

## مقایسه فرآیند ایزوترم جذبی و سینتیک نفتالن و فنانترن بر روی بستر کربن فعال در حلال آلی ان - هگزان

فریده گلبابایی<sup>۱</sup> - روح الدین مرادی راد<sup>۲\*</sup> - لیلا امید<sup>۲</sup> - سمیه فرهنگ دهقان<sup>۲</sup> - سامان روشنی<sup>۲</sup>

r.moradi50@yahoo.com

تاریخ پذیرش: ۹۴/۴/۸

تاریخ دریافت: ۹۳/۳/۵

### چکیده

**مقدمه:** ترکیبات هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای (PAHs) به یکی از مهم ترین نگرانی های زیست محیطی تبدیل شده اند. جذب سطحی فنانترن و نفتالن بر روی بستر کربن فعال از انتشار این ترکیبات در محیط زیست جلوگیری می نماید. مطالعه حاضر با هدف مقایسه میزان جذب سطحی فنانترن و نفتالن بر روی بستر کربن فعال در حلال آلی ان - هگزان انجام گردید.

**روش کار:** این مطالعه تجربی ناپیوسته در مقیاس آزمایشگاهی و در محلول سنتتیک ان - هگزان که حاوی فنانترن و نفتالن بود انجام گردید. جهت تنظیم pH از اسید کلریدریک و سود یک نرمال استفاده گردید. غلظت اولیه و باقی مانده فنانترن و نفتالن به روش اسپکتروفتومتری به ترتیب در طول موج ۲۶۶ و ۲۷۰ نانومتر تعیین گردید.

**یافته ها:** نتایج مطالعه نشان داد که نفتالن در محیط اسیدی با pH=۵ و زمان تماس ۸ ساعت حداکثر جذب (۷/۴ میلی گرم بر گرم) را بر روی کربن فعال دارد. حداکثر جذب فنانترن ۸/۳۴ میلی گرم بر گرم و در pH=۷ و زمان تماس ۱۱ ساعت بوده است. افزایش زمان تماس و غلظت اولیه PAHs سبب افزایش ظرفیت جذب گردید. هم چنین نتایج آزمایش ها نشان داد که فرآیند مدل سینتیک جذب این دو ترکیب از معادله درجه دوم کاذب و ایزوترم تعادلی مدل فروندلیچ پیروی می کند.

**نتیجه گیری:** فرآیند جذب PAHs ارتباطی قوی با مدل ایزوترم فروندلیچ نشان داد. تئوری لانگمیر دارای ارتباط ضعیفی با نتایج حاصل از جذب سطحی بر روی کربن فعال در حلال آلی ان - هگزان بود.

**کلمات کلیدی:** هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای، کربن فعال، مدل های ایزوترم

۱- استاد گروه مهندسی بهداشت حرفه ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

۲- کارشناس ارشد، گروه مهندسی بهداشت حرفه ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

۳- کارشناس، گروه مهندسی بهداشت حرفه ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

### مقدمه

هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای (PAHs) به یکی از مهم‌ترین نگرانی‌های زیست محیطی تبدیل شده‌اند. قابلیت نفوذ بالای آن‌ها در خاک و آب‌های زیرزمینی، ایجاد اثرات نامطلوب بر سلامت افراد از جمله سرطان‌زایی، حلالیت کم و دسترسی زیستی بالا از جمله دلایل وجود نگرانی در مورد این مواد است. منابع انتشار و آلوده‌کننده‌ی هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای شامل نفت، روغن، کربوزوت، تاسیسات ذخیره‌سازی و احتراق ناقص مواد آلی مانند سوخت‌های فسیلی و یا چوب هستند (Moradi Rad *et al.*, 2014; Rezaei *et al.*, 2015). استفاده از روش‌های تجزیه بیولوژیک در حذف هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای به علت قابلیت تجزیه بیولوژیک کم دارای کاربرد محدود است، زیرا این مواد به راحتی توسط روش بیولوژیکی تخریب نشده و بسیاری از ترکیبات موجود در این گونه می‌توانند فرایندهای بیولوژیک را مهار نمایند (Ania *et al.*, 2007). مطالعات اندکی در زمینه حذف هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای از خروجی زباله سوزهای شهری در بستر سیال و با استفاده از جاذب کربن فعال صورت گرفته است (Zhou *et al.*, 2005). با این حال، کربن فعال، تقریباً قادر به جذب تمام ترکیبات آلی موجود در زباله سوزهای شهری است (Ania *et al.*, 2007). کربن فعال سال‌های زیادی است که در جذب سطحی بسیاری از آلاینده‌ها کاربرد دارد (Sumathi *et al.*, 2010). جذب سطحی هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای بر روی بستر کربن فعال از موادی مانند نفت (Gong *et al.*, 2007; Luna *et al.*, 2008)، فاز گازی (Zhou *et al.*, 2005; Mastral *et al.*, 2001)

و آب (Ania *et al.*, 2007; Valderrama *et al.*, 2007) گزارش شده است. در مطالعات زیادی به بررسی خواص کربن فعال در جذب سطحی هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای اشاره گردیده است. بسترهای جاذب سطحی با ویژگی‌های غیرقطبی بیشتر (میزان اکسیژن کمتر) در جذب PAHs کارآمدتر هستند (Yuan *et al.*, 2010). ایزوترم‌های جذب سطحی انجام شده در محلول سیکلوهگزان در مطالعات مختلف روندی مشابه با ایزوترم‌های جذب سطحی در آب داشته است. در فرایند جذب سطحی غلظت اکسیژن با سطح قطبیت رابطه معکوس دارد (Ania *et al.*, 2008). از ویژگی‌های اکسیژن این است که قابلیت دسترسی و میل ترکیبی هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای با ساختار منافذ درونی را از طریق تشکیل خوشه‌های هیدراتاسیونی کاهش می‌دهد (Yuan *et al.*, 2010). از مزایای فرایند جذب سطحی توسط کربن فعال می‌توان به کاهش مصرف انرژی، امکان استفاده مجدد و قابلیت دسترسی گسترده به این جاذب سطحی اشاره نمود (Ania *et al.*, 2007). کربن فعال با ساختار درونی توسعه یافته و متخلخل و گروه‌های عملکردی در سطوح مختلف، خواص جذب قابل توجهی را از خود نشان می‌دهد (Yang *et al.*, 2005). از آنجایی‌که بسیاری از هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای در گروه‌های مختلف مواد سرطان‌زا طبقه‌بندی شده‌اند یا دارای اثرات جهش‌زایی ژنی و تراژونیک هستند، بنابراین کنترل و جذب این مواد امری ضروری به نظر می‌رسد (Piatt *et al.*, 1996). تاکنون بیشتر مطالعات انجام شده در فرایندهای جذب سطحی، به جذب سطحی فنانترن و نفتالن بر روی بستر کربن فعال در محلول‌های

