

Original article

Removal of Phenol and Aniline from Aqueous Solutions by Using Adsorption on to *Pistacia terebinthus*: Study of Adsorption Isotherm and Kinetics

Somayeh Rahdar¹
Shahin Ahmadi^{1*}

- 1- Instructor, Department of Environmental Health Engineering, Zabol University of Medical Sciences, Zabol, Iran

*Corresponding author: Shahin Ahmadi,
Department of Environmental Health Engineering, Zabol University of Medical Sciences, Zabol, Iran

Email: sh.ahmadi398@gmail.com

Received: 5 August 2016
Accepted: 15 March 2017

ABSTRACT

Introduction and purpose: Aniline and phenol are used in a wide range of industries, namely dye material, rubber, pesticide, plastic, and paint industries. These chemicals are released to the environment via effluent. This study aimed to investigate the efficiency of modified *Pistacia terebinthus* in removal of phenol and aniline from aqueous solutions.

Methods: In this experimental-laboratory study, effects of initial aniline and phenol concentrations, *Pistacia terebinthus* dosage, time, pH, and interference compounds on efficiency of aniline and phenol removal were investigated. Data evaluated for compliance with the isotherm (Langmuir, Freundlich, and Temkin) and kinetic (Pseudo second-order, Pseudo First-order and Intraparticle diffusion) models

Results: Our data showed that removal efficiency decreased with raising pH. The optimum condition for removal of aniline was pH=6, initial concentration= 50 mg/L, and contact time= 45 min, while for phenol it was pH=4, concentration= 50 mg/L, and contact time= 30 min. Adsorption isotherm data show that the fluoride sorption followed the freundlich isotherm. Aniline and phenol adsorption kinetics onto modified *Pistacia terebinthus* follows pseudo-second-order model.

Conclusion: *Pistacia terebinthus* is an effective factor in removal of aniline and phenol from water and effluent.

Keywords: Aniline, Isotherm and Kinetics, Phenol, *Pistacia terebinthus*

► **Citation:** Rahdar S, Ahmadi Sh. Removal of Phenol and Aniline from Aqueous Solutions by Using Adsorption on to *Pistacia terebinthus*: Study of Adsorption Isotherm and Kinetics. Journal of Health Research in Community. Winter 2017;2(4): 35-45.

مقاله پژوهشی

حذف فنل و آنیلین از محلول‌های آبی با استفاده از بیومس پسته کوهی: بررسی ایزوترم و سینتیک جذب

چکیده

سمیه رهدار^۱
شهین احمدی^{۱*}^۱ مری، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت زابل، زابل، ایران

* نویسنده مسئول: شهین احمدی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت زابل، زابل، ایران

Email: Sh.ahmadi398@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۵/۱۵

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۲/۲۵

مقدمه و هدف: آنیلین و فنل به‌طور گسترده در صنایعی مانند مواد رنگ، لاستیک، آفت‌کش‌ها، پلاستیک و رنگ استفاده می‌شود و از طریق پساب به محیط زیست انتشار می‌یابد. این مطالعه با هدف بررسی کارایی پسته کوهی اصلاح‌شده از محلول‌های آبی در حذف فنل و آنیلین صورت گرفت.

روش کار: مطالعه حاضر یک نوع مطالعه تجربی-آزمایشگاهی بود. در این مطالعه اثر متغیرهایی نظیر غلظت اولیه آنیلین و فنل، غلظت پسته کوهی، زمان، pH و حضور عوامل مداخله‌کننده بر کارایی حذف آنیلین و فنل بررسی گردید. ایزوترم (لانگمیر، فروندلیچ و تمکین) و سینتیک جذب (مرتب اول، دوم و پخش بین ذره‌ای) ارزیابی داده‌ها مطالعه گردید.

یافته‌ها: براساس نتایج این مطالعه، با افزایش pH میزان حذف کاهش یافت و pH بهینه برای حذف آنیلین برابر ۶ و برای فنل برابر ۴ بود. در شرایط بهینه با غلظت اولیه آنیلین و فنل معادل ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان تماس آنیلین ۴۵ دقیقه و فنل ۳۰ دقیقه به‌دست آمد. داده‌های ایزوترم جذب سطحی نشان می‌دهد که جذب آنیلین و فنل از ایزوترم فروندلیچ بهتر پیروی می‌کند. سینتیک جذب آنیلین و فنل بر پسته کوهی اصلاح‌شده از مدل شبه درجه دوم تبعیت می‌کند.

نتیجه‌گیری: با توجه به نتایج حاصل از این پژوهش، هسته بنه یک فاکتور کاملاً مؤثر در حذف آنیلین و فنل از آب و فاضلاب می‌باشد.

کلمات کلیدی: آنیلین، ایزوترم و سینتیک، پسته کوهی، فنل

◀ **استناد:** رهدار، سمیه؛ احمدی، شهین. حذف فنل و آنیلین از محلول‌های آبی با استفاده از بیومس پسته کوهی: بررسی ایزوترم و سینتیک جذب. مجله تحقیقات سلامت در جامعه، زمستان ۱۳۹۵؛ ۲(۴): ۳۵-۴۵.

مقدمه

وجود ترکیبات و مواد مقاوم و سمی در منابع آب و همچنین تولید فاضلاب‌های حاوی ترکیبات سمی و پیچیده در زمان رهاشدن در

امروزه بیش از ۵۰ هزار ترکیب آلی در جهان وجود دارد و سالیانه هزاران ترکیب جدید دیگر به این مجموعه اضافه می‌گردد.

