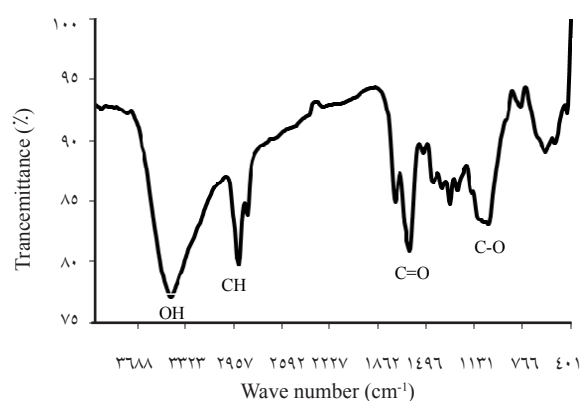
نتایج بررسی اثر غلظت اولیه فنل بر راندمان حذف فنل در شکل ۴ نشان داد که با افزایش غلظت اولیه فنل راندمان حذف کاهش می یابد و با گذشت زمان در غلظت های متفاوت راندمان حذف افزایش می یابد. نتایج حاصل از بررسی دوز جاذب بر راندمان حذف فنل در شکل ۵ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که با افزایش جرم

گیری شده است که جاذب مورد استفاده آمورف بوده و طیف های مجزا از هم تشکیل نشده است. اثر pH در جذب فنل بر روی جاذب پوست سبز گردو در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج نشان داده است که با افزایش میزان pH مقدار جذب فنل توسط پوست سبز گردو کاهش یافته است. در میزان pH برابر ۴ راندمان حذف



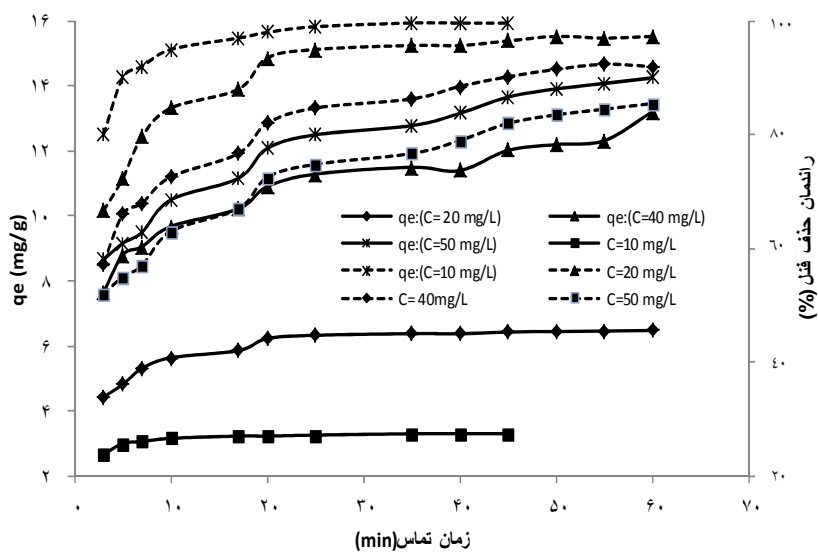
شکل ۳: تأثیر pH و زمان تماس در راندمان و ظرفیت جذب حذف فنل با پوست سبز گردو

جاذب از $5-25$ g/L راندمان حذف فنل افزایش می یابد. هر چند با افزایش میزان جاذب، فنل در محیط مقادیر کمتری را نشان می دهد، از طرفی با افزایش میزان جاذب مقدار آلاینده جذب شده در واحد جرم جاذب کاهش می یابد.



