

## Original article

## The Study of *Citrullus colocynthis* Shell Ash Efficiency in Phenol Removal from Synthetic Aqueous Solution

Asiyeh Moteallemi<sup>1</sup>  
Mojtaba Afsharnia<sup>2</sup>  
Samira Salari<sup>2\*</sup>  
Mehdi Ghasemi<sup>2</sup>

1- Department of Environmental Health Engineering, School of Nursing, Torbat Jam Faculty of Medical Sciences, Torbat Jam, Iran

2- Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Gonabad University of Medical Sciences, Gonabad, Iran

\*Corresponding author: Samira Salari, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Gonabad University of Medical Sciences, Gonabad, Iran

Email: salarisamira481@yahoo.com

Received: 10 October 2017

Accepted: 14 February 2018

### ABSTRACT

**Introduction and purpose:** Phenol is one of the common pollutants found in many industrial effluents, which affects the environment and human health due to its special features like high toxicity and carcinogenic properties. The use of adsorbents is one of the most effective strategies for the removal of phenol. In this study, we investigated the efficiency of *Citrullus colocynthis* shell ash as a natural adsorbent in phenol removal from aqueous solutions.

**Methods:** This was an experimental study, where the effect of different variables such as the initial phenol concentrations (i.e., 10, 20, 50, 80, and 100 ppm), contact time (i.e., 2, 5, 10, and 30 min), adsorbent dose (i.e., 0.5, 1, 3, 5, 7, and 10 g/L) and pH (2-12) were studied. Then, the adsorption process was described with Freundlich and Langmuir isotherms at controlled temperatures. Excel software was used for data analysis.

**Results:** The results revealed that the highest removal rate of phenol was obtained at pH of 2 (79.8%), primary phenol concentration of 20 ppm (66.4%), adsorbent dose of 5 g/l (86.8%), and contact time of 10 minutes. Also, the correlation coefficients of isotherms (Freundlich and Langmuir) showed that phenol adsorption by *Citrullus colocynthis* shell ash had more accordance with the Freundlich model than the Langmuir model.

**Conclusion:** We found that *Citrullus colocynthis* shell ash can be used as a low-cost and accessible adsorbent for phenol removal from aqueous solutions.

**Keywords:** Adsorption, *Citrullus colocynthis*, Phenol, Temperature, Water pollutants

► **Citation:** Moteallemi A, Afsharnia M, Salari S, Ghasemi M. The Study of *Citrullus colocynthis* Shell Ash Efficiency in Phenol Removal from Synthetic Aqueous Solution. Journal of Health Research in Community. Winter 2018;3(4): 51-62.

## مقاله پژوهشی

بررسی کارایی خاکستر پوسته *Citrullus colocynthis* در حذف فنل از محلول‌های آبی

## چکیده

آسیه متعلمی<sup>۱</sup>  
مجتبی افشارنیا<sup>۲</sup>  
سمیرا سالاری<sup>۳\*</sup>  
مهدی قاسمی<sup>۲</sup>

۱. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده پرستاری، دانشکده علوم پزشکی تربت جام، تربت جام، ایران  
۲. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گناباد، گناباد، ایران

\* نویسنده مسئول: سمیرا سالاری، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گناباد، گناباد، ایران

Email: salarisamira481@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۷/۱۸

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۱/۲۵

**مقدمه و هدف:** فنل از ترکیبات رایج در پساب صنایع بوده و به دلیل ویژگی‌های خاص خود همچون سمیت بالا و سرطان‌زایی، سلامت انسان و محیط زیست را تحت تأثیر قرار می‌دهد. یکی از تکنولوژی‌های مؤثر برای حذف آن استفاده از جاذب‌ها می‌باشد. در این مطالعه کارایی خاکستر پوسته *Citrullus colocynthis* به‌عنوان یک جاذب طبیعی در حذف فنل از محلول‌های آبی بررسی گردید.

**روش کار:** مطالعه حاضر در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد و در آن اثر پارامترهای مختلف مانند غلظت اولیه فنل (۱۰، ۲۰، ۵۰، ۸۰، ۱۰۰ بخش در میلیون)، زمان تماس (۲، ۵، ۱۰ و ۳۰ دقیقه)، دوز جاذب (۱، ۳، ۵، ۷، ۱۰ گرم بر لیتر) و (۱۲-۲) pH مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، رفتار فرایند جذب با مدل‌های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ در دمای کنترل‌شده مدل‌سازی گردید. به‌منظور تحلیل نتایج نیز از نرم‌افزار Excel استفاده شد.

**یافته‌ها:** نتایج نشان داد که بالاترین میزان حذف فنل در pH=۲ (۷۹/۸ درصد)، غلظت اولیه فنل (۲۰ بخش در میلیون)، دوز جاذب (۵ گرم بر لیتر) و زمان تماس ۱۰ دقیقه به‌دست آمد. علاوه‌براین، ضرایب همبستگی ایزوترم‌های فروندلیچ و لانگمویر حاکی از آن بود که جذب فنل توسط خاکستر پوسته *Citrullus colocynthis* با مدل فروندلیچ مطابقت بیشتری دارد.

**نتیجه‌گیری:** براساس نتایج مطالعه حاضر می‌توان از خاکستر بذر *Citrullus colocynthis* به‌عنوان یک جاذب ارزان و در دسترس برای حذف فنل از محلول‌های آبی استفاده نمود.

**کلمات کلیدی:** آلاینده‌های آب، جذب سطحی، دما، فنل، *Citrullus colocynthis*

◀ **استناد:** متعلمی، آسیه؛ افشارنیا، مجتبی؛ سالاری، سمیرا؛ قاسمی، مهدی. بررسی کارایی خاکستر پوسته *Citrullus colocynthis* در حذف فنل از محلول‌های آبی. مجله تحقیقات سلامت در جامعه، زمستان ۱۳۹۶؛ ۴(۴): ۶۲-۵۱.