بالای کربن فعال و هزینه بالای احیاء آن، کاربرد این فرآیند در کشورهای در حال توسعه و کم‌درآمد محدود شده است و این امر باعث شده محققین به فکر استفاده از جاذب‌های اقتصادی و در عین حال مؤثر باشند [۱۵]. استفاده از خاکستر به‌عنوان یک جاذب ارزان‌قیمت جهت حذف ترکیبات آلی توصیه می‌شود. انتخاب خاکستر با توجه به هزینه پایین، جایگزینی مناسبی برای کربن فعال است [۱۶]. خاکستر را می‌توان از طیف وسیعی از مواد دارای کربن مانند: چوب، زغال سنگ، پوست گردو، هسته میوه‌ها، زائدات کشاورزی و ... تولید کرد [۱۷]. در مناطق مختلف کشور ایران از جمله: کوه‌های زاگرس، پسته کوهی وجود دارد. پسته کوهی در کشور ایران با سه گونه پسته اهلی (*Pistacia veraa*)، چاتلاقوش (*Pistacia Khinjik*) و بنه (*Pistacia Atlantica*) شناخته شده که از گونه‌های اقتصادی و بسیار مهم برای مردم روستایی ساکن در مناطق جنگلی می‌باشد. کشت بنه برای مصارف متعدد صورت می‌گیرد و شاید ۴۰۰۰-۳۰۰۰ سال در کشور ایران قدمت داشته باشد. میوه پسته کوهی، منبع مهمی از مواد غذایی می‌باشد [۱۸]. نظر به اینکه کشور ایران دارای ذخایر عظیمی از بنه می‌باشد و همچنین با توجه به مزایایی از قبیل سهولت دسترسی، ارزان‌قیمت بودن و طبیعی بودن آن (از جهت کاهش آلودگی‌های زیستی در محیط)، مطالعه حاضر با هدف بررسی میزان حذف فنل و آنیلین با استفاده از خاکستر پوسته هسته پسته کوهی از محلول‌های آبی صورت گرفت. در این مطالعه، اثر پارامترهای مختلف مانند: pH محلول، غلظت اولیه آنیلین و فنل، دوز جاذب، زمان تماس در حذف و ایزوترم‌های جذب و سینتیک‌ها بررسی شد.

روش کار

آماده‌سازی جاذب

ابتدا پوسته هسته پسته کوهی از شهر زاهدان تهیه گردید. سپس، چندین بار با آب مقطر به‌خوبی شسته شده و بعد از خشک شدن در

محیط‌های آبی در چرخه زندگی گونه‌های آبی تداخل ایجاد کرده و باعث به خطر افتادن محیط زیست می‌شود [۱]. این امر ضرورت بکارگیری روش‌های حذف با توانایی بالا را ایجاب می‌کند و در این بین، ترکیبات فنل و آنیلین به‌عنوان یک گروه از مواد آلی، دارای اهمیت ویژه‌ای هستند؛ به‌طوری که آلودگی محیط به این آلاینده‌های خطرناک منجر به آلودگی منابع آب آشامیدنی می‌شود [۲]. امروزه فنل و آنیلین در غلظت‌های مختلف به‌وسیله فاضلاب صنایع پتروشیمی، تولید رزین، رنگ، پلاستیک، داروسازی، صنایع فولاد، نساجی، چوب و خمیر کاغذ وارد محیط می‌شوند [۳،۴]. فنل یک ماده شیمیایی به فرمول C_6H_5OH است. زمانی که این ماده در محیط رها شود به‌مدت طولانی باقی نمی‌ماند؛ اما اگر به‌طور مداوم به محیط تخلیه گردد، زمان ماند آن در آب، خاک و هوا بالا می‌رود [۵]. ترکیبات فنلی علاوه بر خطرات بهداشتی متعدد به‌دلیل ایجاد طعم و بو حائز اهمیت هستند. رهنمود سازمان جهانی بهداشت (WHO: World Health Organization) برای حد مجاز فنل‌ها، کلروفنل‌ها در آب آشامیدنی کمتر از ۰/۱ میکروگرم در لیتر می‌باشد [۶]. آنیلین با فرمول شیمیایی $C_6H_5NH_2$ ، یک مایع روغنی بی‌رنگ، آتش‌زا و دارای یک حلقه‌ی بنزنی می‌باشد [۷]. آنیلین باعث به‌وجود آمدن تومورهای سرطانی در حیوانات شده و خطر سرطان مثانه را در انسان افزایش می‌دهد و سبب سیانوز می‌گردد [۸]. همچنین، تماس مستقیم با این ماده می‌تواند تحریکات چشم و پوست را ایجاد نماید [۹]. مطابق توصیه سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (US EPA: United States Environmental Protection Agency)، حداکثر غلظت مجاز آلاینده آنیلین در آب برابر ۵ میکروگرم در لیتر ذکر شده است [۱۰]. روش‌های مختلفی در منابع علمی برای حذف فنل و آنیلین از محلول‌های آبی ارائه شده که شامل: تجزیه زیستی، اسمز معکوس و جذب با کربن فعال می‌باشد [۱۱-۱۳]. فرآیند جذب با کربن فعال ساده، سریع و با کارایی و بازده حذف بالا است و در شرایطی مثل سمیت، بازده حذف کاهش نمی‌یابد [۱۳،۱۴]؛ اما به‌دلیل قیمت

جدول ۱: معادلات ایزوترمی [۲۴،۲۵]

نوع ایزوترم	فرم خطی
ایزوترم لانگمویر	$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m k_1} + \frac{c_e}{q_m}$
ایزوترم فروندلیچ	$\text{Log } q_e = \frac{1}{n} \log c_e + \log k_f$
ایزوترم تمکین	$q_e = B \ln K_r + B \ln C_e$

کشور آمریکا تنظیم شد.

