

## *Optimization of Bisphenol A Removal from Aqueous Solutions by Activated Carbon Produced from Almond Shell Using Response Surface Methodology*

Seyed Davoud Ashrafi<sup>1</sup>,  
Dariush Naghipour<sup>1</sup>,  
Sonia Heydari<sup>2</sup>,  
Laleh R. Kalankesh<sup>3</sup>,  
Mohammad Ali Zazouli<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Guilan University of Medical Sciences, Rasht, Iran

<sup>2</sup> MSc Student in Environmental Health, School of Health, Guilan University of Medical Sciences, Rasht, Iran

<sup>3</sup> PhD Student in Environmental Health Engineering, Health Sciences Research Center, Student Research Committee, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

<sup>4</sup> Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

(Received June 9, 2018 ; Accepted December 12, 2018)

### **Abstract**

**Background and purpose:** Bisphenol A (BPA) is a toxic environmental pollutant that is released from different industries. The aim of this study was to investigate bisphenol A adsorption by activated carbon production from almond shell applying response surface methodology (RSM).

**Materials and methods:** In this descriptive-analytic study, activated carbon production from almond shell was used as adsorbent which was prepared using standard methods. The variables were pH, initial concentration of BPA, and adsorbent dose. RSM was applied to optimize pH, initial concentration of BPA and adsorbent dose.

**Results:** The adsorption efficiency increased (by 84%) in high dose adsorbent (1.5 g), BPA concentration  $\leq 60$ mg/l, and pH 3. ANOVA test showed that the surface response model had a significant linear relationship in the case of activated carbon.

**Conclusion:** Activated carbon produced from almond shell, as a low cost adsorbent, could significantly adsorb bisphenol A in aquatic environments.

**Keywords:** Bisphenol A, adsorption, activated carbon, almond shell, response surface methodology

J Mazandaran Univ Med Sci 2019; 28(168): 150-159 (Persian).

\* Corresponding Author: Mohammad Ali Zazouli- Faculty of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran (E-mail: zazoli49@yahoo.com)

## بهینه سازی حذف بیس فنل A از محلول‌های آبی با استفاده از کربن فعال تولید شده از پوست بادام درختی به روش سطح پاسخ

سید داود اشرفی<sup>۱</sup>  
 داریوش نقی پور<sup>۱</sup>  
 سونیا حیدری<sup>۲</sup>  
 لاله کلانکش<sup>۳</sup>  
 محمد علی ززولی<sup>۴</sup>

### چکیده

**سابقه و هدف:** بیس فنل A ماده ای سمی و با مخاطرات زیست محیطی فراوان است که در برخی فاضلاب‌های صنعتی یافت می‌شود. هدف از این مطالعه استفاده از کربن بادام درختی در حذف بیس فنل A از فاضلاب صنعتی و تعیین شرایط بهینه با روش سطح پاسخ است.

**مواد و روش‌ها:** در این مطالعه توصیفی-تحلیلی، آماده سازی جاذب با استفاده از پوست بادام درختی طبق روش‌های استاندارد به دست آمد. متغیرهای مورد مطالعه، pH، زمان ماند، غلظت بیس فنل A و دوز جاذب می‌باشد. برای تعیین شرایط بهینه‌ی جاذب از روش آماری سطح پاسخ استفاده شد.

**یافته‌ها:** یافته‌ها نشان داد که راندمان حذف آلاینده در میزان دوز بالا (۱/۵ گرم)، pH پایین (۳) و همچنین غلظت‌های اولیه پایین بیس فنل A (۶۰ میلی‌گرم در لیتر) افزایش می‌یابد. هم‌چنین آزمون آنالیز واریانس داده‌های آزمایش نشان داد که مدل سطح پاسخ به لحاظ آماری برای کربن فعال با شرایط خطی برهم کنش رابطه معنی‌داری دارد.

**استنتاج:** بر اساس نتایج به دست آمده با استفاده از پوست بادام درختی به عنوان یک جاذب ارزان و در دسترس می‌توان با ایجاد شرایط بهینه، تا ۸۴ درصد بیس فنل A را از محیط‌های آبی حذف کرد.

**واژه‌های کلیدی:** بیس فنل A، جذب، کربن فعال، بادام درختی، روش سطح پاسخ

### مقدمه

صنایع مذکور می‌توان به بیس فنل A یا ۲-۲ بیس پروپان (۴ هیدروکسی فنیل) اشاره نمود (۲).