شکل ۲- الف: طول موج FTIR پوست سبز گردو از 4000 تا 368 cm^{-1}

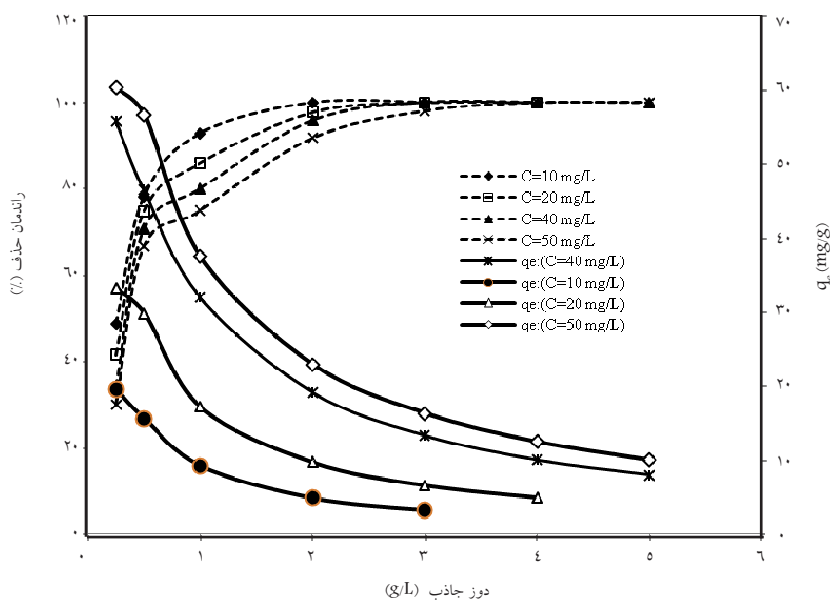
با افزایش زمان تماس $3-15$ min از $96/8$ به بیش از $99/9$ افزایش می یابد. بر این اساس در ادامه جهت بررسی تاثیر سایر پارامترهای موثر بر فرایند از pH برابر ۴ استفاده گردیده است. نتایج نشان می دهد جذب فنل تابع pH است.



شکل ۴: تأثیر غلظت اولیه فنل بر ظرفیت جذب و راندمان حذف فنل با پوست سبز گردو

کاذب برای جذب فنل توسط پوست سبز گردو در جدول ۳ نشان داده شده است. نتایج مطالعه سینتیک جذب فنل بر روی جاذب مورد مطالعه، نشان داد که جذب فنل، از سینتیک درجه دو کاذب تبعیت کرده است.

در این مطالعه از ایزوترم لانگمویر و فروندلیخ جهت تحلیل جذب فنل توسط پوست سبز گردو استفاده گردید. نتایج این مطالعه در جدول ۲ آورده شده است. با توجه به ضریب همبستگی مدل های جذب استفاده شده جذب فنل از مدل لانگمویر تبعیت کرده است. مدل سینتیک درجه اول و دوم



شکل ۵: تأثیر دوز جاذب (پوست سبز گردو) در راندمان و ظرفیت جذب در حذف فنل (غلظت های اولیه ۱۰-۵۰ mg/L)

جدول ۲- ثابت های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ جذب فنل بر روی پوست سبز گردو

فروندلیچ			لانگمویر		
R ²	n	k _f	R ²	k _l	q _{max}
۰/۹۶۶	۰/۶۸۴	۳/۱۲	۰/۹۹۵	۰/۸۶۸	۳۰/۳۰

جدول شماره ۳: مدل سینتیک درجه اول و دوم کاذب برای جذب فنل توسط پوست سبز گردو

سینتیک درجه اول کاذب				سینتیک درجه دوم کاذب		
C ₀	q _e	K ₁	R ²	q _e	K ₁	R ²
۱۰	۱/۰۳	۰/۰۱۲۳	۰/۷۰۱	۳/۳۸	۰/۴۲۶۳	۱
۲۰	۲/۷	۰/۰۱۴۸	۰/۷۷۷۸	۶/۶۹	۰/۰۸۵۲	۰/۹۹۹۸
۴۰	۴/۶۷	۰/۰۱۷۶	۰/۹۴۱۲	۹/۶۳	۰/۰۳۴۳	۰/۹۹۸۹
۵۰	۸/۱۶	۰/۰۱۸۷	۰/۹۶۸۲	۱۴/۹۳	۰/۰۱۶۵	۰/۹۹۶۹

بحث

۱- واکنش II-II بین حلقه آروماتیک فنل و الکترون های II در ساختار جاذب ممکن است باعث انتقال بار، نیروی پراکنشی و الکترواستاتیک قطبی گردد پیشنهاد شده است که گروه های الکترون دهنده، واکنش II-II را با کاهش دانسیته الکترون II افزایش دهد و در نتیجه منجر به کاهش واکنش های الکترواستاتیک دفعی بین حلقه های فنل شود.