سینتیک جذب به خواص فیزیکی و شیمیایی ماده جاذب بستگی دارد که مکانیزم جذب را تحت تأثیر قرار می‌دهد. فرم خطی معادلات مربوط به ایزوترم‌ها و سینتیک‌ها در جداول ۱ و ۲ آمده است. با توجه به نتایج به دست آمده از آزمایش‌های ناپیوسته سینتیک فرآیند جذب، ایزوترم‌های جذب و ظرفیت جذب تعیین شدند. در این مطالعه جهت تعیین ظرفیت جذب از رابطه زیر استفاده شد [۲۳].

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m}$$

در این معادله q_e ظرفیت جذب (میلی گرم بر گرم)، c_0 غلظت اولیه فنل و آنیلین در محلول (میلی گرم بر لیتر)، c_e غلظت تعادلی نهایی فنل و آنیلین بعد از برقراری تعادل (میلی گرم بر لیتر)، V حجم محلول در داخل راکتور (لیتر) و m جرم جاذب (گرم) می‌باشند.

جدول ۲: معادلات و فرم خطی سینتیک مورد بررسی [۲۶،۲۷]

نوع سینتیک	فرم خطی
درجه اول	$\text{Log } (q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t$
درجه دوم	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q^2} + \frac{t}{q_e}$
پخش بین ذره‌ای	$q_t = K_p t^{0.5} + c$

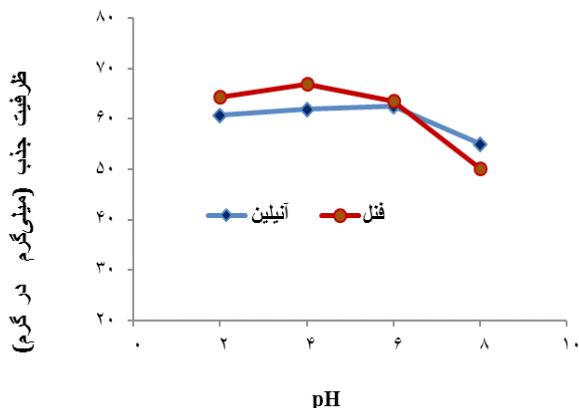
دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد، به مدت ۶۰ دقیقه در داخل کوره قرار داده شد و خاکستر تولیدی بعد از خرد کردن توسط هاون چینی با کمک الک‌های مش استاندارد (ASTM) ۲۰ و ۱۰۰ الک گردید تا قطر دانه‌های خاکستر بین ۰/۱۵ تا ۰/۸۵ میلی‌متر به دست آید. در مرحله بعدی، نمونه‌ها با آب مقطر به خوبی شسته شدند و به مدت ۱۴ ساعت در داخل آون با دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد خشک شدند [۱۹].

مشخصات جاذب

سطح ویژه جاذب با کمک آزمایش BET با دستگاه Gemini 2375 ساخت شرکت Micromeritics (کشور آمریکا) انجام شد.

روش انجام آزمایشات

مطالعه حاضر به صورت تجربی و در مقیاس آزمایشگاهی صورت گرفت. در این مطالعه تأثیر پارامترهای مختلف از قبیل pH (۲، ۴، ۶ و ۸)، زمان تماس (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۱۰۵ دقیقه)، غلظت آلاینده (۵۰، ۱۰۰، ۱۰۲، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر) و دوز جاذب (۰/۲، ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸ و ۱ میلی‌گرم در لیتر) در فرآیند جذب بررسی شد. برای ایجاد شرایط بهینه از شیکر با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه استفاده گردید. کلیه روش‌های بکار رفته در این مطالعه بر پایه روش‌های موجود در کتاب "روش‌های استاندارد آزمایشات آب و فاضلاب" صورت گرفته است [۲۰]. به منظور انجام آزمایشات، ابتدا محلول مادر با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر فنل و آنیلین در آب مقطر تهیه و با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری SPECTROMETER_T80 مدل ۷۵۲ ساخت کشور ژاپن در طول موج حداکثر آنیلین ۱۹۹ نانومتر و فنل در طول موج ۵۰۰ نانومتر تعیین شد [۲۱، ۲۲]. برای تعیین اثر pH نمونه‌ها در فرآیند جذب با استفاده از ۰/۱ نرمال از H_2SO_4 و NaOH و به وسیله pH متر مدل UlteraBASIC UB-10 ساخت

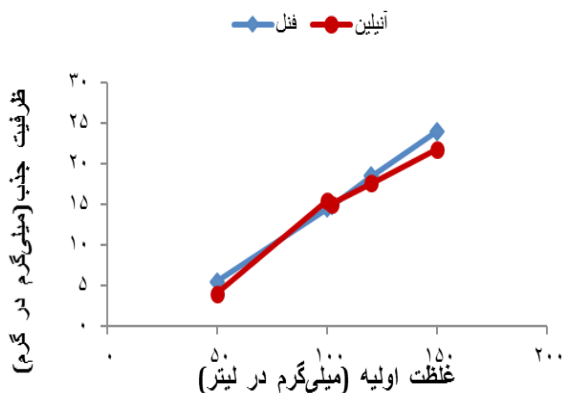


نمودار ۱: اثر pH اولیه بر میزان جذب فنل و آنیلین با استفاده از پسته کوهی (غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم در لیتر، دوز جذب ۰/۶ گرم در لیتر، زمان تماس ۶۰ دقیقه و درجه حرارت ۲۵ درجه سانتی گراد)

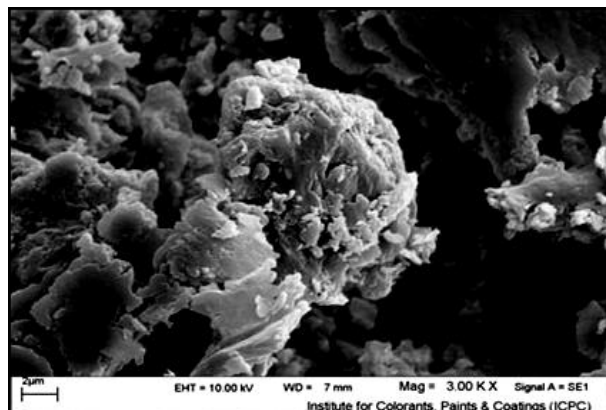
میلی گرم در لیتر، بازده از ۹۵ به ۷۰ درصد کاهش داشته است.