آبی پرداخته‌اند. در محیط‌های آبی بر خلاف ویژگی غیرقطبی جاذب، اسیدیته‌ی سطحی ظرفیت جذب را کاهش می‌دهد. این مساله به دلیل رقابت آب از سایت‌های جذب از طریق باندهای هیدروژنی با گروه‌های عملکردی سطحی بوده و شاخه‌های هیدراتاسیونی تشکیل می‌گردد که تمایل و دسترسی به منافذ درونی کربن فعال را کاهش می‌دهند. در حلال‌های آلی میزان جذب به دلیل رقابت حلال غیرآلی برای سایت‌های فعال کاهش می‌یابد اما در کربن‌های اکسیده بر خلاف روند موجود در محلول‌های آبی این رقابت به حداقل ممکن کاهش می‌یابد (Ania *et al.*, 2008). هدف از این مطالعه‌ی آزمایشگاهی، بررسی و مقایسه مدل‌سازی فرآیند ایزوترم جذبی و سینتیک و کارایی فرآیندهای جذب سطحی دو ماده‌ی نفتالن و فنانترن بر روی بسترکربن فعال در محلول آلی - ان - هگزان می‌باشد.

اندازه مش ۲۰/۴۰ بود. کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده ساخت شرکت مرک آلمان (Merck) با درجه آزمایشگاهی و درصد خلوص بالا بود. در تمام مراحل آزمایش حجم نمونه‌ها ۱۰۰ میلی لیتر در نظر گرفته شد. کلیه آزمایشات جذب در یک سیستم ناپیوسته و در دمای آزمایشگاه (۲۴±۲) درجه سانتی‌گراد) با استفاده از ارلن مایرهای ۵۰۰ میلی لیتری به عنوان ظرف جذب انجام گردید. عمل مخلوط نمودن نمونه با استفاده از هم‌زن مغناطیسی با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه تا رسیدن نمونه به حالت تعادل ادامه یافت. جهت تنظیم pH از اسید کلریدریک و سود یک نرمال استفاده گردید. متغیرهای مورد مطالعه در این پژوهش شامل pH نمونه (۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱)، غلظت فنانترن و نفتالن (۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ پی پی ام)، زمان تماس (۲، ۳، ۵، ۸، ۱۱، ۱۴ و ۱۷ ساعت) و مقدار جاذب کربن فعال (۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴ و ۰/۵ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر) بود.

### روش کار

#### مواد شیمیایی مورد نیاز

این مطالعه تجربی ناپیوسته در مقیاس آزمایشگاهی و در محلول سنتتیک ان - هگزان که حاوی فنانترن و نفتالن بود انجام گردید. فنانترن و نفتالن به صورت جداگانه با درجه خلوص بیش از ۹۸٪ در محلول ان - هگزان (محلول استوک PAHs ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر) حل شده و به صورت هفتگی تهیه و در تاریکی در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند و سپس غلظت‌های مورد نظر با استفاده از این محلول استوک تهیه گردیدند. کربن فعال مورد استفاده دارای میانگین اندازه ذرات ۶×۷۰ میلی متر، درجه خلوص بیش از ۹۹/۵ درصد و

### روش انجام آزمایش

محلول‌های اولیه ساخته شده از نفتالن و فنانترن قبل از مواجهه با اشعه خورشید به مدت ۲۰ دقیقه به منظور انجام واکنش‌های جذب و واجذب در محلول ان - هگزان نگهداری شدند و غلظت اندازه‌گیری شده پس از این فرایندها (راندمان فنانترن ۹۵±۲٪ و راندمان نفتالن ۹۸±۱٪) به عنوان غلظت اولیه به کار گرفته شد. در این پژوهش غلظت اولیه و باقی مانده فنانترن و نفتالن به روش اسپکتروفتومتری (Camspec M501 Single Beam) به ترتیب در طول موج ۲۷۰ نانومتر (Changming, 2012) و ۲۶۶ نانومتر (Valderrama *et al.*, 2007) تعیین گردید. ظرفیت

جذب با استفاده از معادله (۱) محاسبه شد (Liu and Zheng., 2010).

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

که در این معادله  $q_e$  مقدار PAHs جذب شده در واحد جرم جاذب بر حسب میلی گرم بر گرم،  $C_0$  غلظت اولیه PAHs در محلول قبل از جذب سطحی بر حسب میلی گرم بر لیتر،  $C_e$  غلظت تعادلی PAHs در محلول بعد از جذب سطحی بر حسب میلی گرم بر لیتر،  $V$  حجم محلول بر حسب لیتر و  $M$  جرم جاذب بر حسب گرم است.

#### اعتباربخشی روش ارزیابی

جهت اعتباربخشی داخلی روش آنالیز یا تعیین دقت اندازه گیری ها از روش ضریب تغییرات استفاده شد. پنج آزمایش در یک روز بر روی ۵ غلظت مختلف ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ پی پی ام انجام و در پایان ضریب تغییرات محاسبه گردید. شاخص راندمان بازیافت جهت اعتبار بخشی خارجی روش آنالیز و تعیین صحت داده ها مورد استفاده قرار گرفت.

#### یافته ها

##### اثر زمان تماس و غلظت اولیه PAHs

نتایج حاصل از تاثیر زمان تماس و غلظت اولیه PAHs بر میزان جذب بر روی کربن فعال با اندازه مش ۲۰/۴۰ در pH=۷ برای فنانترن و pH=۵ برای نفتالن و مقدار جاذب ۰/۳ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر در شکل (۱) نشان داده شده است. زمان تماس عامل مهمی در جذب PAHs بر روی بستر کربن فعال است و زمان تماس بیشتری در حلال های آلی مورد نیاز می باشد (Ania et al., 2008; Perez et al., 2010; Yang et al., 2008).

حاصل با افزایش زمان تماس میزان جذب افزایش می یابد و بعد از ۱۱ ساعت برای فنانترن (آ) و ۸ ساعت برای نفتالن (ب) میزان جذب هر دو ماده بر روی بستر کربن فعال به تعادل می رسد.