۲- تشکیل باندهای هیدروژنی بین هیدروژن فنل و هیدروژن گروه های عاملی سطح جاذب
 ۳- مکانیزم تشکیل کمپلکس الکترون دهنده- گیرنده در سطح جاذب به طوری که اکسیژن گروه های عاملی موجود بر سطح جاذب به عنوان دهنده الکترون و فنل به عنوان گیرنده الکترون عمل می کند.

pH یکی از فاکتورهای مهمی است که از طریق تأثیر بر ساختار آلاینده و بار سطحی جاذب در فرایند جذب تأثیر می گذارد (۲۶). همانگونه که نتایج نشان می دهد با افزایش pH کارایی حذف کاهش یافته است. علت این پدیده به ساختار آنیونی فنل و PH_{ZPC} پوست سبز گردو ارتباط دارد. PH_{ZPC} یکی از پارامترهایی است که در فرایند جذب مورد استفاده قرار می گیرد PH_{ZPC} نشان دهنده نقطه ای است که در آن بار در سطح ماده جاذب صفر است و در pH های بالاتر از آن سطح ماده جاذب دارای بار منفی بوده و در پایین تر از آن سطح جاذب دارای بار مثبت است (۲۶). در این مطالعه PH_{ZPC} پوست سبز گردو برابر با ۷/۳ تعیین گردید. بررسی ها نشان می دهد در pH بالاتر از PH_{ZPC} بار الکتریکی سطحی غالب در سطح

نتایج حاصل از بررسی مشخصات پوست سبز گردو نشان داده، که این ماده جاذب دارای سطح معادل ۲/۰۶۸ m²/g است که در مقایسه با کربن فعال شده بسیار پایین است اما این سطح با سطوح غیر فعال شده ای که به عنوان ماده طبیعی به عنوان جاذب استفاده شده نظیر پوست سبز پسته همخوانی دارد (۲۲). علیرغم اینکه سطح جاذب کم بوده ولی گروه های عاملی قوی بر روی سطح جاذب وجود دارد که باعث حذف قابل توجه فنل شده است. دانسیته حجمی، میزان رطوبت، خاکستر و عدد یدی با مطالعات Ahmed و همکاران همخوانی دارد (۱۵). بالا بودن عدد یدی این جاذب بیانگر قدرت جذب بالای این ماده است (۲۱). گروههای عاملی روی جاذب شامل H, OH, CH, C=O, C-O است. به طوری که در باندهای نزدیک در طول موج ۳۶۰۰-۳۱۰۰ nm گروه های OH, H و در طول موج ۱۳۰۰-۱۱۰۰ nm گروه های C-O وجود دارد (۲۳). در طول موج ۱۷۰۰-۶۰۰ nm و ۲۹۶۰-۲۸۹۰ nm و ۳۴۵۰-۳۳۵۰ nm گروه های C-O, C=O, -CH, OH دیده شده است (۲۲). محدودیت سطح و حجم حفره های ذرات جاذب در این مطالعه در مقایسه با کربن فعال بیانگر این نکته است که جذب فیزیکی و گیر افتادن آلاینده در حفره ها مکانیزم غالب حذف فنل توسط پوست سبز گردو نبوده بلکه احتمالاً دانسیته بالای گروه های عاملی در حذف آلاینده مورد مطالعه موثر است (۲۴). مکانیزمهای دخیل در فرایند جذب توسط جاذب پوست سبز گردو به صورت کمپلکس بوده و در واقع ترکیبی از مکانیزم های زیر میتواند باعث جذب فنل به جاذب پوست سبز گردو شده باشد (۲۵):

الکترواستاتیکی میان جاذب و آلاینده افزایش یافته و راندمان حذف افزایش می‌یابد. این پدیده در مورد جاذب مورد استفاده در این مطالعه نیز حاکم است. نتایج نشان داد که مقدار حذف فنل تابعی از غلظت اولیه آن است. حداکثر حذف در غلظت 10 mg/L حاصل شده است. کارایی حذف در غلظت های اولیه بالا و با افزایش غلظت اولیه فنل کارایی حذف کاهش می‌یابد زیرا تعداد مکان های فعال جذب در سطح جاذب برای یون فنل کاهش می‌یابد، علت این امر پر شدن ظرفیت جذب و عدم کارایی آن در غلظت های بالاتر است (۴ و ۲۷). همان-طور که نتایج نشان داده با افزایش دوز جاذب راندمان حذف فنل افزایش می‌یابد و این افزایش جذب فنل در میزان جاذب حدود 3 g به حالت تعادل رسیده است. افزایش جذب فنل با افزایش مقدار جاذب در نتیجه افزایش مساحت سطحی فعال و مؤثر در جذب است (۱۷). از طرفی هر چند که میزان فنل باقی‌مانده با افزایش دوز جاذب کاهش می‌یابد، اما میزان فنل جذب شده در واحد جرم جاذب با افزایش دوز جاذب کاهش