تأثیر دوز جاذب روی جذب آنیلین و فنل

نمودار ۳ نشان می دهد بازده حذف با افزایش مقدار جاذب افزایش می یابد؛ به طوری که با افزایش مقدار جاذب از ۰/۴ به ۱ گرم در لیتر برای غلظت بهینه ۵۰ میلی گرم در لیتر آنیلین، بازده حذف به دلیل افزایش سطح جاذب و یا افزایش میزان دسترسی



نمودار ۲: اثر غلظت اولیه آنیلین و فنل در حذف فنل و آنیلین توسط پسته کوهی (pH بهینه، زمان تماس ۶۰ دقیقه و مقدار جاذب ۰/۶ گرم در لیتر)



شکل ۱: عکس SEM پسته کوهی

یافته ها

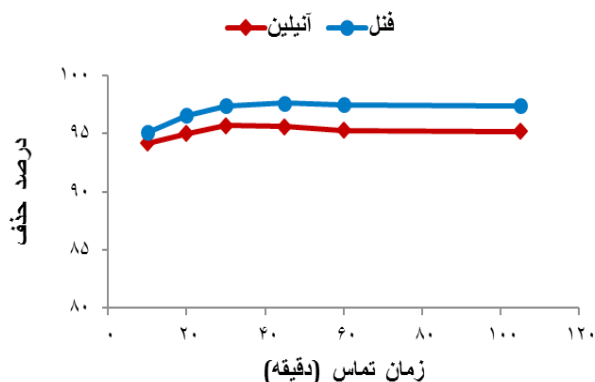
تصویر SEM نشان می دهد که جاذب پسته کوهی مورد استفاده دارای سطح ویژه ۲۸ متر مربع در هر گرم می باشد و این نشان دهنده آن است که جاذب دارای سطح ویژه مناسبی برای جذب می باشد (شکل ۱).

تأثیر pH در جذب فنل و آنیلین

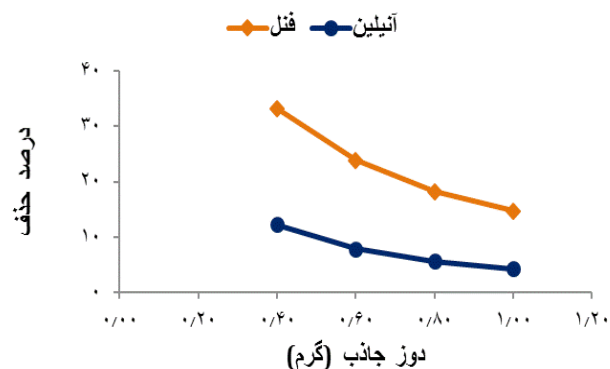
تأثیر pH های مختلف (۲ تا ۸) بر کارایی جذب فنل و آنیلین روی خاکستر پوسته پسته کوهی در زمان تماس ۶۰ دقیقه در شکل ۱ نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که با افزایش pH از ۲ تا ۶، بازده حذف آنیلین افزایش می یابد (۶۲/۵۵ درصد)؛ در حالی که با افزایش pH از ۲ تا ۴، بازده فنل افزایش یافته (۶۶/۹۴ درصد) و سپس کاهش می یابد (نمودار ۱).

تأثیر غلظت اولیه در جذب آنیلین و فنل

تأثیر غلظت های مختلف دو آلانیده در pH بهینه و زمان تماس ۶۰ دقیقه بر روی بازده جذب در نمودار ۲ نشان داده شده است. با توجه به نمودار ۲، با افزایش غلظت اولیه آنیلین از ۵۰ تا ۱۵۰ میلی گرم در لیتر، بازده حذف کاهش یافته؛ به طوری که در مقدار جاذب ۰/۶



نمودار ۴: اثر زمان تماس بر میزان حذف فنل و آنیلین با استفاده از پسته کوهی (دوز جاذب بهینه، pH بهینه، غلظت بهینه فنل و آنیلین و درجه حرارت ۲۵ درجه سانتی‌گراد)



نمودار ۳: اثر دوز جاذب بر میزان حذف فنل و آنیلین با استفاده از پسته کوهی (غلظت اولیه بهینه، pH بهینه، زمان تماس ۶۰ دقیقه و درجه حرارت ۲۵ درجه سانتی‌گراد)

تمکین و فروندلیچ در جدول ۳ ارائه شده است. حداکثر میزان جذب به روش تجربی با غلظت اولیه ۰/۶ گرم در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد برای غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر آنیلین و فنل به ترتیب برابر ۹/۲۳ و ۸ میلی‌گرم در گرم به دست آمد. در سه حالت، معادلات ضریب همبستگی (R^2) بسیار خوبی داشتند و این نشان‌دهنده هماهنگی بودن نتایج آزمایش‌های این تحقیق با مدل‌های ایزوترم‌های فروندلیچ، تمکین و لانگمویر می‌باشد. ایزوترم لانگمویر طبق رابطه خطی (۸) بر مبنای جذب یک لایه‌ای و یکنواخت (همگن) ماده جذب‌شونده با انرژی یکسان بر تمام سطوح روی جاذب است. ویژگی‌های اساسی و نوع فرآیند جذب در مدل لانگمویر می‌تواند با استفاده از مقادیر فاکتور بدون بعد R_L مشخص شود (رابطه ۹)؛ به طوری که مقادیر $R_L > 1$ جذب نامطلوب، $R_L = 0$ جذب خطی، $R_L = 0$ جذب برگشت

مولکول‌های آنیلین به مکان‌های فعال روی جاذب، از ۹۴ به ۹۹ درصد افزایش می‌یابد.