## مقدمه

یکی از آلاینده‌های آلی آب که در نتیجه صنعتی شدن زندگی بشر ایجاد می‌شود، فنل است [۱]. این ترکیب قابلیت بسیار بالایی

فوتوکاتالیستی، روش‌های حذف آنزیمی و جذب سطحی اشاره کرد [۱۲، ۱۳]. بیشتر این روش‌ها دارای معایبی نظیر هزینه بالای تصفیه، نیاز به تصفیه اضافی، تشکیل فرآورده‌های جانبی خطرناک، راندمان پایین و قابلیت کاربرد برای غلظت‌های محدودی از آلاینده هستند. در بین روش‌های تصفیه، فرایند جذب سطحی یکی از روش‌های کارآمد و مؤثر در جداسازی آلاینده‌های سمی از محیط‌های آبی می‌باشد [۱۳].

هدف اصلی این تحقیقات، تشخیص یک ماده جاذب مؤثر و ارزان‌قیمت برای حذف آلاینده‌های آلی از محلول‌های آبی و نیز شناسایی یک ماده مؤثر و ارزان برای حذف آلاینده‌های محیطی بوده است؛ به طوری که طی سالیان گذشته برای حذف آلاینده‌های خطرناک از آب و فاضلاب، کاربرد مواد زائد صنعتی و کشاورزی به عنوان جاذب‌های بالقوه بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. بررسی تحقیقات مشخص می‌کند که تعداد زیادی از مواد زائد تولیدی همچون کربن فعال، زغال سنگ، خاکستر نیشکر، مواد زائد کشاورزی، سیوس برنج و پر شترمرغ به عنوان جاذب‌های بالقوه به کار گرفته شده‌اند؛ به طور مثال بذرافشان و همکاران کارایی حذف فنل از محلول‌های آبی را با کمک *Moringa peregrina* بررسی کردند [۱۹-۱۴]. در این مطالعه پارامترهای مختلفی مانند دز جاذب، غلظت اولیه فنل و pH ارزیابی شد و نتایج نشان داد که بالاترین میزان حذف در pH=۶، غلظت اولیه فنل ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و دز جاذب ۰/۴ گرم بر لیتر می‌باشد [۲۰].

هندوانه ابوجهل با نام علمی *Citrullus colocynthis* یکی از گیاهان بومی جنوب ایران و شهرستان گناباد واقع در استان خراسان رضوی است. این گیاه بیشتر مورد استفاده دارویی قرار می‌گیرد؛ اما از آنجایی که تاکنون مطالعه جامعی در رابطه با حذف آلاینده‌های آب به‌ویژه فنل با این جاذب طبیعی انجام نشده است، در مطالعه حاضر از خاکستر پوسته *Citrullus colocynthis* به عنوان جاذبی ارزان‌قیمت و در دسترس برای حذف فنل از محلول آبی سنتتیک استفاده گردید.

برای حل شدن در آب دارد و پس از حل شدن، خاصیت اسیدی بسیار کمی به آب می‌دهد [۲]. فنل به‌طور طبیعی از قطران ذغال سنگ و تقطیر بنزین و به‌صورت مصنوعی در اثر حرارت سولفات بنزن سدیمی با سود آب‌دار در فشار بالا تولید می‌شود [۳]. این ماده و مشتقات آن در صنایع متعددی از جمله صنایع تولید رزین و پلاستیک، رنگ، سموم دفع آفات، داروسازی، پالایشگاه‌های نفت، صنایع پتروشیمی، معادن ذغال سنگ، صنایع فولاد، آلومینیوم و سرب، شوینده‌ها، منسوجات مصنوعی و چرم‌سازی کاربرد دارد و به‌عنوان یک آلاینده مهم در فاضلاب صنایع یادشده مطرح می‌باشد [۴]. ترکیبات فنل در حضور کلر، کمپلکس‌هایی با طعم و بوی محسوس را تشکیل می‌دهند. این عمل جانشینی کلر نه‌تنها موجب افزایش طعم و بو می‌شود؛ بلکه دارای اثرات سمی نیز می‌باشد [۵]. طیف وسیعی از اثرات نامطلوب فنل از طریق تماس‌های پوستی، دهانی و استنشاقی گزارش شده است. مسمومیت حاد با فنل دارای علائمی نظیر خشکی دهان، تیره شدن رنگ ادرار و تخریب اندام‌های ماهیچه می‌باشد. علاوه بر این، تماس طولانی‌مدت با بخارات فنل موجب کم‌اشتهایی، کاهش وزن بدن، ضعف، سردرد، درد ماهیچه و یرقان می‌شود [۶، ۷]. شایان ذکر است که به دلیل قدرت جذب بالای فنل از طریق پوست (۹۰-۶۰ درصد)، تماس دست یا پیشانی با محلول فنل در غلظت‌های بالا می‌تواند موجب مرگ شود [۸، ۹]. استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست ایران برای تخلیه مواد فنل‌دار به آب‌های سطحی، مصارف کشاورزی و آبیاری معادل ۱ میلی‌گرم در لیتر می‌باشد [۱۰]. سازمان جهانی بهداشت غلظت ۰/۰۰۱ میلی‌گرم در لیتر در آب آشامیدنی را به‌عنوان حداکثر غلظت مجاز در نظر گرفته است [۱۱]. تاکنون روش‌های مختلفی برای تصفیه پساب‌های حاوی فنل به کار برده شده‌اند که از آن جمله می‌توان به اکسیداسیون شیمیایی و فتوشیمیایی پیشرفته و ترکیبی، ترسیب، تبادل یون و تقطیر با بخار، روش‌های الکتروشیمیایی، پرتودهی، تخریب

## روش کار

## آماده‌سازی جاذب

در این پژوهش دانه‌های *Citrullus colocynthis* از مناطق اطراف شهرستان گناباد واقع در استان خراسان رضوی جمع‌آوری گردیدند. دانه‌های جداسازی‌شده به‌منظور حذف ناخالصی چندین بار با آب مقطر شسته شدند و پس از شستشو داخل هاون در دمای ۸۰ درجه سلسیوس و به مدت چهار ساعت در کوره الکتریکی با دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس خشک گردیدند. در نهایت، خاکستر خارج شده و با الک مش ۲۰ سرند گردید.