جاذب به صورت منفی است. بر این اساس و با توجه به اینکه بار سطحی پوست سبز گردو در pH بالاتر از $7/3$ منفی است، با افزایش pH تعداد بارهای منفی افزایش یافته و با توجه به ماهیت آنیونی فنل در این شرایط جاذبه الکترواستاتیکی میان جاذب و آلاینده کاهش یافته و راندمان جذب کاهش می‌یابد (۲۷). این نتایج با مطالعات انجام شده توسط سایر محققین مطابقت دارد به طوری که Muthanna و همکاران در سال ۲۰۱۲ گزارش کرده اند که درصد جذب فنل بر روی هسته خرما با افزایش pH کاهش می‌یابد (۱۵). نتایج مشابهی توسط Varghese و همکاران گزارش شده است (۲۷). این محققین نیز تأثیر pH در افزایش جذب آلاینده بر سطح جاذب را به ارتباط pH و بار الکتریکی جاذب نسبت داده اند. این محققین گزارش کردند که در pH پایین تر از PH_{ZPC} سطح جاذب توسط عوامل کربوکسیلیک حاوی پروتون احاطه شده است و این شرایط باعث افزایش بار مثبت بر سطح جاذب می‌شود. با توجه به ماهیت آنیونی فنل ($\text{pKa}=10$) در این شرایط جاذبه

جدول ۴: مقایسه پارامترهای حذف فنل در جاذب پوست سبز گردو با جاذب های دیگر

منبع	سیستیک	ایزوترم	زمان تعادل	غلظت اولیه فنل	دوز جاذب	pH	جاذب
۱۷	-	فروندلیج	با افزایش زمان راندمان افزایش یافته است و در 45 min به تعادل رسیده است	با افزایش غلظت اولیه راندمان حذف کاهش یافته است	با افزایش دوز جاذب راندمان افزایش یافته است	در pH اسیدی راندمان حذف بیشتر بوده است	خاکستر پوسته پسته
۱۵	درجه دوم کاذب	لانگمویر	با افزایش زمان راندمان افزایش یافته است و در 120 min به تعادل رسیده است	با افزایش غلظت اولیه راندمان حذف کاهش یافته است	با افزایش دوز جاذب راندمان افزایش یافته است	در pH اسیدی راندمان حذف بیشتر بوده است	هسته درخت خرما
۲۸	درجه دوم کاذب	فروندلیج	با افزایش زمان راندمان افزایش یافته است و در 100 min به تعادل رسیده است	با افزایش غلظت اولیه راندمان حذف کاهش یافته است	با افزایش دوز جاذب راندمان افزایش یافته است	در pH اسیدی راندمان حذف بیشتر بوده است	پامیس اصلاح شده با مس
۲۹	درجه دوم کاذب	لانگمویر	با افزایش زمان راندمان افزایش یافته است و در 100 min به تعادل رسیده است	با افزایش غلظت اولیه راندمان حذف کاهش یافته است	با افزایش دوز جاذب راندمان افزایش یافته است	در pH اسیدی راندمان حذف بیشتر بوده است	زنولیت اصلاح شده به وسیله کلرید آهن
۳۰	درجه دوم کاذب	لانگمویر	با افزایش زمان راندمان افزایش یافته است و در 240 min به تعادل رسیده است	با افزایش غلظت اولیه راندمان حذف کاهش یافته است	با افزایش دوز جاذب راندمان افزایش یافته است	در pH اسیدی راندمان حذف بیشتر بوده است	کربن فعال تهیه شده از مواد بیومس
در مطالعه حاضر	درجه دوم کاذب	لانگمویر	با افزایش زمان راندمان افزایش یافته است و در 35 min به تعادل رسیده است	با افزایش غلظت اولیه راندمان حذف کاهش یافته است	با افزایش دوز جاذب راندمان افزایش یافته است	در pH اسیدی راندمان حذف بیشتر بوده است	پوست سبز گردو