زمان تعادل جذب آنیلین و فنل

نمودار ۴ تأثیر زمان تماس بر جذب فنل و آنیلین با استفاده از بنه در غلظت‌های بهینه فنل و آنیلین و pH بهینه طی یک دوره ۱۰۵ دقیقه نشان می‌دهد. با توجه به نمودار ۴، با افزایش زمان تماس از ۱۰ تا ۳۰ دقیقه، میزان جذب آنیلین بیشتر می‌شود؛ به طوری که در زمان ۳۰ دقیقه، بازده حذف معادل ۹۵/۷ درصد می‌باشد.

ایزوترم و سینتیک جذب

نتایج ایزوترم و سینتیک جذب در جداول ۳ و ۴ نشان داده شده است. مقادیر پارامترهای مربوط به مدل‌های ایزوترم لانگمویر،

جدول ۳: پارامترهای مدل ایزوترم فروندلیچ، لانگمویر و تمکین (غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد)

دما ۲۵°C	تمکین			فروندلیچ			لانگمویر			
	ضریب همبستگی	B	K_T	ضریب همبستگی	n	k_f	ضریب همبستگی	R_L	k_1	q_0
فنل	۰/۹۷۹	۴/۵۷	۱۰ ^۲ ×۵/۰۷	۰/۹۶۷	۲/۸	۸/۱۸	۰/۹۸۴۷	۰/۰۰۶	۳	۸
آنیلین	۰/۹۶	۱۸/۶۷	۵/۱	۰/۹۷	۰/۴۶	۰/۰۴	۰/۹۱	۰/۳	۰/۰۴	۹/۲۳

جدول ۴: نتایج حاصل از بررسی سینتیک‌های مورد مطالعه

نوع سینتیک	درجه اول			درجه دوم			بخش بین ذره‌ای	
	R_L	qe	ضریب همبستگی	K_2	qe	ضریب همبستگی	k_{pi}	c
آنیلین	۰/۰۸	۱/۹۶	۰/۵۸	۰/۶	۱۰/۸	۰/۹۹۹	۰/۰۸۷	۱۰/۱۷
فنل	۰/۰۳۳	۱/۶	۰/۹۰۸	۰/۲۸۵	۵۰	۰/۹۹۸	۰/۰۸۵	۴/۴

ناپذیر و $1 < R_L < 10$ جذب مطلوب را نشان می‌دهد [۲۵، ۲۷]. در آزمایش‌های این تحقیق، مقدار R_L برای نتایج ایزوترم‌های لانگمیر محاسبه گردید که برای بنتونیت در حذف فنل از آب آلوده ۰/۱۵ به دست آمده است. در آزمایش‌های این تحقیق، مقدار R_L برای نتایج ایزوترم‌های لانگمیر محاسبه گردید که برای پسته کوهی در حذف فنل و آنیلین از آب آلوده به ترتیب ۰/۰۰۶ و ۰/۳ به دست آمده است. این مقادیر نشان‌دهنده مطلوبیت ایزوترم لانگمیر برای آزمایش‌های این تحقیق است. با توجه به ضرایب سینتیک، داده‌های به دست آمده از ضریب همبستگی بیشتر از سینتیک درجه دو پیروی می‌کنند و بهترین مدل برای تعیین سرعت واکنش است که نشان‌دهنده جذب سریع فنل می‌باشد.

بحث و نتیجه گیری

تأثیر pH های مختلف (۲ تا ۸) بر کارایی جذب فنل و آنیلین روی خاکستر پسته کوهی در نمودار ۱ نشان داده شده است. pH یکی از فاکتورهای مهمی است که از طریق تأثیر بر ساختار فنل و آنیلین و بار سطحی جاذب، در فرآیند جذب تأثیر می‌گذارد. نتایج نشان می‌دهد که حداکثر بازده حذف آنیلین در pH برابر ۶ بوده است. pH_{pzc} یکی از مهم‌ترین پارامترهایی است که در فرآیندهای جذب مورد استفاده قرار می‌گیرد و نشان‌دهنده نقطه‌ای است که در آن، بار در سطح ماده جاذب صفر می‌باشد و در pH های بالاتر از این نقطه، سطح جاذب دارای بار منفی بوده و در pH های پایین‌تر از آن سطح جاذب دارای بار مثبت می‌باشد [۲۴]. همچنین، آنیلین یک باز ضعیف بوده؛ بنابراین در حالت pH اسیدی با یون H^+