## آماده‌سازی سیستم ناپیوسته

محللول سنتتیک از روی فنل ساخته شد و سپس به حجم ۵۰ میلی‌لیتر داخل ارلن تقسیم گردید و پس از اضافه کردن جاذب فرآوری‌شده، به‌منظور ایجاد اختلاط در شیکر انکوباتور قرار گرفت. در نهایت نمونه‌ها جهت جداسازی جاذب (خاکستر بذر *Citrullus colocynthis*) از محللول از طریق کاغذ صافی واتمن ۴۲ فیلتر شده و آنالیز گردیدند.

## روش اندازه‌گیری غلظت فنل

اندازه‌گیری و سنجش غلظت فنل باقی‌مانده با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر با طول موج ۵۰۰ نانومتر مطابق با دستورالعمل روش‌های استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب انجام شد و نتایج برای به‌دست‌آوردن راندمان حذف در هر مرحله ثبت گردید [۲۱].

## آزمایشات

اثر غلظت اولیه فنل، دوز جاذب، pH، زمان تماس و دما در این مطالعه تأثیر پارامترهای مختلفی نظیر pH، دوز جاذب، غلظت اولیه فنل، زمان تماس و دما بر فرایند جذب بررسی گردید.

در مرحله اول با ثابت نگه‌داشتن غلظت فنل، دوز جاذب و زمان تماس، pH بهینه از میان مقادیر ۱۰، ۸، ۶، ۴، ۲ و ۱۲ مشخص شد. لازم به ذکر است که برای تنظیم pH از محللول اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم ۱ نرمال استفاده شد. در مرحله بعد با ثابت نگه‌داشتن غلظت اولیه فنل، زمان تماس و pH، دوز بهینه جاذب از میان مقادیر ۵/۱۰، ۳، ۵، ۱۰ و ۱۰ گرم بر لیتر تعیین گردید. در نهایت اثر غلظت اولیه فنل (۱۰، ۲۰، ۵۰، ۸۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) در زمان‌های تماس ۲، ۵، ۱۰، ۳۰ و ۶۰ دقیقه و دوز جاذب ۵ گرم بر لیتر ارزیابی شد.

درصد حذف فنل با استفاده از فرمول زیر محاسبه گردید:

$$\% = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100$$

شایان ذکر است که  $C_0$  = غلظت اولیه فنل (قبل از جذب) و  $C_f$  = غلظت نهایی فنل (بعد از جذب) می‌باشد. تمام آزمایشات براساس پایلوت اولیه انجام شد و با توجه به دو بار تکرار تمام آزمایشات، در مجموع ۲۰۰ نمونه به‌دست آمد.

## ایزوترم‌های جذب

مدل‌های مختلفی برای توصیف داده‌های حاصل از آزمایشات جذب وجود دارد که مهم‌ترین آن‌ها ایزوترم‌های جذب هستند. ایزوترم‌های جذب برای نمایش دقیق نتایج و طراحی سیستم‌های جذب بسیار مهم می‌باشند؛ از این رو، در مطالعه حاضر از ایزوترم‌های جذب فروندلیچ و لانگمویر برای آنالیز استفاده شد. به‌منظور تعیین مدل سیستم جذب، ترسیم گرافیکی غلظت باقی‌مانده در سیال (غلظت تعادلی) با جرم جذب‌شده در فاز جامد در نرم‌افزار Excel صورت گرفت و ضرایب سینتیکی، ایزوترمیک و اکنش‌ها و ضرایب منحنی گرافیکی محاسبه گردید و تبعیت سیستم جذب از مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ با توجه به ضریب همبستگی گراف‌ها

جذب جاذب<sup>۱/۲</sup> (لیتر بر میلی گرم) (میلی گرم بر گرم) می باشد. لازم به ذکر است که مقادیر ۱/۲ کمتر از ۱ نشان دهنده جذب فروندلیخ نرمال می باشد.

### یافته ها

#### تأثیر pH

pH یکی از فاکتورهای کلیدی و مهمی است که ویژگی های شیمیایی جذب شونده و جاذب را تحت تأثیر قرار می دهد. همان طور که در نمودار ۱ نشان داده شده است با افزایش pH، راندمان حذف کاهش می یابد که علت آن را می توان به افزایش یون OH<sup>-</sup> و اثر رقابتی آن با آنیون فنل نسبت داد. بیشترین و کمترین میزان حذف به ترتیب در pH=۲ (۷۹/۸ درصد) و pH=۱۲ (۶۲/۴ درصد) مشاهده می شود.