#### اثر مقدار جاذب

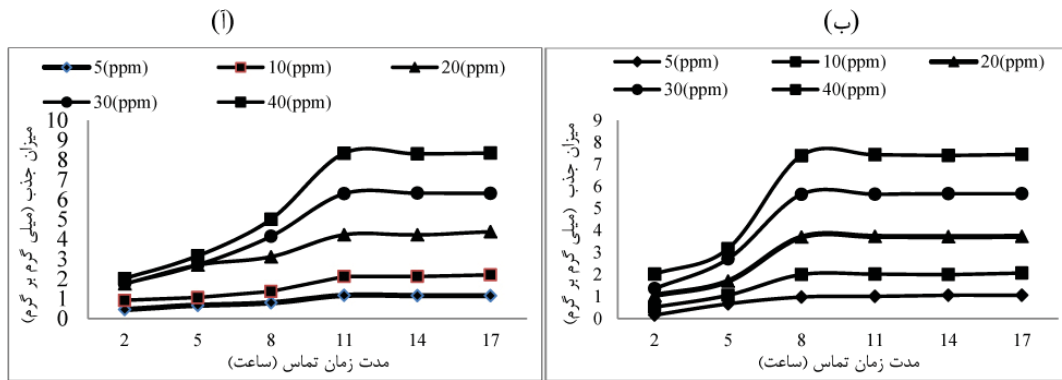
شکل ۲ اثر دز جاذب بر ظرفیت جذب را در زمان تماس ۱۱ ساعت برای فنانترن (آ) (pH = ۷) و ۸ ساعت برای نفتالن (ب) (pH = ۵) نشان می دهد. دز بهینه ی جاذب برای هر دو ماده ی فنانترن و نفتالن در حدود ۰/۳ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر است. با افزایش میزان ماده ی جاذب ابتدا ظرفیت جذب افزایش می یابد اما پس از رسیدن به ظرفیت تعادلی، با افزایش دز جاذب ظرفیت جذب تغییری نمی یابد.

#### اثر pH

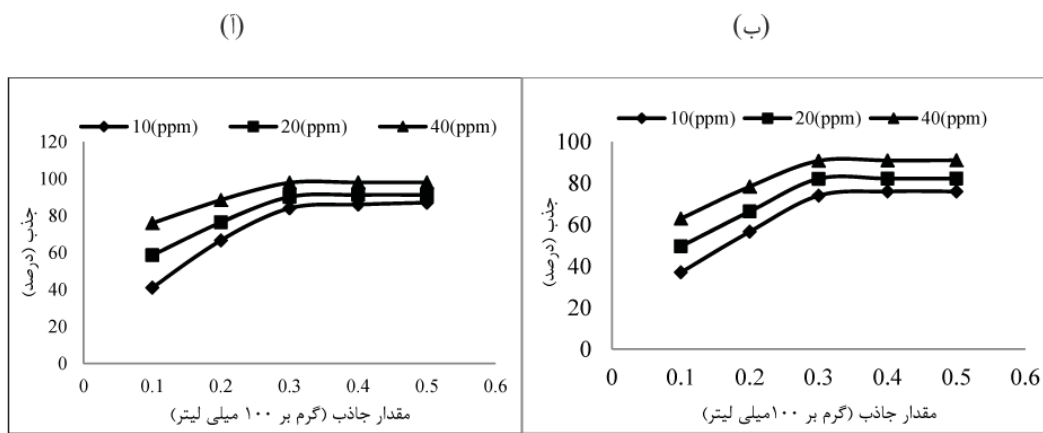
شکل ۳ نتایج تاثیر pH بر ظرفیت جذب جاذب را در حلال آلی ان - هگزان در زمان تماس ۱۱ ساعت برای فنانترن (آ) و ۸ ساعت برای نفتالن (ب) با مقدار جاذب ۰/۳ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر نشان می دهد. نتایج تاثیر pH بر جذب PAHs بر روی بستر کربن فعال در محدوده ی pH بین ۳ تا ۱۱ نشان داد که حداکثر ظرفیت جذب به دست آمده برای فنانترن در pH = ۷ و برای نفتالن در pH = ۵ می باشد.

#### اعتباربخشی روش آنالیز

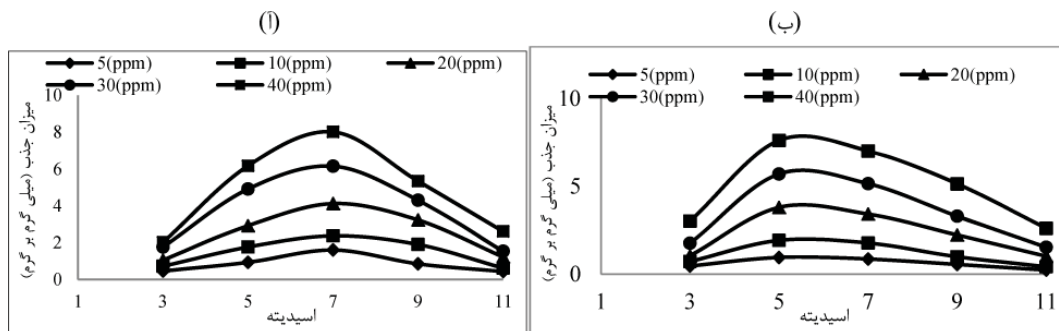
نتایج اعتباربخشی روش آنالیز نشان داد که ضریب تغییرات کلی درون سنجی برای دو ترکیب نفتالن و فنانترن به ترتیب برابر با ۵/۵۷ و ۵/۰۱ درصد بود. بر اساس نتایج مطالعات ضریب تغییرات پایین تر از ۱۰% مورد پذیرش است (Fioretti et al., 2010). به منظور اعتبار بخشی خارجی روش آنالیز و تعیین