محیط های آبی با جاذب های دیگر مورد استفاده در مطالعات دیگران در جدول شماره ۴ مقایسه شده است. همچنان که در جدول نشان داده شده است در بیشتر مطالعات جذب فنل بر روی جاذب های دیگر نیز از سینتیک درجه دوم کاذب تبعیت نموده است و pH های اسیدی شرایط بهتری را برای حذف فنل نشان داده اند.

نتیجه گیری

نتایج به دست آمده از این مطالعه نشان داد که راندمان جذب فنل با افزایش زمان تماس، کاهش غلظت اولیه فنل، و افزایش دوز جاذب افزایش می یابد. حداکثر حذف فنل به میزان ۹۹/۹ درصد در pH برابر ۴ بدست آمد. نتایج نشان داد که جذب در زمان ۳۵ min به تعادل می رسد. جذب فنل بر روی جاذب مورد مطالعه از مدل ایزوترم لانگمویر و سینتیک درجه دوم کاذب تبعیت می کند. با توجه به دسترسی فراوان به این ماده و پتانسیل مناسبی که این جاذب در حذف آلاینده فنل داشته لذا از پوست سبز گردو در تصفیه فاضلاب حاوی فنل می توان استفاده نمود.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از پایان نامه با عنوان بررسی کارایی جاذب پوست سبز گردو در حذف فنل از محلول های آبی در مقطع کارشناسی ارشد در سال ۱۳۹۲ با کد ۱۵۲ است که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی و درمانی لرستان اجرا شده است. بدین وسیله از همکاری کارشناسان و مسئولین آزمایشگاه های تحقیقاتی دانشکده بهداشت کمال تشکر و قدردانی را داریم.

خواهد یافت. چنین نتایجی توسط Bazrafshan و همکاران نیز تایید شده است (۱۷). این محققین گزارش کردند که هر چند افزایش دوز جاذب باعث افزایش راندمان حذف آلاینده فنل می گردد، اما به دلیل غیر اشباع ماندن برخی از نقاط فعال موجود در سطح جاذب میزان جذب در واحد جرم جاذب کاهش یافته است که این نتایج با یافته های مطالعه حاضر مطابقت دارد. همانگونه که نتایج نشان داد با افزایش دوز جاذب از 0.25 g به 3 g در غلظت فنل 10 mg/L ، راندمان حذف از 48.82% به بیش از 99.9% رسیده است. با افزایش زمان راندمان حذف افزایش یافته و در 35 min به تعادل رسیده است. بعد از این مدت مقدار حذف ثابت می ماند. این نتایج با یافته های برخی از محققین مشابه است. Bazrafshan و همکاران جذب فنل را روی کربن فعال حاصل از پوسته سخت پسته را بررسی کرده است که جذب فنل، بر روی جاذب مطالعه شده در مدت زمان 45 min به تعادل رسیده که با یافته های این مطالعه نزدیک است (۱۷). Rahmani و همکاران گزارش کرده اند که جذب فنل بر روی پامیس اصلاح شده با مس در مدت 100 min به تعادل می رسد (۲۸). بنابر این می توان چنین نتیجه گیری کرد که طولانی بودن زمان تعادل در جذب فنل بر روی پامیس اصلاح شده، به این دلیل است که جذب بر روی پامیس اصلاح شده از طریق پخش در خلل و فرج صورت گرفته که نسبت به جذب بر نواحی سطحی جاذب کندتر است (۴ و ۲۶). در مطالعات مربوط به جذب آلاینده ها بر روی جاذب های مختلف، تعیین ایزوترم ها و سینتیک های جذب از مهمترین مشخصه هایی است که باید مورد توجه قرار گیرد. در این مطالعه بعد از زمان تماس مناسب، دوز جاذب و pH، مشخصه های مرتبط با ایزوترم جذب آلاینده مورد نظر بر روی پوست سبز گردو تعیین گردید. داده های ایزوترم جذب نشان می دهد که جذب فنل از مدل لانگمویر $R^2 = 0.999$ پیروی می کند. اغلب مدل های سینتیک برای جذب مدل های درجه یک کاذب و درجه دو کاذب هستند. سینتیک جذب فنل بر روی پوست سبز گردو به وسیله مدل سینتیک درجه دو کاذب بهتر توصیف شد، به طوریکه ضرایب همبستگی مدل درجه دو بیشتر از درجه یک بود به علاوه میزان ضریب همبستگی نتایج، نشان داد که میزان ظرفیت جذب q_e به دست آمده از مطالعات تجربی با q_e محاسبه شده از مدل درجه دو تطابق بیشتری داشته است. استفاده از پوست سبز گردو در جذب فنل از