#### تأثیر دوز جاذب

به منظور تعیین اثر دوز جاذب بر راندمان حذف فنل از جاذب با غلظت های ۰/۵، ۱، ۳، ۵، ۷ و ۱۰ گرم بر لیتر استفاده

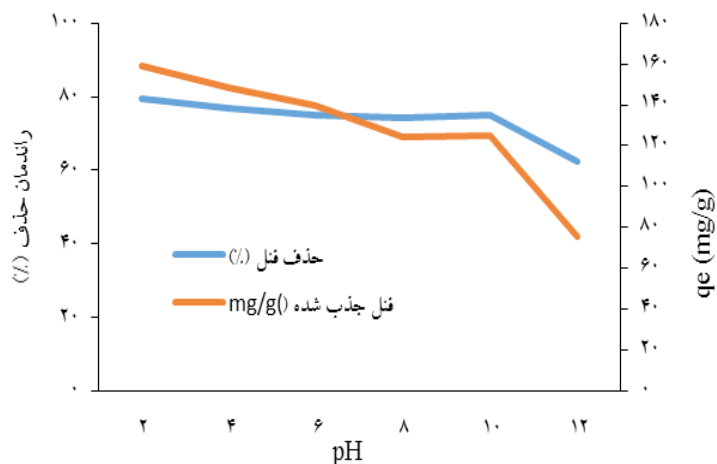
تعیین شد. علاوه بر این، برای بررسی معنادار بودن رابطه داده ها با رسم ایزوترم فروندلیچ و یا لانگمویر از ضریب رگرسیون (R<sup>2</sup>) استفاده گشت. معادلات خطی این دو ایزوترم به صورت زیر می باشد [۲۲]:

$$C_e = \frac{1}{Q_m \cdot b} + \frac{1}{Q_m} C_e \quad \text{ایزوترم لانگمویر}$$

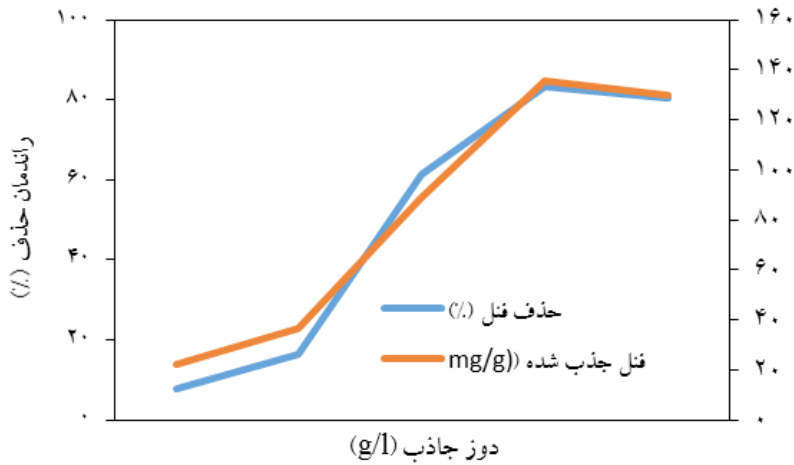
باید خاطرنشان ساخت که  $C_e =$  غلظت تعادلی محلول (میلی گرم بر لیتر)،  $q_e =$  مقدار جاذب جذب شده (میلی گرم بر گرم)،  $b =$  ثابت جذب لانگمویر (لیتر بر میلی گرم) و  $Q_m =$  ماکزیمم مقدار جذب شده (میلی گرم بر گرم) می باشد.

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{ایزوترم فروندلیچ}$$

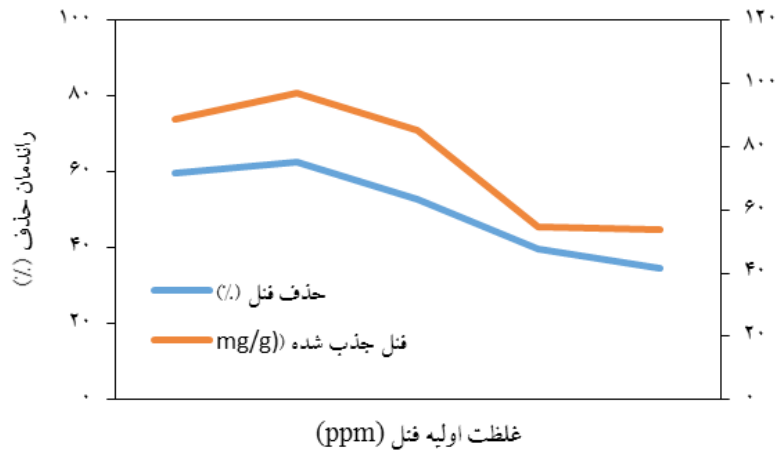
در این فرمول  $q_e =$  مقدار جسم جذب شده در واحد جرم جاذب (میلی گرم بر میلی گرم)،  $C_e =$  غلظت تعادلی جسم جذب شونده (میلی گرم بر لیتر)،  $K_f$  و  $n =$  ثابت های فروندلیخ و  $K_f =$  ظرفیت



نمودار ۱: تأثیر pH بر راندمان حذف فنل



نمودار ۲: تأثیر دوز جاذب بر راندمان حذف فنل



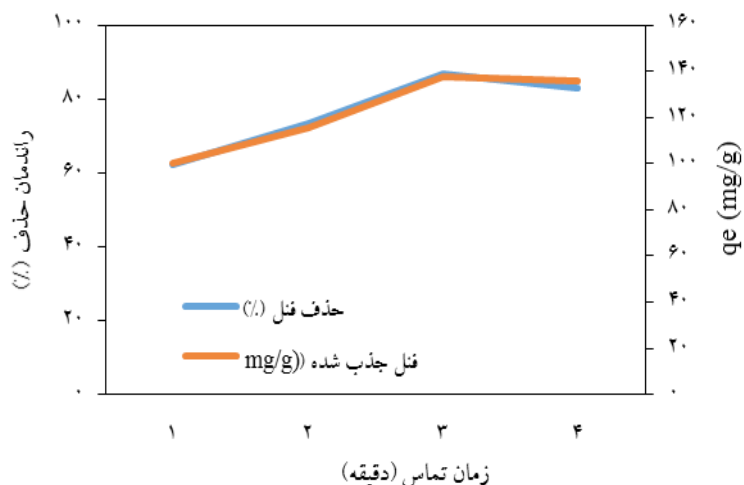
نمودار ۳: تأثیر غلظت اولیه جذب‌شونده بر راندمان حذف فنل

لیتر در زمان‌های ۲، ۵، ۱۰، ۳۰ و ۶۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. نمودار ۳ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اولیه، راندمان حذف فنل به وسیله جاذب کاهش می‌یابد که دلیل آن را می‌توان به محدود بودن فضای خالی جاذب در غلظت‌های بالای فنل نسبت داد. همچنین مشخص شد که بیشترین میزان حذف فنل در ۱۰ دقیقه ابتدایی صورت گرفته و پس از آن راندمان حذف افزایش چشمگیری نداشته است. مطابق با

شد. مطابق با نمودار ۲ با افزایش دز جاذب، راندمان حذف فنل افزایش می‌یابد که دلیل آن را می‌توان افزایش تعداد سایت جذب دانست.