بیس فنل A با فرمول شیمیایی  $C_{15}H_{16}O_2$  و وزن مولکول ۲۲۸/۲۹ گرم بر مول و متشکل از هیدروکربن آروماتیک و از مشتقات دی فنیل متان بوده و به عنوان یک آلاینده سمی و زیست محیطی خطرناک حتی در دوزهای پایین شناخته شده است (۳). این ماده در

طیف وسیعی از فاضلاب‌های صنعتی در حال حاضر به محیط زیست وارد می‌شوند. در این میان برخی فاضلاب‌ها به دلیل حضور آلاینده‌های خاص بیش‌تر مورد توجه زیست محیطی می‌باشند. فاضلاب صنایع به دلیل وجود مواد شیمیایی از اهمیت بیش‌تری برخوردار هستند (۱). از مهم‌ترین این صنایع، صنایع نفت، پتروشیمی و پلاستیک است. یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های مربوط به

E-mail: zazoli49@yahoo.com

**مؤلف مسئول:** محمد علی ززولی - ساری: کیلومتر ۱۷ جاده فرح آباد، مجتمع دانشگاهی پیامبر اعظم، دانشکده بهداشت

۱. استادیار، مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گیلان، رشت، ایران

۲. دانشجوی کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گیلان، رشت، ایران

۳. دانشجوی دکتری مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

۴. استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۳/۱۹ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۷/۳/۱۹ تاریخ تصویب: ۱۳۹۷/۹/۲۱

غلظت‌های بالا حلالیت کمی دارد. بیس فنل A ماده‌ای بی‌رنگ، رطوبت‌پذیر و کریستالی است که در اثر اکسیداسیون در هوا به رنگ صورتی در می‌آید. این ماده‌ی خطرناک علاوه بر عوارض زیست محیطی دارای اثرات بهداشتی از جمله عامل ایجاد سرطان پستان، سرطان پروستات، کاهش باروری و اختلال هورمونی شناخته شده است (۴). از این رو به دلیل اثرات زیست محیطی و هم‌چنین بهداشتی و سلامتی این ماده در زمره‌ی طبقه بندی آلاینده دارای اولویت و خطرناک در آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان IARC (International Agency for Research on Cancer) در فهرست سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا معرفی شده است و حدود سخت‌گیرانه‌ای برای تخلیه BPA (Bisphenol A) به محیط زیست در نظر گرفته شده است. به طور کلی، غلظت BPA در آب‌های سطحی از ۰/۱ تا ۰/۰۵ گرم در لیتر متفاوت است. ولی در برخی رودخانه‌ها به علت ورود فاضلاب‌های صنعتی، غلظت بیس فنل A تا حد ۰/۴ گرم در لیتر به بالا می‌باشد. با توجه به آمار به دست آمده بیش از یک میلیون تن از بیس فنل A سالانه در جهان تولید می‌شود که حدود نیم تن در اروپا تولید می‌شود (۷-۵). با توجه به توضیحات ذکر شده استفاده از تکنولوژی‌های دوستدار محیط زیست از طرف آژانس‌های بین‌المللی برای حذف این ماده‌ی خطرناک بیش‌تر مورد استقبال قرار گرفته است. در میان روش‌های تصفیه، کارایی روش‌های بیولوژیکی به علت سمیت برای باکتری‌های هوازی و بی‌هوازی، برای غلظت‌های بالای بیس فنل A رضایت‌بخش نیست. روش‌های اولترافیلتراسیون و اسمز معکوس نیز به دلیل هزینه بهره‌برداری بسیار زیاد، اقتصادی نمی‌باشند (۱۰-۸). رسوب‌دهی شیمیایی نیز از روش‌های متداول تصفیه است که به علت تولید لجن زیاد و کارایی تقریباً کم، کم‌تر مورد توجه قرار می‌گیرد (۱۱، ۱۲). یکی از فرایندهای موثر تصفیه برای حذف ترکیبات فنلی، جذب می‌باشد. از بین این روش‌ها، جذب فیزیکی بهترین روش تعیین