منابع

- 1- Busca G, Berardinelli S, Resini C, Arrighi L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;160(2-3):265-88.
- 2- Chaichanawong J, Yamamoto T, Ohmori T. Enhancement effect of carbon adsorbent on ozonation of aqueous phenol. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;175(1-3):673-79.
- 3- Manojlovic D, Ostojic DR, Obradovic BM, Kuraica MM, Krsmanovic VD. Removal of phenol and chlorophenols from water by new ozone generator. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007;213(1-3):116-22.
- 4- Ghaneian MT, Ghanizadeh G. Application of enzymatic polymerization process for the removal of phenol from synthetic wastewater. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2009;2(1):46-55 (in Persian).
- 5- Veeresh GS, Kumar P, Mehrotra I. Treatment of phenol and cresols in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) process: A review. *Water Research*. 2005;39(1):154-70.
- 6- Bayramoglu G, Gursel I, Tunali Y, Arica MY. Biosorption of phenol and 2-chlorophenol by *Funalia roggii* pellets. *Bioresource Technology*. 2009;100(10):2685-91.
- 7- 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.
- 8- Kumar NS, Subbaiah MV, Reddy AS, Krishnaiah A. Biosorption of phenolic compounds from aqueous solutions onto chitosan-abrus precatorius blended beads. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2009;84(7):972-81.
- 9- Pazoheshfar SP. Survey removal of phenol from contaminated water using activated carbon and carbon skin almonds and walnuts. *Environmental Science and Technology*. 2009;10(4):219-33.
- 10- Ma Y, Gao N, Chu W, Li C. Removal of phenol by powdered activated carbon adsorption. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*. 2013;7(2):158-65.
- 11- Ahmaruzzaman MD. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2008;12(143):48-67.
- 12- Asilian H, Moussavi GR, Mahmoudi M. Adsorption of Reactive Red 198 Azo dye from aqueous solution onto the waste coagulation sludge of the water treatment plants. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2010;3(1):93-102 (in Persian).
- 13- Maleki A, Eslami A. Isotherm and kinetics of arsenic (V) adsorption from aqueous solution using modified wheat straw. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2011;3(4):439-50 (in Persian).
- 14- Kermani M, Gholami M, Gholizade A, Farzadkia M, Esrafil A. Effectiveness of rice husk ash in removal of phenolic compounds from aqueous solutions, equilibrium and kinetics studies. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2012;5(1):107-20 (in Persian).
- 15- Ahmed MJ, Theydan SK. Equilibrium isotherms, kinetics and thermodynamics studies of phenolic compounds adsorption on palm-tree fruit stones. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2012;84(0):39-45.
- 16- Rodrigues LA, da Silva MLCP, Alvarez-Mendes MO, Coutinho AdR, Thim GP. Phenol removal from aqueous solution by activated carbon produced from avocado kernel seeds. *Chemical Engineering Journal*. 2011;174(1):49-57.
- 17- Bazrafshan E, Heidar Nejad F, Kord Mostafapor F. Phenol removal from aqueous solutions using Pistachio hull ash as a low cost adsorbent. *Quarterly Journal of Sabzevar University of Medical Science*. 2013;20(2):142-53 (in Persian).
- 18- Liu J, Meng M, Li C, Huang X, Di D. Simultaneous determination of three diarylheptanoids and an alpha-tetralone derivative in the green walnut husks (*Juglans regia* L.) by high-performance liquid chromatography with photodiode array detector. *Journal of Chromatography A*. 2008;1190(1-2):80-85.
- 19- APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21st ed. Washington DC: American Public Health Association; 2005.
- 20- Dastgheib SA, Karanfil T, Cheng W. Tailoring activated carbons for enhanced removal of natural organic matter from natural waters. *Carbon*. 2004;42(3):547-57.
- 21- Rezaee A, Godini H, Dehestani S, Khavanin A. Application of impregnated almond shell activated carbon by zinc and zinc sulfate for nitrate removal from water. *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering*. 2008;5(2):125-30.
- 22- Moussavi G, Barikbin B. Biosorption of chromium(VI) from industrial wastewater onto pistachio hull waste biomass. *Chemical Engineering Journal*. 2010;162(3):893-900.
- 23- Senturk HB, Ozdes D, Gundogdu A, Duran C, Soylak M. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organo modified Tirebolu bentonite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;172:353-62.
- 24- Asgari G, Ramavandi B, Sahebi S. Removal of a cationic dye from wastewater during purification by *Phoenix dactylifera*. *Desalination and Water Treatment* 37-39(52;2014.):7354-65.
- 25- 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):348-56.
- 26- Ong ST, Lee CK, Zainal Z. Removal of Basic and reactive dyes using ethylenediamine modified rice hull. *Bioresource Technology*. 2007;98(15):2792-99.
- 27- Varghese S, Vinod VP. Kinetic and equilibrium characterization of phenols adsorption onto a novel activated carbon in water treatment. *Indian Journal of Chemical Technology*. 2004;11(6):825-33.
- 28- Rahmani A, Asgari G, Asgari F, Hedayati A, Alijani F. Removal of phenol from aqueous solutions using pumice modified with copper. *Scientific Journal of Hamadan University of Medical Science*. 2010;17(4):50-56 (in Persian)
- 29- Asgari G, Sidmohammadi A, Ebrahimi A, Hosseinzadeh E. Studying the removal of phenol using modified Zeolite (Clinoptilolite) by iron chloride ($FeCl_3$) from aqueous solutions. *Health System Research*. 2010;6(4):848-57 (in Persian).
- 30- Hameed BH, Rahman AA. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;160(2-3):576-81.