#### تأثیر غلظت اولیه فنل

اثر غلظت اولیه فنل بر فرایند جذب در غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۵۰، ۸۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و دز جاذب ۵ گرم بر



نمودار ۴: تأثیر زمان تماس بر راندمان حذف فنل (غلظت فنول ۵۰ میلی گرم بر لیتر؛ دز جاذب ۵ گرم بر لیتر؛ زمان تماس ۶۰ دقیقه)

جدول ۱: مقادیر ایزوترم‌های به دست آمده برای جذب فنل

| ایزوترم لانگمویر           |                             |        | ایزوترم فروندلیچ |      |        |
|----------------------------|-----------------------------|--------|------------------|------|--------|
| $q_m$<br>(میلی گرم بر گرم) | $K_L$<br>(لیتر بر میلی گرم) | $R^2$  | $k_f$            | n    | $R^2$  |
| ۳/۳۳                       | ۰/۰۹۲                       | ۰/۹۳۴۸ | ۱/۷۵             | ۱/۵۱ | ۰/۹۶۴۷ |

#### ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ

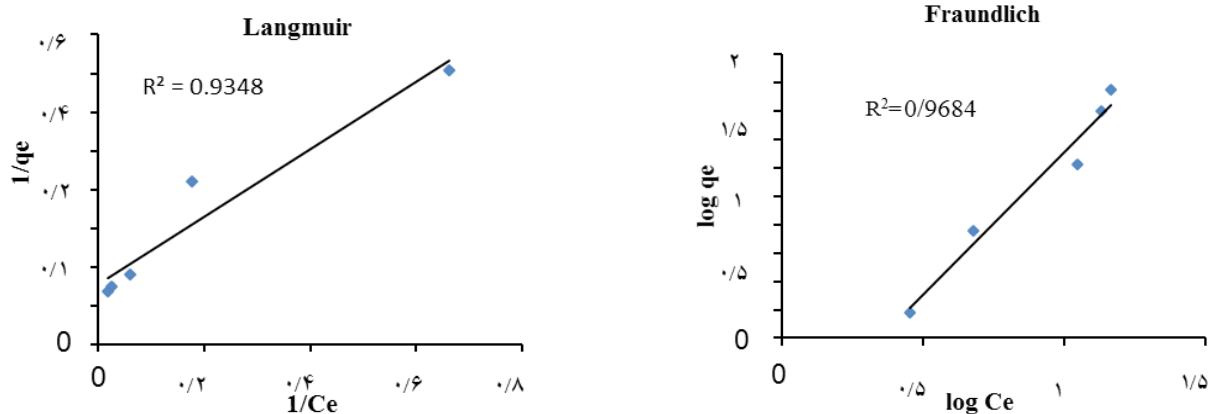
ضریب رگرسیون ( $R^2$ ) برای هر دو مدل بیش از ۰/۹ به دست آمد که نشان می‌دهد این دو مدل برای توضیح رفتار جذب فنل با استفاده از خاکستر *Citrullus colocynthis* مناسب می‌باشند؛ اما مدل فروندلیچ نسبت به لانگمویر انطباق بیشتری دارد (نمودار ۵). جدول ۱ مقادیر ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ به دست آمده برای حذف فنل را نشان می‌دهد.

نمودار ۶ نتایج حاصل از (X-ray Diffraction) XRD خاکستر پوسته *Citrullus colocynthis* را نشان می‌دهد.

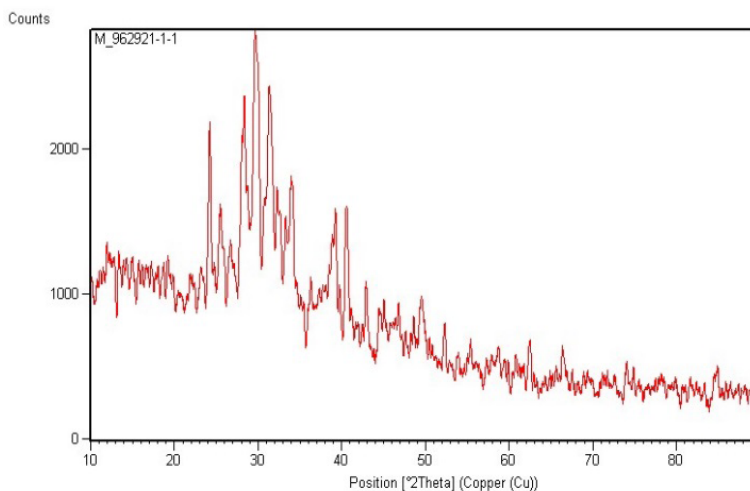
نمودار، بالاترین میزان حذف فنل در غلظت ۲۰ بخش در میلیون با ۶۱/۹ درصد مشاهده می‌شود.

#### تأثیر زمان تماس

راندمان حذف فنل با غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم بر لیتر و دوز جاذب ۵ گرم بر لیتر در دماهای ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ درجه سلسیوس مورد بررسی قرار گرفت. نمودار ۴ نشان می‌دهد که بیشترین میزان حذف در زمان تماس ۱۰ دقیقه حاصل شده است.