شده است. جذب فیزیکی یک روش کم هزینه و موثر برای حذف مواد فنلی می‌باشد و انعطاف‌پذیری و سهولت طراحی، بهره‌برداری آسان و حساس نبودن به آلاینده‌های سمی از مزایای این روش می‌باشد (۱۳). هم‌چنین جاذب‌های آلی به عنوان سوخت برای تولید انرژی می‌توانند استفاده شوند. یکی از جاذب‌های کم هزینه‌ی موثر، آسان و غیرحساس به آلاینده‌ها، کربن فعال می‌باشد. کربن فعال به دلیل قابلیت جذب بالای آن، زیاد استفاده شده است ولی به خاطر قیمت بالای کربن فعال و مشکلات احیای مجدد آن، کاربردش در کشورهای در حال توسعه و کم درآمد محدود است. لذا این امر باعث شده که بسیاری از محققین به دنبال کربن فعال حاصل از جاذب‌های اقتصادی، عملی و مؤثر باشند (۱۳). خاک اره، خاکستر، چوب، کاه، سبوس برنج، پوست نارگیل، خاک رس و ... تعدادی از جاذب‌های جدید و ارزان هستند (۱۴). در این میان تاکنون مطالعات کمی در خصوص استفاده از کربن به دست آمده از پوست بادام درختی صورت گرفته است در حالی که پوست بادام به دلیل دارا بودن فیبر فراوان، پروتئین، سیلیس و گروه‌های تابعی خاص، فرایند جذب را به صورت مطلوبی امکان‌پذیر می‌کند. بنابراین با توجه به فراوانی این ماده در کشورمان هدف از انجام این مطالعه تعیین کارایی پوست بادام درختی به عنوان جاذب از محلول‌های آبی و تعیین اثر عوامل غلظت اولیه بیس فنل A و تعیین شرایط بهینه حذف با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM (Response Surface Methodology) در نظر گرفته شده است.

## مواد و روش‌ها

مطالعه حاضر یک مطالعه تجربی است که در سیستم ناپیوسته و در مقیاس آزمایشگاهی انجام شده است. در این مطالعه، از کربن حاصل از پوست بادام درختی به عنوان جاذب در حذف بیس فنل A استفاده شد. تمام مواد اولیه‌ی مورد استفاده این مطالعه مانند اسید کلریدریک، هیدروکسید سدیم و بیس فنل A از شرکت مرک تهیه

شد. هم‌چنین کلیه آزمایشات براساس کتاب استاندارد برای آزمایش‌های آب و فاضلاب صورت گرفته است (۱۵).

#### آماده سازی محلول آبی

در این مطالعه محلول استوک ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر با انحلال ۱ گرم از ماده در یک لیتر آب دو بار تقطیر بیس فنل A تهیه شد. سپس محلول‌های نمونه به حجم ۱۰۰ میلی لیتر و دارای غلظت‌های مشخص بیس فنل از طریق رقیق کردن محلول استوک در ارلن‌های ۲۰۰ میلی لیتری آماده شد. جهت تنظیم pH از محلول اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم استفاده شد.

#### آماده سازی جاذب

برای تهیه کربن از پوست بادام درختی در ابتدا پوست‌های بادام تا حد امکان خرد شده و در کوره به مدت یک ساعت تحت دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به کربن تبدیل شده است. این روش تهیه کربن در سایر مطالعات نیز به طور تقریباً مشابه مورد استفاده قرار گرفته است (۱۹-۱۶). کربن حاصل، پس از خرد کردن با هاون چینی به کمک الک‌های مش استاندارد ۲۰ و ۱۰۰، الک شد تا قطر دانه‌های کربن باقی مانده بین دو الک در محدوده ۰/۱۵-۰/۸۵ میلی متر باشد.