شکل ۱. اثر زمان تماس و غلظت اولیه PAHs بر ظرفیت جذب



شکل ۲. اثر دز جاذب بر ظرفیت جذب

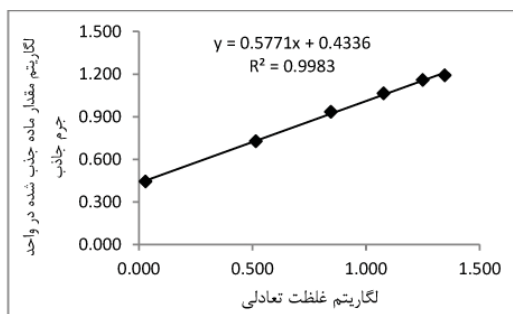


شکل ۳. تاثیر اسیدیته بر ظرفیت جذب

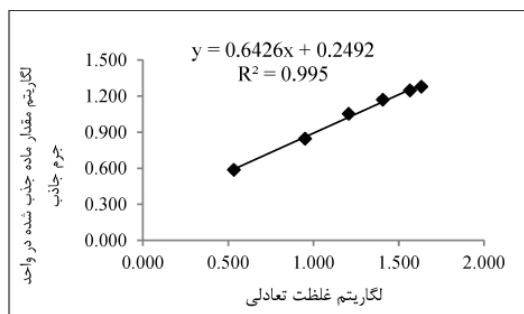
### مطالعه تعادل و ایزوترم جذبی

به منظور بررسی ظرفیت جذب کربن فعال، اطلاعات مرتبط با واکنش‌های تعادلی با افزودن مقدار مشخصی از ماده جاذب (۰/۳ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر) در حلال آن - هگزان در غلظت‌های مختلف PAHs (۵

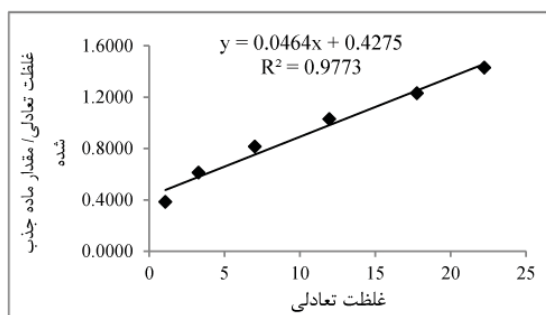
صحت داده‌ها شاخص راندمان بازیافت مورد استفاده قرار گرفت و نتایج نشان داد که درصد بازیافت برای هر دو ترکیب نفتالن و فنانترن از جاذب در محدوده ۸۰ تا ۱۰۰٪ بود که در محدوده‌ی قابل پذیرش بوده است (Fioretti et al., 2010).



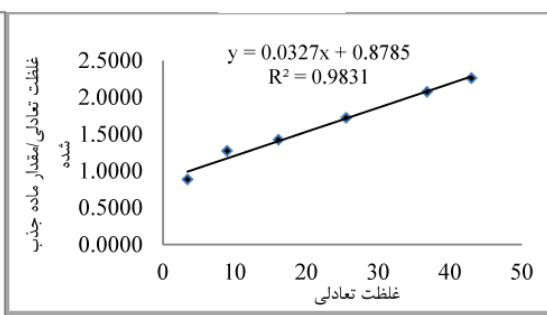
آ



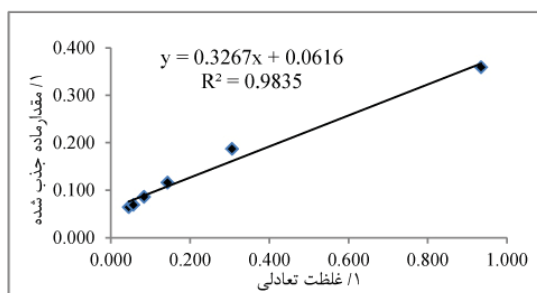
ب



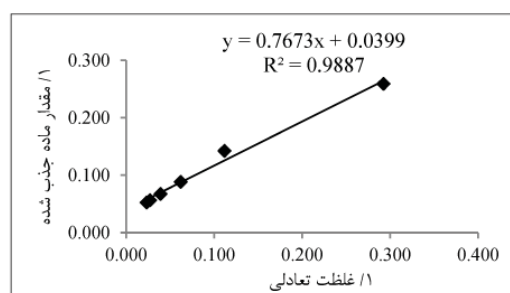
ج



د



ه



و

شکل ۴. ایزوترم های جذب مورد مطالعه: فروندلیچ (فنانترن آ- نفتالن ب)، لانگمیر (فنانترن ج- نفتالن د)، لانگمیر ۲ (فنانترن ه- نفتالن و)

شده است. تجزیه و تحلیل رگرسیون خطی مدل های جذب PAHs، ابتدا مدل ایزوترم فروندلیچ و به دنبال آن لانگمیر را نشان داد. بر اساس نتایج حاصل، مدل ایزوترم فروندلیچ در بررسی فرآیند جذب انطباق بهتر و مناسب تری را با داده های تجربی نسبت به مدل لانگمیر نشان داده و حداکثر ظرفیت جذب برای نفتالن و فنانترن  $R^2 < 0.99$ ، با شیب ثابت را به دنبال دارد (Kumar et al., 2007).

تا ۴۰ پی پی ام) به دست آمد. جهت دستیابی به تعادل، آزمایشات برای فنانترن در  $pH = 7$  و برای نفتالن در  $pH = 5$ ، در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و سرعت همزن مغناطیسی ۱۵۰ دور در دقیقه به مدت ۲۰ دقیقه انجام شد. در این تحقیق، نتایج تجربی تعادل جذب با استفاده از ایزوترم لانگمیر ۱ و ۲ و فروندلیچ مورد بررسی قرار گرفت. طرح خطی از مدل های ایزوترم مورد استفاده در این مطالعه در شکل ۴ نشان داده

### سینتیک جذب و مدل سازی آن

بررسی سینتیک جذب در غلظت های مختلف PAHs (۵ تا ۴۰ پی پی ام)، مقدار جذب ۰/۳ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و زمان تماس ۳۳ ساعت و pH=۷ برای فنانترن و ۲۴ ساعت و pH=۵ برای نفتالن در کربن فعال با مش سایز ۲۰/۴۰ انجام گردید. بر اساس نتایج، معادله درجه دوم کاذب بیشترین تطابق را با مدل داده های تجربی ( $R^2 > 0.99$ ) در تمام غلظت های اولیه PAHs بر روی بستر کربن فعال نشان داد. بنابراین، مکانیسم جذب PAHs بر روی کربن فعال عمدتاً با مکانیسم های مرتبط با پیوندهای شیمیایی و یا جذب شیمیایی اداره می شود. بخشی از مدل

سینتیک جذب معادله درجه اول و دوم کاذب در شکل ۵ نشان داده شده و پارامترهای مدل در جدول ۳ ارایه گردیده است.