واکنش داده و تبدیل به یون آنیلینیوم با بار مثبت می‌شود [۱۹، ۲۶]. با توجه به اینکه pK_a آنیلینیوم برابر ۹/۳۷ است؛ بنابراین، در شرایط اسیدی و در پایین‌تر از این مقدار دارای بار مثبت بوده و در این شرایط بازده حذف آلاینده کاهش می‌یابد. در مطالعه‌ای نشان داده شده است که در pH اسیدی، بازده به دلیل افزایش غلظت H^+ کاهش می‌یابد؛ در نتیجه با افزایش بار مثبت در این pH، به دلیل دفع الکترواستاتیکی تمایل چندانی به جذب یون آنیلینیوم با ماهیت کاتیونی وجود نخواهد داشت [۱۹]. Tang و همکاران در حذف آنیلین با کربن فعال گرانولی، pH برابر ۶/۵ را به عنوان pH بهینه گزارش نموده‌اند [۲۸]. جذب فنل از محیط آبی کاملاً بستگی به pH محلول دارد؛ زیرا pH بر روی شارژ الکتریکی سطح جاذب اثر گذاشته و درجه یونیزاسیون فنل را تغییر می‌دهد. همچنین، تغییر در pH در تجزیه و گسستگی گروه‌های وابسته مؤثر است که منجر به تغییر در سینتیک واکنش جذب و خصوصیات تعادلی جاذب و جذب‌شونده می‌شود [۲۹]. از طرفی جذب سطحی گونه‌های مختلف آنیونی و کاتیونی روی چنین جاذب‌هایی، بر اساس رقابت جذب سطحی یون‌های H^+ و OH^- با ماده جذب‌شونده تعریف می‌شود. فنل یک اسید ضعیف است که در pH بالا مقدار جذب آن در رقابت با OH^- محیط اسیدی بازنده بوده و کاهش می‌یابد؛ چراکه سطوح مثبت جاذب، تمایل چندانی به جذب این یون فنلی نخواهد داشت و دلیل آن دفع الکترواستاتیکی است [۳۰]. این نتایج با مطالعه انجام‌شده توسط Banat و همکاران که گزارش کردند، با افزایش pH درصد جذب فنل روی بنتونیت کاهش می‌یابد، مطابقت دارد [۳۱]. در این خصوص، نتایج مشابهی برای جذب فنل روی بنتونیت و خاکستر نیشکر به دست آمده است [۲۱، ۳۲].

تأثیر غلظت‌های مختلف دو آلاینده در نمودار ۲ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اولیه آنیلین از ۵۰ تا ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر، بازده حذف کاهش می‌یابد که این امر ممکن است ناشی از محدود بودن تعداد محل‌های فعال روی جاذب در غلظت‌های بالا بوده که توسط آنیلین اشباع می‌شود و در اثر افزایش رقابت برای جایگاه‌های جذب، بازده حذف کاهش می‌یابد [۳۳، ۳۴]؛ به عبارت دیگر، در غلظت‌های پایین میزان دسترسی مولکول‌های آنیلین به مکان‌های جذب بیشتر از غلظت‌های بالا است [۳۴]. با افزایش غلظت اولیه فنل از ۵۰ تا ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر، بازده حذف فنل افزایش می‌یابد؛ به دلیل اینکه با افزایش غلظت فنل، نیروی محرک انتقال جرم و سرعت عبور مولکول‌های فنل از محلول به طرف لایه مایع احاطه‌کننده جاذب و در نهایت، به طرف سطح ذرات جاذب افزایش می‌یابد. همچنین، همان‌طور که انتظار می‌رود تعادل جذب و بازده جذب برای خاکستر هسته پسته کوهی خیلی بالا است که علت آن مساحت سطح ویژه بزرگتر و ساختمان پرحفره خاکستر هسته پسته کوهی است [۲۷].

در نمودار ۳ نشان داده شده است با افزایش دوز جاذب، بازده حذف فنل افزایش می‌یابد که به دلیل افزایش سطح فعال و مؤثر جاذب می‌باشد و همچنین با افزایش دوز جاذب، مقدار فنل جذب‌شده در واحد جرم جاذب کاهش می‌یابد [۳۴]. علت این وضعیت مربوط به ویژگی‌های بالای خاکستر پسته کوهی از لحاظ محتوای کربن به دلیل سوخته‌شدن مواد آلی موجود در جاذب و افزایش سطح فعال و خلل و فرج روی خاکستر حاصل از سوزاندن جاذب می‌باشد. با افزایش دوز جاذب، جایگاه‌های جذب باقیمانده غیراشباع باعث کاهش ظرفیت جذب شده؛ به علاوه ذرات جاذب در مقادیر بالا منجر به کاهش مساحت سطحی و افزایش طول مسیر انتشار می‌شود [۲۵، ۳۰].

نمودار ۴ تأثیر زمان تماس را در جذب فنل و آنیلین روی بنه در غلظت‌های بهینه فنل و آنیلین و pH بهینه طی یک دوره ۱۰۵ دقیقه نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان

تماس از ۱۰ تا ۳۰ دقیقه، میزان جذب آنیلین بیشتر شده؛ به طوری که در زمان ۳۰ دقیقه، بازده حذف معادل ۹۵/۷ درصد می‌شود. این افزایش جذب به دلیل بیشتر شدن تعداد برخورد‌های بین آلاینده‌ها و جاذب می‌باشد که هر چه زمان ماند بیشتر شود، احتمال برخورد بیشتر شده و جذب آلاینده به وسیله جاذب مورد نظر افزایش می‌یابد و سپس، روند حذف به کندی پیش می‌رود [۲۲، ۳۴].

همان‌طور که در جدول ۲ نشان داده شده است، مقدار ضریب همبستگی در این مدل برای جاذب پسته کوهی بالا بوده است. ثابت سرعت معادله شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ درون ذره‌ای در جدول ۲ آورده شده است. در این مدل، ضریب همبستگی (R^2) مدل شبه درجه اول و نفوذ درون ذره‌ای در آنیلین پایین بوده که نشان‌دهنده همبستگی کم این ماده است؛ بنابراین هر سه مدل سینتیک شبه درجه اول، دوم و نفوذ درون ذره‌ای برای فنل نسبت به آنیلین همبستگی خوبی برای جذب فنل روی پسته کوهی دارد. از آنجایی که مقادیر R_L در مدل لانگمیر بین صفر و یک نتیجه می‌شود؛ بنابراین جذب فنل روی بنتونیت مطلوب بوده است. ایزوترم فروندلیچ برخلاف مدل لانگمیر، بر مبنای جذب چند لایه‌ای و ناهمگن ماده جذب‌شونده روی جاذب است. مقادیر ثابت فروندلیچ (n) کمتر از یک بوده، از این رو مدل ایزوترمی فروندلیچ از نظر ریاضی و شدت جذب مطلوب می‌باشد؛ بنابراین با توجه به ضرایب رگرسیون به دست آمده در دو مدل ایزوترم، مشاهده می‌شود که داده‌های حاصل از فرآیند جذب با مدل ایزوترم‌های لانگمیر و فروندلیچ بهتر توصیف می‌شوند. براساس یافته‌های این مطالعه می‌توان چنین نتیجه‌گیری کرد که پسته کوهی یک ماده ارزان و در دسترس می‌باشد که همانند سایر جاذب‌ها پتانسیل مناسبی برای جذب فنل دارد. همچنین با توجه به ضرایب همبستگی می‌توان نتیجه گرفت که داده‌های تعادلی فرآیند جذب روی جاذب اصلاح‌شده برای فنل از ایزوترم لانگمیر $R^2=0/984$ بیشتر از ایزوترم‌های دیگر پیروی می‌کند. هرچند که برای بیشتر ایزوترم‌ها R^2 بالای ۰/۹ می‌باشد و تبعیت خوب جاذب را از