#### آزمایشات ناپیوسته

آزمایشات بهینه‌سازی حذف بیس فنل A با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM) در دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی مازندران انجام شد. سه متغیر مستقل، غلظت بیس فنل A، دوز جاذب و pH در سه سطح (+۱، ۰، -۱) مورد آزمایش قرار گرفت که در جدول شماره ۱ متغیرها و سطوح مربوطه آورده شده است. لازم به توضیح است که فاکتور زمان در تمامی مراحل آزمایش به صورت ۱۲۰ دقیقه در نظر گرفته شده است. با توجه به نتایج مطالعات مقدماتی انجام شده، طراحی آزمایشات بصورت جدول ۱ و با در نظر گرفتن کدهای +۱ (بالا)، ۰ (مرکزی) و -۱ (پایین) انجام

گرفت. روش سطح پاسخ برای مدل سازی و تحلیل مشکلات مرتبط با یک پاسخ، که تحت تاثیر چندین متغیر است، با هدف بهینه‌سازی پاسخ مطلوب در نظر گرفته شد (۲۰-۱۹). در این مطالعه، طراحی آزمایشات بر اساس طرح مرکب مرکزی (Central Composite Design: CCD) انجام شد. در این مطالعه، برای ارزیابی داده‌های آزمایش، مدل مرتبه دوم مطابق معادله ۱ مورد استفاده قرار گرفت (۲۰).

در نهایت از نرم افزار مینی تب (Minitab) برای طراحی و ارزیابی این سه متغیر وابسته در این سه سطح استفاده شده و جواب نهایی با استفاده از معادله ۱ محاسبه شد. بنابراین با توجه به جدول شماره ۲ تعداد نمونه‌ها بر آورد شدند (۲۰).

$$\text{معادله ۱: } Y = \beta_0 + \sum \beta_j \cdot X_j + \sum \beta_{jj} \cdot X_j^2 + \sum \beta_{jk} \cdot X_j \cdot X_k$$

که در آن: Y: راندمان،  $\beta_0$ : نقطه تقاطع،  $\beta_j$ : ضریب خطی،  $\beta_{jj}$ : مجذور ضریب،  $\beta_{jk}$ : ضریب برهم کنش،  $X_i, X_j, X_k, X_l$ : سطح متغیرهای مستقل

جدول شماره ۱: دامنه متغیرهای انتخابی براساس روش طرح مرکب مرکزی

متغیرهای مستقل	-۱	۰	+۱
pH	۳	۷	۱۱
غلظت بیس فنل (mg/L)	۴۰	۶۰	۸۰
مقدار جاذب (گرم)	۰/۵	۱	۱/۵

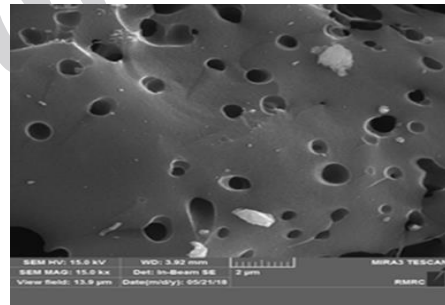
جدول شماره ۲: برآورد تعداد نمونه‌ها با روش سطح پاسخ و راندمان حذف بیس فنل A در شرایط مختلف آزمایشی

راندمان	دوز جاذب	غلظت	PH	شماره آزمایش
۴۸/۵	-۱	۰	+۱	۱
۵۶	-۱	۰	-۱	۲
۶۷/۵	+۱	+۱	۰	۳
۵۸/۵	-۱	-۱	۰	۴
۵۱/۵	-۱	+۱	۰	۵
۸۰	۰	-۱	-۱	۶
۷۲	۰	۰	۰	۷
۶۵/۵	۰	-۱	+۱	۸
۵۵/۵	۰	+۱	+۱	۹
۷۳/۵	۰	+۱	-۱	۱۰
۷۲	۰	۰	۰	۱۱
۷۲	+۱	-۱	۰	۱۲
۷۲	۰	۰	۰	۱۳
۵۴	+۱	۰	+۱	۱۴
۸۴	+۱	۰	-۱	۱۵
۷۱	۰	۰	۰	۱۶
۷۲	۰	۰	۰	۱۷

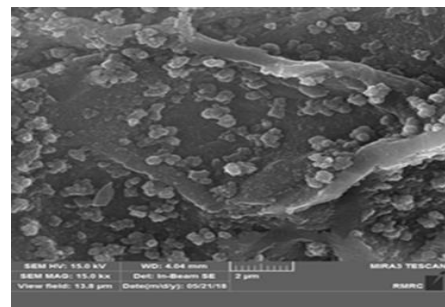
## یافته ها

### مشخصات ساختاری جاذب

برای تعیین مشخصات ساختاری سطح کربن فعال به دست آمده از پوست بادام درختی از میکروسکوپ الکترونی (SEM) Scanning Electron Microscope استفاده شد. تصویر شماره ۱ نتایج این آنالیز را نشان می دهد. تصویر شماره ۱- الف سطح کربن فعال تهیه شده از بادام درختی قبل از عمل جذب را نشان می دهد که دارای سطحی نامنظم و بی قاعده می باشد که ممکن است جایگاهی برای جذب آلاینده مورد نظر باشد. و تصویر شماره ۱ ب سطح جاذب بعد از جذب آلاینده بیس فنل A می باشد. همان گونه که از سطح شکل برمی آید به صورت کیک مانند، متراکم و سفت می باشد که نشان دهنده جذب آلاینده روی آن می باشد.