### بحث

با افزایش غلظت اولیه PAHs میزان جذب افزایش یافته است. با افزایش غلظت اولیه PAHs از ۵ به ۴۰ پی پی ام میزان جذب فنانترن از ۱/۱۷ به ۸/۳۴ میلی گرم بر گرم و نفتالن از ۰/۹۵ به ۷/۶۱ میلی گرم بر گرم زیاد شده است. با افزایش وزن مولکولی و آروماتیسیته PAHs (فنانترن (۱۷۸/۲۳)، نفتالن (۱۲۸/۱۷)) آب گریزی آنها بیشتر و در نتیجه قدرت جذبشان افزایش می یابد. ظرفیت جذب

جدول ۱. نتایج به دست آمده از محاسبات ایزوترم های جذب مورد بررسی

نوع ایزوترم	معادله اصلی	معادله خطی	پارامتر ایزوترم	فنانترن (کربن فعال) اندازه مش ۲۰/۴۰	نفتالن (کربن فعال) اندازه مش ۲۰/۴۰
فروندلیج	$q_e = K_f C_e^{1/n}$	$\log(q_e) = \log K_f + 1/n \log C_e$	$R^2$	۰/۹۹۸	۰/۹۹۵
			$K_f$	۲/۷۱	۱/۷۷
			$n$	۱/۷۳	۱/۶
لانگمیر ۱	$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m b}$	$R^2$	۰/۹۹۷	۰/۹۱۸
			$q_m$	۲۱/۵۵	۵۱/۰۲
			$b$	۰/۱۰۸	۰/۰۱۶
لانگمیر ۲	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m b C_e} + \frac{1}{q_m}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m b C_e} + \frac{1}{q_m}$	$R^2$	۰/۹۸۳	۰/۹۸۸
			$q_m$	۱۶/۲۳	۲۵/۰۶
			$b$	۰/۱۸۸	۰/۰۵۲

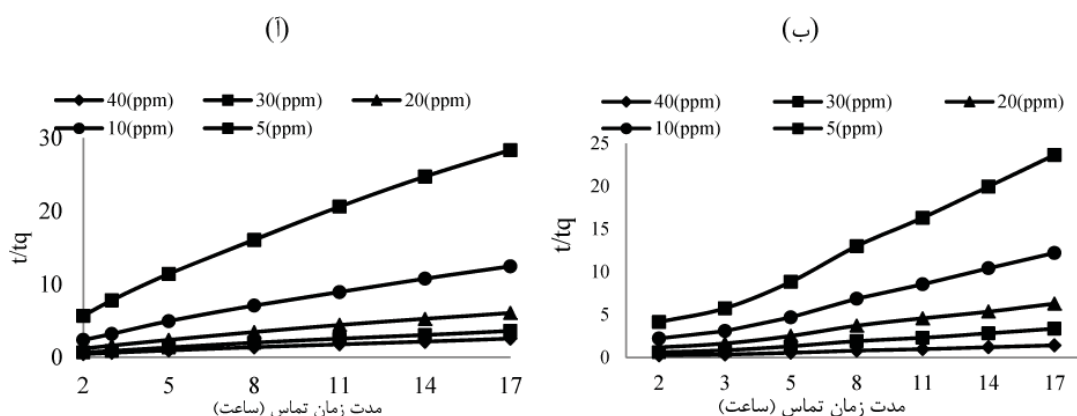
$C_e$ : غلظت ماده حل شدنی در حالت تعادل،  $q_e$  (mg/l): ظرفیت جذب در حالت تعادل،  $q_m$ : حداکثر ظرفیت جذب کربن فعال (mg/g)،  $b$ : ثابت معادله لانگمیر، در این معادله  $b$  ثابت مربوط به آنتالپی جذب می باشد. در این معادله  $K_f$  و  $n$  ثابت های معادله فروندلیج هستند.  $\log K_f$  عرض از مبدأ مدل فروندلیج و شاخصی از ظرفیت جذب و  $1/n$  شیب خط مدل فروندلیج و شاخصی از شدت جذب می باشد (Srihari and Das., 2008).

جدول ۲. مشخصات سینتیک های مورد بررسی در این مطالعه

فرم خطی	معادله	نوع سینتیک
$\log(1 - \frac{q_t}{q_e}) = -\frac{k_1}{2.303} t$	$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t)$	درجه اول کاذب
$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$	درجه دوم کاذب

جدول ۳. پارامترهای سینتیک درجه اول و دوم کاذب جذب فنانترن و نفتالن بر روی کربن فعال با اندازه مش ۲۰/۴۰

جذب آزمایشگاهی حاصل پس از ۳۳ ساعت	فنانترن						جذب آزمایشگاهی حاصل پس از ۲۴ ساعت	نفتالن						غلظت PAHs (ppm)
	درجه اول			درجه دوم				درجه اول			درجه دوم			
	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> (calc)	K <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> (calc)	k <sub>2</sub>		R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> (calc)	K <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> (calc)	k <sub>2</sub>	
۲/۵۱	۰/۹۹	۱/۴	۰/۰۱۸	۰/۹۹۷	۱/۵۳	۰/۶۳	۰/۹۸۳	۱/۴	۰/۰۱۸	۰/۹۹۵	۰/۶۶۱	۱/۴۹	۵	
۳/۹۴۳	۰/۹۹۳	۱/۷۶	۰/۰۳۴	۰/۹۹۷	۳/۰۶	۰/۳۱۶	۲/۵۱	۰/۹۸۴	۱/۷	۰/۰۲۵	۰/۹۹۴	۱/۴۹	۱۰	
۶/۹۹	۰/۹۸۸	۲/۹۴	۰/۰۵۲	۰/۹۹۵	۶/۰۶	۰/۱۴۲	۳/۸۱	۰/۹۹۱	۲/۵۲	۰/۰۴۷	۰/۹۹۴	۳/۰۶	۲۰	
۹/۹۸	۰/۹۸۷	۴/۳۵	۰/۰۶۸	۰/۹۹۴	۹/۱۴	۰/۰۷۷	۵/۷	۰/۹۸۴	۲/۸۵	۰/۰۶۴	۰/۹۹۶	۵/۰۹	۳۰	
۱۲/۴۸	۰/۹۸۳	۴/۶۴	۰/۰۸۷	۰/۹۹۶	۱۲/۰۱	۰/۰۷۱	۷/۶۱	۰/۹۷۳	۳/۵۳	۰/۰۷۹	۰/۹۹۸	۷/۱۶	۴۰	



شکل ۵. سینتیک درجه دوم کاذب در غلظت‌های مختلف PAHs

مطالعه نشان داد که کربن فعال یک جاذب مناسب برای حذف فنانترن و نفتالن از حلال آلی ان - هگزان است (Perez *et al.*, 2010). این نتایج با نتایج مطالعه جذب نفتالن و فنانترن بر روی کربن فعال (Yang *et al.*, 2005) و جذب پلی هیدرو کربن های آروماتیک بر روی کربن فعال گرانولی (Valderrama *et al.*, 2007) و نیز با نتایج سایر مطالعات سازگار است (Ania *et al.*, 2007; Salguero *et al.*, 2009; Yuan *et al.*, 2010; Liu and Zheng, 2010).