نمودار ۵: تناسب مدل‌های لانگمویر و فرندلیچ برای جذب فنل



نمودار ۶: نتایج XRD خاکستر پوسته *Citrullus colocynthis*

## بحث و نتیجه گیری

### تأثیر pH

به صورتی که راندمان حذف از ۷۹/۸ درصد در pH=۲ به ۶۲/۴ درصد در pH=۱۲ تقلیل پیدا می‌کند. علت کاهش راندمان حذف در مقادیر بالای pH می‌تواند افزایش یون  $OH^-$  و اثر رقابتی آن با آنیون فنل باشد. فنل یک اسید ضعیف است که در مقادیر بالای pH به شکل نمک می‌باشد، به راحتی یونیزه می‌شود و در گروه‌های

pH نقش مؤثری در جذب فنل در محیط‌های آبی دارد؛ زیرا شار الکتریکی سطح جاذب تحت تأثیر pH قرار گرفته و درجه یونیزاسیون فنل را تغییر می‌دهد؛ به طوری که جذب فنل در pH پایین بیشتر بوده و با افزایش pH میزان آن کاهش می‌یابد؛



می‌یابد [۲۷، ۲۸]. این نتایج با یافته‌های مطالعه رحمانی و همکاران در مورد حذف فنل توسط پامیس کاملاً متفاوت بود؛ به طوری که نتایج مطالعه مذکور حاکی از آن بود که با افزایش دز جاذب از ۰/۲۵ به ۱ گرم، میزان فنل باقی‌مانده در محلول از ۴۰ به ۱ میلی‌گرم بر لیتر کاهش می‌یابد و دز مناسب جاذب معادل ۰/۵ گرم بر لیتر می‌باشد [۲۹].

#### تأثیر زمان تماس و غلظت اولیه فنل

نتایج مطالعه حاضر نشان داد که با افزایش زمان تماس، راندمان حذف فنل با استفاده از جاذب افزایش می‌یابد. همچنین، حداکثر جذب در ۱۰ دقیقه اول به دست آمده و پس از آن میزان حذف راندمان چشمگیری نداشته است. نتایج مطالعه دهقانی و همکاران در زمینه حذف فنل با استفاده از نانولوله‌های کربنی چندجداره نشان داد که با افزایش زمان تماس، میزان جذب افزایش یافت. با این تفاوت که در این مطالعه حداکثر جذب در ۳۰ دقیقه اول به دست آمد و پس از آن ثابت گردید که علت این پدیده وجود سایت‌های خالی در دسترس برای جذب می‌باشد که در ابتدا بسیار زیاد بوده و با گذشت زمان، اشغال سایت‌های خالی باقی‌مانده به دلیل نیروی دافعه بین مولکول‌های ماده حل‌شونده بین فاز جامد و محلول مشکل می‌شود [۳۰]. Liao و همکاران در بررسی حذف کلروفنل‌ها توسط MWCNTs (Multi-walled Carbon Nanotube) اصلاح‌شده با  $\text{NH}_3$  و  $\text{HNO}_3$  به زمان تعادل ۳۰ دقیقه دست یافتند [۳۱]. این نتایج با یافته‌های گزارش شده توسط برخی از پژوهشگران تفاوت دارد. Daifullah و Girgis جذب فنل را در ارتباط با کربن فعال به دست آمده از مواد زائد کشاورزی بررسی کردند. نتایج نشان داد که جذب فنل بر روی این جاذب به ۲۰-۷ ساعت زمان جهت رسیدن به تعادل نیاز دارد که علت این تفاوت با مکانیسم جذب جاذب‌های مورد بررسی مرتبط می‌باشد. با توجه به ساختار متخلخل کربن فعال، پخش و توزیع ماده جذب‌شونده

فنلی بار منفی ایجاد می‌کند. وجود همزمان گروه‌های یونی  $\text{OH}^-$  بر روی سطح جاذب از جذب یون‌های فنل جلوگیری می‌کند؛ زیرا سطوح مثبت جاذب به دلیل دفع نیروهای الکترواستاتیکی تمایلی به جذب یون فنلی نخواهند داشت [۲۳]. در صورت انتخاب  $\text{pH}=2$  به عنوان  $\text{pH}$  بهینه، نیاز به اضافه کردن مقادیر زیادی اسید می‌باشد که این امر برای سلامت انسان مخاطرآمیز است. با توجه به اینکه درصد حذف فنل در  $\text{pH}=7$  با  $\text{pH}=2$  اختلاف چندانی ندارد؛ بنابراین  $\text{pH}$  بهینه ۷ با راندمان حذف ۷۵ درصد برای فرایند انتخاب شد.

Senturk و همکاران اثر  $\text{pH}$  بر جذب فنل توسط بنتونیت اصلاح‌شده را مورد ارزیابی قرار دادند و گزارش کردند که جذب فنل در  $\text{pH}=3-9$  ثابت و در  $\text{pH}$  بیشتر از ۹ به طور ناگهانی کاهش می‌یابد [۲۴]. همچنین نتایج مشابهی توسط Halouli و همکاران و Banat و همکاران در ارتباط با حذف فنل توسط کربن فعال و بنتونیت گزارش شده است [۲۵، ۲۶].

#### تأثیر دز جاذب

در این مطالعه به منظور تعیین اثر دز جاذب بر راندمان حذف فنل، اثر جاذب در دزهای ۰/۵، ۱، ۳، ۵، ۷ و ۱۰ گرم بر لیتر بررسی شد. نتایج نشان داد که با افزایش دز جاذب از ۰/۵ تا ۵ گرم بر لیتر، میزان حذف تا ۷۹/۴ درصد افزایش یافت که دلیل آن را می‌توان به افزایش تعداد سایت جذب نسبت داد. شایان ذکر است که حذف بهینه فنل در دز جاذب ۷ گرم بر لیتر معادل ۷۹/۴ درصد به دست آمد. با افزایش مقدار جاذب تا بیش از ۷ گرم بر لیتر، واجذب فنل در محیط اتفاق می‌افتد که این کاهش جذب احتمالاً به دلیل اشباع شدن سایت خالی، دسترسی کمتر به مکان‌های جذب و بازگشت دوباره فنل به محیط و یا به دلیل کمبود غلظت فنل در مقادیر بالای دز جاذب رخ می‌دهد. نتایج تحقیقات مشابه در زمینه حذف فنل از محلول‌های آبی به وسیله برگ تندیو و پوست بلوط نشان می‌دهند که با افزایش مقدار جاذب، راندمان حذف افزایش

در میان منافذ به زمانی طولانی نیاز دارد [۱۷].