پسته کوهی قابلیت خوبی در حذف فنل و آنیلین دارد. جذب فنل و آنیلین در pH های پایین بیشتر است و با افزایش pH میزان آن کاهش می‌یابد. همچنین نتایج نشان داد که خاکستر پسته کوهی می‌تواند در حذف فنل عملکرد مطلوبی داشته باشد. از سوی دیگر داده‌های آزمایشگاهی به دست آمده در این مطالعه داده‌ها با دو مدل معروف فروندلیچ و لانگمویر تفسیر شدند و مقادیر ضریب تعیین به دست آمده، حکایت از مناسب بودن مدل لانگمویر در مقایسه با مدل فروندلیچ و تمکین داشت. در مجموع می‌توان دریافت که جذب فنل و آنیلین به کمک جاذب مورد استفاده در این پژوهش، از هر دو مدل ایزوترم فروندلیچ و لانگمویر تبعیت می‌کند و تطابق ایزوترم‌ها با توجه به مقدار ضریب همبستگی ایزوترم لانگمویر انتخاب شد. براساس یافته‌های این مطالعه می‌توان چنین نتیجه‌گیری کرد که خاکستر پسته کوهی یک جاذب ارزان و در دسترس می‌باشد که همانند سایر جاذب‌ها پتانسیل مناسبی برای جذب فنل و آنیلین دارد.

قدردانی

از تمامی همکاران محترم و کارشناسان آزمایشگاه جهت حمایت در انجام پروژه تحقیقاتی تشکر می‌گردد.

References

1. Biglari H, Bazarafshan E. Performance evaluation of electrochemical process using iron and aluminum electrodes in phenol removal from synthetic aqueous environment. Iran. J Health Environ 2013; 4(5):446-55.
2. Mousavi SA, Mahvi AH, Mesdaghinia AR, Nasser S. The quality characteristics of Paksan factory industrial wastewater. J Kermanshah Univ Med Sci 2008; 12(1):1-6.
3. Scheck CK, Frimmel FH. Degradation of phenol and salicylic acid by ultraviolet radiation/hydrogen peroxide/oxygen. Water Res 1995; 29(10):2346-52.
4. An F, Feng X, Gao B. Adsorption of aniline from aqueous solution using novel adsorbent PAM/SiO₂. Chem Eng J 2009; 151(1):183-7.
5. Rahmani A, Enayati MA. Investigation of photo catalytic degradation of phenol through UV/TiO₂ Process. Water Wastewater 2006; 17(2):32-7 (Persian).
6. Ghaneian MT, Ghanizadeh G. Application of enzymatic polymerization process for the removal of phenol from synthetic wastewater. Iran J Health Environ 2009; 2(1):46-55.

مدل‌های ایزوترمی می‌رساند. همچنین، ضریب همبستگی برای مدل لانگمویر بیشتر از مدل فروندلیچ بوده؛ به طوری که در مدل ایزوترم لانگمویر $R^2 > 0.984$ برای فنل و $R^2 > 0.91$ برای آنیلین بوده و بیان می‌کند که در توزیع جایگاه‌های فعال، سطح جاذب یکنواخت و همگن بوده است. علاوه بر این، از آنجایی که مقادیر R_L در مدل لانگمویر بین صفر و یک و همچنین مقادیر ثابت فروندلیچ (n) کمتر از یک بوده، نتیجه می‌شود که جذب آنیلین و فنل روی پسته کوهی مطلوب بوده است. از این رو مدل ایزوترمی فروندلیچ از نظر ریاضی و شدت جذب مطلوب می‌باشد. همچنین، این ضرایب نشانگر این واقعیت نیز می‌باشند که خاکستر پسته کوهی در هر دو ایزوترم‌های جذب ضریب R^2 در فنل بیشتر از آنیلین می‌باشد؛ بنابراین قابلیت بالاتر و بهتر خاکستر پسته کوهی در حذف فنل را نشان می‌دهد. با توجه به ضرایب رگرسیون به دست آمده در دو مدل ایزوترم، مشاهده می‌شود که داده‌های حاصل از فرآیند جذب با مدل ایزوترم لانگمویر بهتر توصیف می‌شوند؛ به عبارت دیگر بیان می‌کند که جذب آنیلین روی بنه یک لایه‌ای و به صورت همگن بوده است. Tang و همکاران و دهقان و همکاران (۲۰۱۲) برای حذف آنیلین با استفاده از کربن فعال، مدل لانگمویر را به عنوان ایزوترم مناسب گزارش نمودند [۲۸،۳۵].