افزایش مقدار جاذب می تواند جذب PAHs را بهبود بخشد. افزایش مقدار جاذب سایت های فعال سطح جاذب را افزایش داده و سبب افزایش میزان جذب می شود. در مطالعه حاضر افزایش بیشتر جرم ماده جاذب اثر معنی داری را بر میزان جذب PAHs بر روی کربن فعال نشان نداد که با نتایج مطالعه Rey-Salguero (Salguero *et al.*, 2009) مطابقت دارد.

در حلال های آلی تابعی از وزن مولکولی آن ها است که با تعداد حلقه های بنزن موجود در مولکول ارتباط مستقیم دارد. افزایش تعداد حلقه آروماتیک در یک مولکول PAH توانایی جذب آن را بر روی جاذب افزایش می دهد. نفتالن دو حلقه ای و با وزن مولکولی کمتر، جذب کمتری نسبت به فنانترن سه حلقه ای و با وزن مولکولی بیشتر خواهد داشت. نتایج مطالعات گوناگون نشان داده است که جذب PAHs بر روی کربن فعال با توجه به ماتریس همگن و آروماتیسسته بالای آن-ها بهترین فضا را جهت مطالعه میزان جذب فراهم می آورد. کربن فعال یکی از مناسب ترین جاذب های سطحی جهت جذب PAHs است و ظرفیت جذب کربن فعال به شدت وابسته به سطح آن می باشد. به نظر می رسد که سطح فوقانی آن مسوول جذب PAHs است. بنابراین اندازه ذرات جاذب و نوع حلال های آلی اثر ناچیزی در PAHs دارند. نتایج



فروندلیج در غلظت‌های متوسط ماده جذب شونده به خوبی با معادله لانگمیر و داده‌های آزمایشگاهی تطابق دارد، اما در غلظت‌های بسیار بالا از ماده جذب شونده با معادله لانگمیر تطابق ندارد (Weber, 1972; Aksu, 2002). هنگامی که جذب کاملاً همگنی در فرآیند جذب رخ دهد، داده‌های جذب لانگمیر عملکرد بهتری را نشان می‌دهند (Srihari and Das, 2008). از مطالعات داده‌های ایزوترم جهت تشریح واکنش بین ماده جاذب و ماده جذب شونده و بهینه سازی مقدار جاذب استفاده می‌شود (Hameed, 2009). یکی از مزایای مدل جذبی فروندلیج این است که بر خلاف معادله لانگمیر تناسب بیشتری با جاذب و به ویژه با جاذب کربن فعال دارد و از این رو این مدل، مدل دقیق‌تری برای توصیف مکانیسم جذب است (Yang *et al.*, 2008). این نتایج با سایر مطالعات انجام شده در جذب سطحی PAHs بر روی بستر کربن فعال توافق خوبی دارد (Ania *et al.*, 2007; Kumar *et al.*, 2007; Hameed *et al.*, 2007; Ania *et al.*, 2008; Long *et al.*, 2008). معادله لانگمیر بیشتر روند جذب را در ایزوترم‌های اشباع در محلول‌های آبی پشتیبانی می‌کند. در محلول‌های آلی، کربن فعال دارای ظرفیت اشباع بالایی بوده، بنابراین مدل لانگمیر نمی‌تواند روند مشاهده شده را توضیح دهد. مدل ایزوترم فروندلیج یک معادله تجربی برای غلبه بر برخی محدودیت‌های تئوری لانگمیر است و به دلیل ناهمگنی سطح جاذب و کنش‌های بین مولکولی، توجیه بهتر با مدل ایزوترم فروندلیج انجام می‌شود.

سه مکانیسم مهم برای تفسیر رفتار جذب PAHs توسط کربن فعال مطرح شده است که عبارتند از کمپلکس الکترون دهنده - پذیرنده، اثرات متقابل

حداکثر ظرفیت جذب به دست آمده برای PAHs در pH7 برای فنانترن و ۵ برای نفتالن می‌باشد. اسیدیته محلول یک پارامتر مهم در تعیین میزان جذب PAHs است. بیشترین میزان جذب زمانی مشاهده می‌شود که ترکیبات در حالت غیر یونیزه باشند (Perez *et al.*, 2010). کاهش و یا افزایش pH سبب کاهش میزان جذب فنانترن و نفتالن توسط بستر کربن فعال می‌گردد. نتایج مطالعات نشان داده است که کاهش pH سبب افزایش غلظت یون هیدروژن در نمونه‌ها شده و سبب افزایش تمایل این یون با واکنش با گروه‌های کربوکسیل موجود در سطح کربن فعال می‌شود که دارای بار منفی هستند، در نتیجه میزان جذب یون‌های هیدروژن افزایش و جذب PAHs کاهش می‌یابد. همچنین، با افزایش pH نمونه غلظت یون هیدروکسید و نیز ترکیبات یونیزه‌ی PAHs افزایش می‌یابد، اما فعالیت یون هیدروکسید از ترکیبات یونیزه‌ی PAHs بیشتر بوده و سبب کاهش جذب این مواد بر روی بستر کربن فعال می‌شود (Karimi *et al.*, 1997; Kumar *et al.*, 2007; Perez *et al.*, 2010; Yuan *et al.*, 2010).

در مطالعات مختلف مدل‌های ایزوترم جذبی زیادی توصیف گردیده است (Hameed *et al.*, 2007). دو مدل ایزوترم جذبی که به طور گسترده استفاده می‌شوند شامل مدل لانگمیر و فروندلیج است که برای داده‌های تجربی مناسب هستند. مدل لانگمیر بر اساس فرض همگن بودن سطح جاذب و یا سایت‌های جذبی یکسان استوار است (Liu and Zheng, 2010). مدل ایزوترم فروندلیج برای جذب بر روی سطوح ناهمگن جاذب مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این مطالعه مدل فروندلیج در غلظت بالا و پایین نمونه با مدل لانگمیر مطابقت دارد (Özkaya, 2006). در مطالعه حاضر مدل

عنوان بهترین و مناسب ترین مدل داده های تجربی بر  $R^2 > 0.99$  در تمام غلظت های اولیه PAHs بر روی کربن فعال بود. مکانیسم جذب PAHs بر روی کربن فعال عمدتاً توسط پیوند شیمیایی و یا جذب شیمیایی بوده است. نتایج این مطالعه با نتایج به دست آمده از سایر مطالعات نیز مطابقت دارد (Mattson *et al.*, 1969; Aksu, 2002; Liu and Zheng, 2010).