Assessing Performance of Walnut Green Hull Adsorbent in Removal of Phenol from Aqueous Solutions

Fatemeh Hashemi¹, Hatam Godini^{1*}, Ghodratoolah Shams Khoramabadi¹, Loqman Mansouri²

¹ Department of Environmental Health, Faculty of Health, Lorestan University of Medical Sciences, Khoramabad, Iran

² Delfan Health Center, Lorestan University of Medical Sciences, Norabad, Iran

Received; 24 August 2013

Accepted; 21 November 2013

Abstract

Background and Objective: Phenol presence in water and wastewater is interesting because of its stability in environment and health problems. Therefore, it must be removed for water pollution prevention. The aim of this study was to evaluate phenol adsorption from aqueous solutions using walnut green hull.

Materials and Methods: This was an experimental study in which walnut green hull was used as biosorbent with a range of mesh 40. In this study, stock solution of phenol was prepared and effects of effective parameters such as pH (4,6,8, and 10), contact time (3-60 min), adsorbent dosage (0.25-5 g/L), and initial phenol concentration (10,20,40, and 50 mg/L) on adsorption process were evaluated. Moreover results were evaluated using Langmuir and Freundlich isotherms and first order and pseudo-second order kinetics. All experiments were conducted in double and the mean adsorption rate was reported.

Results: The maximum adsorption capacity of 30.30 mg/g corresponded with Langmuir model. Kinetic evaluation indicated that the adsorption of phenol by the walnut green hull clearly followed the pseudo-second order reaction. It was found that increasing contact time and adsorbent dosage would lead to increasing of adsorption of phenol and increasing pH and initial phenol concentration lead to decreasing of phenol adsorption. Maximum phenol removal was achieved at pH 4, with more than 99.9 % efficiency.

Conclusion: The results of this study show that the walnut green hull can be used effectively in phenol removal, because walnut green hull is agriculture waste and is produced annual in high volume; hence, it can be used as adsorbent in phenol removal from wastewater.

Key words: phenol, adsorption, walnut green hull, kinetic

*Corresponding Author: godini_h@yahoo.com

Tel: +98 916 3611395, Fax: +98 66 33408176