مطابق با نمودار ۳، اثر غلظت اولیه فنل بر فرایند جذب حاکی از آن است که با افزایش غلظت فنل، کارایی حذف کاهش می‌یابد. در این راستا، بیشترین و کمترین درصد حذف فنل در غلظت‌های ۲۰ و ۱۰۰ بخش در میلیون مشاهده گردید. این پدیده ناشی از آن است که غلظت اولیه فنل به‌عنوان یک نیروی محرکه عمل کرده و مقاومت انتقال جرم بین محلول به سوی لایه مایع احاطه‌کننده جذب و در نهایت به سمت سطح جذب افزایش پیدا می‌کند و منجر به کاهش کارایی فرایند حذف و افزایش غلظت فنل باقی‌مانده در محلول می‌شود. Senturk و همکاران نیز نتایج مشابهی را گزارش کرده‌اند [۲۴].

#### ایزوترم‌های جذب فنل (فروندلیچ و لانگمویر)

چندین مدل مختلف برای تشریح داده‌های حاصل از آزمایش‌های جذب وجود دارد که مهم‌ترین آن‌ها ایزوترم‌های جذب است. تحلیل ایزوترم جذب به‌منظور دستیابی به یک معادله جهت نمایش دقیق نتایج و طراحی سیستم‌های جذب بسیار مهم می‌باشد. در این مطالعه از ایزوترم‌های فروندلیچ و لانگمویر برای بیان ارتباط بین مقدار فنل جذب‌شده و غلظت تعادلی آن در محلول استفاده شد. بررسی ضرایب همبستگی منحنی‌های این دو مدل جذب بیانگر آن بود که ضریب رگرسیون برای هر دو مدل بالاتر از ۰/۹ می‌باشد و جذب فنل با استفاده از خاکستر پوسته *Citrullus colocynthis* با ایزوترم جذب فروندلیچ مطابقت بیشتری دارد. در این راستا، نتایج مشابهی توسط Feng و همکاران و رهدار و همکاران گزارش شده است؛ اما در مطالعه بذرافشان و همکاران داده‌های آزمایش با ایزوترم لانگمویر مطابقت بیشتری

داشتند [۳۴-۳۲].

نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که خاکستر پوسته *Citrullus colocynthis* از قابلیت خوبی در حذف فنل برخوردار می‌باشد. با توجه به اینکه این گیاه در مناطق مختلف کشور ما به‌صورت خودرو وجود داشته و بسیار راحت فعال می‌شود، می‌تواند به‌عنوان یک جاذب ارزان‌قیمت و مفید استفاده گردد. در میان تمامی پارامترها، pH نقش مؤثری در جذب فنل توسط این جاذب دارد. با توجه به اینکه دز بهینه حذف فنل در  $pH=7$  (۷۵ درصد) حاصل شد، نیازی به اضافه کردن اسید یا باز نمی‌باشد. همچنین، بهترین راندمان حذف در دز جاذب ۵ گرم بر لیتر به‌دست آمد که نشان‌دهنده عدم نیاز به اضافه کردن مواد دیگر به محلول آبی می‌باشد؛ بنابراین، جاذب انتخابی نسبت به جاذب‌های دیگر دارای برتری می‌باشد. علاوه‌براین، بررسی ضرایب همبستگی ایزوترم‌های فروندلیچ و لانگمویر حاکی از آن بود که جذب فنل توسط خاکستر پوسته *Citrullus colocynthis* با مدل فروندلیچ مطابقت بیشتری دارد. به‌طور کلی، خاکستر پوسته *Citrullus colocynthis* به دلیل دسترسی آسان و هزینه پایین از پتانسیل مناسبی برای جذب فنل در مقیاس عملیاتی برخوردار است.

#### قدردانی

این پژوهش با حمایت مالی دانشگاه علوم پزشکی گناباد صورت گرفته است. نویسندگان بر خود لازم می‌دانند از کارشناسان محترم آزمایشگاه دانشکده بهداشت گناباد قدردانی نمایند (شماره طرح ۹۵/۷۹).