### نتیجه گیری

افزایش زمان تماس و غلظت اولیه PAH سبب افزایش ظرفیت جذب گردید. حداکثر جذب فنانترن (۸/۳۴ میلی گرم بر گرم) در  $pH=7$ ، مقدار کربن فعال ۰/۳ گرم بر ۱۰۰ میلی لیتر و زمان تماس ۱۱ ساعت و حداکثر جذب نفتالن (۷/۴ میلی گرم بر گرم) در  $pH=5$ ، مقدار کربن فعال ۰/۳ گرم بر ۱۰۰ میلی لیتر و زمان تماس ۸ ساعت بود. فرآیند سینتیک جذب PAHs از معادله درجه دوم کاذب ( $R^2 < 0.99$ ) و ایزوترم تعادلی فروندلیچ پیروی نمود. فرآیند جذب PAHs دارای ارتباطی قوی با مدل ایزوترم فروندلیچ بود. تئوری لانگمیر ارتباط ضعیفی با داده های جذب نشان داد.

### تشکر و قدردانی

از زحمات جناب آقای دکتر حسین کاکویی که غمگینانه دارفانی را وداع گفتند، تشکر و قدردانی می گردد. هم چنین نویسندگان مقاله مراتب تشکر و قدردانی خود را از دانشگاه علوم پزشکی تهران ابراز می دارند.

### منابع

Aksu Z. (2002). "Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel (II) ions onto *Chlorella vulgaris*" Process Biochemistry 38(1):

پراکنش پیوند  $\pi-\pi$  و اثرات حلال (Moreno, 2004). فرض شده که در مکانیسم های کمپلکس الکترونی دهنده- پذیرنده، حلقه آروماتیک به عنوان ماده جذب شونده و گیرنده الکترون و سایت های پایه بر روی سطح جاذب کربن فعال به عنوان دهنده الکترون عمل می کنند (Mattson *et al.*, 1969). جذب نفتالن به شدت به توزیع اندازه منافذ جاذب و به ویژه ریز حفره های باریک بستر کربن فعال بستگی دارد. با این حال، رفتار جذب به طور انحصاری به تخلخل کربن مرتبط نیست، بلکه مهم ترین ویژگی، آبگریزی یا آب دوستی جاذب است. بنابراین مواد جاذب سطحی با ویژگی غیر قطبی بالا (مانند جاذب های محتوی اکسیژن کم) برای جذب نفتالن کارآمدتر هستند (Ania *et al.*, 2007). هنگامی که مولکول های کربن در جاذب با پیوند  $\pi$  در مولکول فنانترن تماس پیدا می کنند، ایجاد دو قطبی لحظه ای می نمایند که سبب تولید بیشتر نیروی پراکندگی می گردد، به طوری که فنانترن به راحتی و به شدت بر روی بستر کربن جذب فعال می شود (Changming, 2012).

در بسیاری از مطالعات، سینتیک جذب از مدل درجه دوم کاذب و در بعضی دیگر، از مدل درجه اول کاذب پیروی می نماید. اگر غلظت اولیه ماده جذب شدنی بسیار زیاد باشد، سینتیک فرایند جذب از معادله درجه اول کاذب پیروی می کند، در حالی که اگر غلظت اولیه کم باشد سینتیک جذب از معادله درجه دوم کاذب تبعیت می نماید (Azizian, 2004). در این پژوهش، جذب PAHs بر روی کربن فعال در محلول آن - هگزان با استفاده از یک عبارت ریاضی ساده حاوی معادله درجه اول و دوم کاذب بررسی شده است (Ania *et al.*, 2007). از معادله درجه دوم کاذب به طور گسترده در جذب کربن فعال استفاده می شود (Mattson, *et al.*, 1969). بر اساس نتایج مطالعه، معادله درجه دوم کاذب به

- for removal of methylene blue.” *Journal of Hazardous materials* 162(2): 939-944.
- Karimi-Jashni A, Narbaitz R. M. (1997). “Impact of pH on the adsorption and desorption kinetics of 2-nitrophenol on activated carbons.” *Water Research* 31(12): 3039-3044.
- Kumar A, Kumar S, Kumar S, Gupta D. V. (2007). “Adsorption of phenol and 4-nitrophenol on granular activated carbon in basal salt medium: equilibrium and kinetics.” *Journal of hazardous materials* 147(1): 155-166.
- Liu Q.S, Zheng T, Wang P, Jiang J.P, Li N. (2010). “Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers.” *Chem. Engin. J.* 157(2):348-356.
- Long C, Lu J, Li A, Hu D, Liu F, Zhang Q. (2008). “Adsorption of naphthalene onto the carbon adsorbent from waste ion exchange resin: Equilibrium and kinetic characteristics.” *Journal of hazardous materials* 150(3): 656-66.
- Luna F. M.T, Pontes-Filho A.A, Trindade E. D, Silva I. J, Azevedo D. C, Cavalcante C. L. (2008). “Removal of aromatic compounds from mineral naphthenic oil by adsorption.” *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47(9): 3207-3212.
- Mastral A, García T, Callén M, Navarro M, Galbán J. (2001). “Removal of naphthalene, phenanthrene, and pyrene by sorbents from hot gas.” *Environmental science & technology* 35(11): 2395-2400.
- Mattson J. A, Mark Jr H. B, Malbin M. D, Weber Jr W. J, Crittenden J. C. (1969). “Surface chemistry of active carbon: specific adsorption of phenols.” *Journal of Colloid and Interface Science* 31(1): 116-130.
- Moradi Rad R, Omidi L, Kakooei H, Golbabaie F, Hassani H, Abedin Loo, Azam K. (2014). Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons 89-99.
- Ania C, Cabal B, Parra J, Arenillas A, Arias B, Pis J. (2008). “Naphthalene adsorption on activated carbons using solvents of different polarity.” *Adsorption* 14(2-3): 343-355.
- Ania C, Cabal B, Pevida C, Arenillas A, Parra J, Rubiera F, Pis J. (2007). “Effects of activated carbon properties on the adsorption of naphthalene from aqueous solutions.” *Applied surface science* 253(13): 5741-5746.
- Ania C, Cabal B, Pevida C, Arenillas A, Parra J, Rubiera F, Pis J. (2007). “Removal of naphthalene from aqueous solution on chemically modified activated carbons.” *Water research* 41(2): 333-340.
- Azizian S. (2004). “Kinetic models of sorption: a theoretical analysis.” *Journal of Colloid and Interface Science* 276(1): 47-52.
- Changming Z. (2012). “Adsorption and de-sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on activated carbon.” *J. Environ. Analyt. Tox.* 2:1-5.
- Fioretti M, Catrambone T, Gordiani A, Cabella R. (2010). “Occupational exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulate matter: Validation and application of a gas chromatography-mass spectrometry analytical method.” *J. Occup. Environ. Hygiene* 7(12):672-82.
- Gong Z, Alef K, Wilke B.M, Li P. (2007). “Activated carbon adsorption of PAHs from vegetable oil used in soil remediation.” *Journal of hazardous materials* 143(1): 372-378.
- Hameed B, Din A. M, Ahmad A. (2007). “Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies.” *Journal of hazardous materials* 141(3): 819-825.
- Hameed B. (2009). “Evaluation of papaya seeds as a novel non-conventional low-cost adsorbent