نتایج به دست آمده از این مطالعه نشان می‌دهد که خاکستر

7. Kakavandi B, Jonidi A, Rezaei R, Nasser S, Ameri A, Esrafilly A. Synthesis and properties of Fe₃O₄-activated carbon magnetic nanoparticles for removal of aniline from aqueous solution: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Iran J Environ Health Sci Eng* 2013; 10(1):19.
8. Han Y, Quan X, Chen S, Zhao H, Cui C, Zhao Y. Electrochemically enhanced adsorption of aniline on activated carbon fibers. *Sep Purify Technol* 2006; 50(3):365-72.
9. National Service Center for Environmental Publications (NSCEP). USEPA. OPPT chemical fact sheets, Aniline factsheet: Support document. New York: United States Environ Protection Agency; 1994. P. 3-53.
10. O'Neill FJ, Bromley-Challenor KC, Greenwood RJ, Knapp JS. Bacterial growth on aniline: implications for the biotreatment of industrial wastewater. *Water Res* 2000; 34(18):4397-409.
11. Goncharuk VV, Kucheruk DD, Kochkodan VM, Badekha VP. Removal of organic substances from aqueous solutions by reagent enhanced reverse osmosis. *Desalin* 2002; 143(1):45-51.
12. Rodrigues LA, da Silva ML, Alvarez-Mendes MO, dos Reis Coutinho A, Thim GP. Phenol removal from aqueous solution by activated carbon produced from avocado kernel seeds. *Chem Eng J* 2011; 174(1):49-57.
13. Azizi S, Shookohi R, Fredmal J. Biosorption of pentachlorophenol from aqueous solutions using phanerochaete chrysosporium biomass. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2014; 24(113):105-17 (Persian).
14. Zhao M, Duncan JR, van Hille RP. Removal and recovery of zinc from solution and electroplating effluent using *Azolla filiculoides*. *Water Res* 1999; 33(6):1516-22.
15. Gulbeyi D, Cicek H, Dursun AY. Adsorption of phenol from aqueous solution by using carbonised beet pulp. *J Hazard Mat* 2013; 125(1-3):175-82.
16. Banat F, Al-Asheh S, Al-Makhadmeh L. Evaluation of the use of raw and activated date pits as potential adsorbents for dye containing waters. *Proc Biochem* 2003; 39(2):193-202.
17. Arefi HM, Abdi A, Saydian SE, Nasirzadeh A, Nadushan HM, Rad MH, et al. Genetics and breeding of *Pistacia atlantica* in Iran. *Acta Horticulturae* 2006; 10:726.
18. Federation WE, American Public Health Association. Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington, DC, USA: American Public Health Association (APHA); 2005.
19. Ahmadi S, Kord Mostafapour F. Adsorptive removal of aniline from aqueous solutions by *Pistacia atlantica* (Baneh) shells: isotherm and kinetic studies. *J Sci Technol Environ Inform* 2017; 5(1):327-35.
20. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, Water Environment Federation. Standard method for the examination water and wastewater. 20th ed. Washington DC: American Public Health Association; 2005.
21. Ahmadi S, Kord Mostafapour F, Bazrafshan E. Removal of aniline and from aqueous solutions by coagulation/flocculation-flotation. *Chem Sci Int J* 2017; 18(3):1-10.
22. Srivastava VC, Swamy MM, Mall ID, Prasad B, Mishra IM. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Aspects* 2006; 272(1):89-104.
23. Ahmadi S, Bazrafshan E, Kord Mostafapoor F. Treatment of landfill leachate using a combined Coagulation and modify bentonite adsorption processes. *J Sci Eng Res* 2017; 4(2):58-64.
24. Khorramfar S, Mahmoodi NM, Arami M, Gharanjig K. Dye removal from colored textile wastewater using tamarindus indices hull: adsorption isotherm and kinetics study. *J Color Sci Tech* 2009; 3:81-8.
25. Senturk HB, Ozdes D, Gundogdu A, Duran C, Soylak M. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *J Hazard Mater* 2009; 172(1):353-62.
26. Bayramoglu G, Gursel I, Tunali Y, Arica MY. Biosorption of phenol and 2-chlorophenol by *Funaliatrogii* pellets. *Biores Technol* 2009; 100(10):2685-91.
27. Wu J, Yu HQ. Biosorption of 2, 4-dichlorophenol by immobilized white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* from aqueous solutions. *Biores Technol* 2007; 98(2):253-9.
28. Tang B, Lin Y, Yu P, Luo Y. Study of aniline/ ϵ -caprolactam mixture adsorption from aqueous solution onto granular activated carbon: kinetics and equilibrium. *Chem Eng J* 2012; 187:69-78.
29. Uddin MT, Islam MS, Abedin MZ. Adsorption of phenol from aqueous solution by water hyacinth ash. *ARPN J Eng Appl Sci* 2007; 2(2):11-7.
30. Maleki A, Mahvi AH. Application of agricultural yeast in removal of phenol from aqueous solutions. *Hormozgan Med J* 2005; 10(4):393-9 (Persian).

31. Banat FA, Al-Bashir B, Al-Asheh S, Hayajneh O. Adsorption of phenol by bentonite. *Environ Pollution* 2000; 107(3):391-8.
32. Nath K, Thummar M, Vaghela M, Jani P. Sorption of phenol from aqueous solution using activated carbon prepared from Manilkara zapota seed. *Indian J Chem Technol* 2008; 15(6):533.
33. Lin YB, Fugetsu B, Terui N, Tanaka S. Removal of organic compounds by alginate gel beads with entrapped activated carbon. *J Hazard Mater* 2005; 120(1):237-41.
34. Qadeer R, Rehan AH. A study of the adsorption of phenol by activated carbon from aqueous solutions. *Turkish J Chem* 2002; 26(3):357-62.
35. Dehghan S, Rezaei Kalantari R, Azari A, Nazari S. A study of efficiency of zero-valent iron nanoparticles in degradation of trichlorethylene from aqueous media. *J Health Res Community* 2016; 2(3):44-60.