## References

- Razeghi N, Hashemi S, Jadidi K, Aghapoor K. Performance of Mesopore MCM-41 with a Nanoporous Structure in Removing Phenol from Water. *Water Wastewater* 2013; 6(3):2-9 (Persian).
- Saedi M, Pajooeshfar SP. An investigation of phenol of removal from contaminated water by almond and walnut shells charcoal and activated carbon. *J Environ Sci Technol* 2008; 10(4):218-31 (Persian).
- Jalali M, Nikravesi MR. The study of phenol interventional effects on mouse organogenesis. *J Pharm Sci* 2001; 2(1):15-22.
- Nakamoto S, Machida N. Phenol removal from aqueous solutions by peroxidase-catalyzed reaction using additives. *Water Res* 1992; 26(1):49-54.
- Caetano M, Valderrama C, Farran A, Cortina JL. Phenol removal from aqueous solution by adsorption and ion exchange mechanisms onto polymeric resins. *J Coll Interface Sci* 2009; 338(2):402-9.
- Tor A, Cengeloglu Y, Aydin ME, Ersoz M. Removal of phenol from aqueous phase by using neutralized red mud. *J Colloid Interface Sci* 2006; 300(2):498-503.
- Karatay SE, Dönmez G, Aksu Z. Effective biosorption of phenol by the thermophilic cyanobacterium *Phormidium* sp. *Water Sci Technol* 2017; 76(11-12):3190-4.
- Yazdanbakhsh AR, Seraji OS, Elyasi S, Javadi I. Evaluation of sugar bagasse efficiency in phenol removal from aqueous solutions. *J Health Field* 2017; 5(1):24-31 (Persian).
- Ahmad H. Phenol removal from water using biochar and activated carbon from albizia: an invasive plant evaluation. *Environ Sci Technol* 2016; 1:179.
- Maleki A, Mahvi H. Application of agricultural waste products for removal of phenol in aqueous systems. *Med J Hormozgan Univ* 2007; 10(4):393-9 (Persian).
- World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality. Geneva: World Health Organization; 2004.
- Dos Reis GS, Adebayo MA, Sampaio CH, Lima EC, Thue PS, de Brum IA, et al. Removal of phenolic compounds from aqueous solutions using sludge-based activated carbons prepared by conventional heating and microwave-assisted pyrolysis. *Water Air Soil Poll* 2017; 228(1):33.
- Sayed M. Efficient removal of phenol from aqueous solution by the pulsed high-voltage discharge process in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Chem Int* 2015; 1(81):e86.
- Mukherjee S, Kumar S, Misra AK, Fan M. Removal of phenols from water environment by activated carbon, bagasse ash and wood charcoal. *Chem Engin J* 2007; 129(1):133-42.
- Potgieter JH, Bada SO, Potgieter-Vermaak SS. Adsorptive removal of various phenols from water by South African coal fly ash. *Water Sa* 2009; 35(1):89-96.
- Malakootian M, Mesdaghinia AR, Rezaei S. Efficiency of ortho-chlorophenol removal from aqueous solutions using activated Fly Ash of Zarand Fossil Fuel Power Plant. *Sci J Sch Public Health Instit Public Health Res* 2014; 12(2):81-92 (Persian)((.
- Daifullah AA, Girgis BS. Removal of some substituted phenols by activated carbon obtained from agricultural waste. *Water Res* 1998; 32(4):1169-77.
- Gholizadeh A, Kermani M, Gholami M, Farzadkia M, Yaghmaeian K. Removal efficiency, adsorption kinetics and isotherms of phenolic compounds from aqueous solution using rice bran ash. *Asian J Chem* 2013; 25(7):3871.
- Manshouri M, Daraei H, Yazdanbakhsh AR. The feasibility study of ostrich feathers in removing phenol from aqueous solution. *J Kermanshah Univ Med Sci* 2012; 16(5):359-66.
- Bazrafshan E, Kordmostafapour F, Faridi H, Barikbin B. Application of Moringa peregrina seed extract as a natural coagulant for Phenol removal from aqueous solution. *J Birjand Univ Med Sci* 2013; 19(4):389-98.
- Bazrafshan E, Mostafapour FK, Faridi H, Zazouli MA. Application of Moringa peregrina seed extract as a natural coagulant for phenol removal from aqueous solutions. *Afr J Biotechnol* 2012; 11(103):16758-66.
- Mall ID, Srivastava VC, Agarwal NK, Mishra IM. Adsorptive removal of malachite green dye from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon-kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Coll Surf A Physicochem Engin Aspects* 2005; 264(1):17-28.
- Nath K, Panchani S, Bhakhar MS, Chatrola S. Preparation of activated carbon from dried pods of *Prosopis cineraria* with zinc chloride activation for

- the removal of phenol. Environ Sci Poll Res 2013; 20(6):4030-45.
24. 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.
  25. Halhouli KA, Darwish NA, Al-Dhoon NM. Effects of pH and inorganic salts on the adsorption of phenol from aqueous systems on activated decolorizing charcoal. Separat Sci Technol 1995; 30(17):3313-24.
  26. Banat FA, Al-Bashir B, Al-Asheh S, Hayajneh O. Adsorption of phenol by bentonite. Environ Poll 2000; 107(3):391-8.
  27. Nagda GK, Diwan AM, Ghole VS. Potential of tendu leaf refuse for phenol removal in aqueous systems. Appl Ecol Environ Res 2007; 5(2):1-19.
  28. Vazquez G, Gonzalez J, Freire M, Calvo M, Antorrena G. Determination of the optimal conditions for the adsorption of cadmium ions and phenol on chestnut (*castanea sativa*) shell. Glob NEST J 2009; 11(2):196-204.
  29. Rahmani A, Asgari G, Asgari F, Hedayati A, Alijani F. Removal of phenol from aqueous solutions using pumice modified with copper. Sci J Hamadan Univ Med Sci 2010; 17(4):50-6.
  30. Dehghani MH, Alimohammadi M, Mahvi AH, Rastkari N, Mostofi M, Gholami M. Performance of multiwall carbon nanotubes for removal of phenol from aqueous solutions. Iran J Health Environ 2014; 6(4):491-502 (Persian).
  31. Liao Q, Sun J, Gao L. Adsorption of chlorophenols by multi-walled carbon nanotubes treated with HNO<sub>3</sub> and NH<sub>3</sub>. Carbon 2008; 46(3):553-5.
  32. Wang L, Zhang J, Zhao R, Zhang C, Li C, Li Y. Adsorption of 2, 4-dichlorophenol on Mn-modified activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn. Desalination 2011; 266(1-3):175-81.
  33. Feng J, Qiao K, Pei L, Lv J, Xie S. Using activated carbon prepared from *Typha orientalis* Presl to remove phenol from aqueous solutions. Ecol Engin 2015; 84:209-17.
  34. Rahdar S, Ahmadi S. Removal of phenol and aniline from aqueous solutions by using adsorption on to *pistacia terebinthus*: study of adsorption isotherm and kinetics. J Health Res Community 2017; 2(4):35-45.