- studies." *Ecotoxicology and environmental safety* 71(1): 274-283.
- Sumathi S, Bhatia S, Lee K, Mohamed A (2010). "Adsorption isotherm models and properties of SO<sub>2</sub> and NO removal by palm shell activated carbon supported with cerium (Ce/PSAC)." *Chemical Engineering Journal* 162(1): 194-200.
- Valderrama C, Cortina J, Farran A, Gamisans X, Lao C. (2007). "Kinetics of sorption of polyaromatic hydrocarbons onto granular activated carbon and Macronet hyper-cross-linked polymers (MN200)." *Journal of colloid and interface science* 310(1): 35-46.
- Valderrama C, Gamisans X, De las Heras F, Cortina J, Farran A. (2007). "Kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons removal using hyper-cross-linked polymeric sorbents Macronet Hypersol MN200." *Reactive and Functional Polymers* 67(12): 1515-1529.
- Yang X, Al-Duri B. (2005). "Kinetic modeling of liquid-PAHs adsorption of reactive dyes on activated carbon." *Journal of Colloid and Interface Science* 287(1): 25-34.
- Yang Y, Hofmann T, Pies C, Grathwohl P. (2008). "Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to carbonaceous materials in a river floodplain soil." *Environmental pollution* 156(3): 1357-1363.
- Yuan M, Tong S, Zhao S, Jia C. Q. (2010). "Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from water using petroleum coke-derived porous carbon." *Journal of hazardous materials* 181(1): 1115-1120.
- Zhou H. C, Zhong Z. P, Jin B. S, Huang Y. J, Xiao R. (2005). "Experimental study on the removal of PAHs using in-duct activated carbon injection." *Chemosphere* 59(6): 861-869.
- on activated carbons: kinetic and isotherm curve modeling. *IJOH* 6(1):43-9.
- Moreno-Castilla C. (2004). "Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials." *Carbon* 42(1): 83-94.
- O'Melia C.R. (1972). *Coagulation and flocculation. Physicochemical processes for water quality control* (WJ Weber Jr., editor). Wiley-Interscience, New York.
- Özkaya B. (2006). "Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models." *Journal of hazardous materials* 129(1): 158-163.
- Pérez-Gregorio M, García-Falcón M, Martínez-Carballo E, Simal-Gándara J. (2010). "Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from organic solvents by ashes wastes." *Journal of hazardous materials* 178(1): 273-281.
- Piatt J. J, Backhus D. A, Capel P. D, Eisenreich S. J. (1996). "Temperature-dependent sorption of naphthalene, phenanthrene, and pyrene to low organic carbon aquifer sediments." *Environmental science & technology* 30(3): 751-760.
- Rey-Salgueiro L, Pontevedra-Pombal X, Álvarez-Casas M, Martínez-Carballo E, García-Falcón M. S, Simal-Gándara J. (2009). "Comparative performance of extraction strategies for polycyclic aromatic hydrocarbons in peats." *J.Chromatography A* 1216(27): 5235-5241.
- Rezaei F, Kakooei H, Ahmadkhaniha R, Azam K, Omidi L, Shahtaheri SJ. (2015). "Personal exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in newsagents in Tehran, Iran." *Iran J Public Health* 44(5):665-72.
- Srihari V, Das A. (2008). "Comparative studies on adsorptive removal of phenol by three agro-based carbons: Equilibrium and isotherm

## Comparison of adsorption isotherms and kinetics of naphthalene and phenanthrene at activated carbon beds in the organic n-hexane solution

F. Golbabaei<sup>1</sup>, R. Moradi Rad<sup>2\*</sup>, L. Omid<sup>3</sup>, S. Farhang Dehghan<sup>3</sup>, S. Roshani<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Professor, Department of Occupational Health, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>2</sup> MSc, Department of Occupational Health, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>3</sup> MSc, Department of Occupational Health, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>4</sup> BSc, Department of Occupational Health, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

### Abstract

**Introduction:** Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are one of the most significant current environmental issues. Phenanthrene and naphthalene adsorption at activated carbon beds prevent the release of these compounds into the environment. The objective of this research was to compare the amounts of phenanthrene and naphthalene adsorption at activated carbon beds in the n-hexane solution.

**Material and Method:** This discontinuous experimental study was conducted in the laboratory scale batch and in the n-hexane solution containing phenanthrene and naphthalene. PH values were adjusted by adding hydrochloric acid and 1 N NaOH. The initial and residual phenanthrene and naphthalene concentrations were spectrophotometrically measured at 270 and 266 nm, respectively.

**Result:** Findings showed that the maximum adsorption of naphthalene was obtained at pH=5 and contact time of 8 hours (7.4 mg/gr). The maximum adsorption was reached at pH=7 and contact time of 11 hours for phenanthrene (8.34 mg/gr). Improvement in the adsorption capacity was happened by the increases in contact time and initial phenanthrene and naphthalene concentrations. The adsorption kinetics of these two compounds followed pseudo-second-order and Freundlich isotherm model.

**Conclusion:** Freundlich isotherm model showed a strong association with PAHs adsorption process. A weak correlation was observed between Langmuir theory and the results of the adsorption at activated carbon beds in the organic n-hexane solution.

**Keywords:** Activated Carbon, Isotherm Models, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

\* Corresponding Author Email: [r.moradi50@yahoo.com](mailto:r.moradi50@yahoo.com)