الف



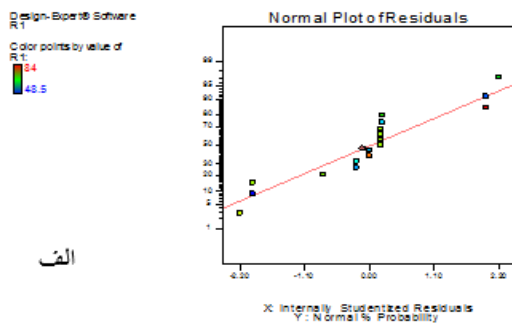
ب

تصویر شماره ۱: تصویر میکروسکوپ الکترونی از کربن سنتز شده از پوست بادام درختی قبل از جذب (الف)، و بعد از بیس فنل A (ب)

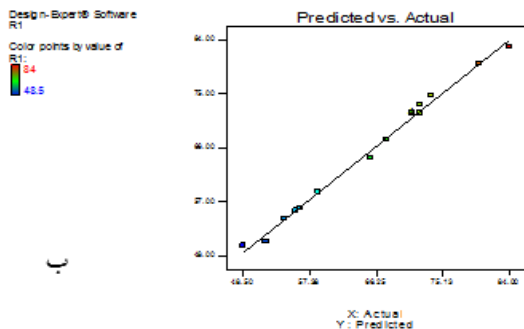
### تایید مدل سطح پاسخ

با توجه به پراکنش های قابل مشاهده در نمودار شماره ۱ در صورتی که باقیمانده های توزیع نرمال

با میانگین صفر و واریانس ثابت بوده و هم چنین باقیمانده ها مستقل باشند، تحلیل آزمایش ها و استفاده از مدل ها صورت می گیرد. یک نمودار احتمال نرمال، توزیع نرمال باقیمانده ها را نشان می دهد. به طوری که نقاط، روی یک خط مستقیم قرار می گیرند. اما حتی در داده های نرمال نیز اندکی پراکنندگی وجود دارد. نمودار شماره ۱، نمودارهای احتمال نرمال بودن باقیمانده ها را نشان می دهد. همان طور که در این دو نمودار مشاهده می شود، باقیمانده ها نسبت به توزیع، اندکی انحراف دارند. با این حال می توان فرض نمود که این دو نمودار دارای توزیع نرمال هستند.



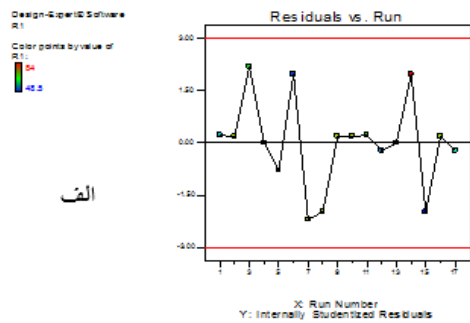
الف



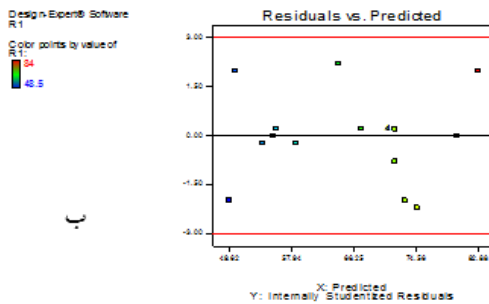
ب

نمودار شماره ۱: پراکنش باقیمانده ها در مقابل مقادیر برازش داده شده در حذف بیس فنل A

نمودار شماره ۲ پراکنش باقیمانده ها نسبت به ترتیب انجام آزمایشات و جمع آوری داده ها است و برای بررسی استقلال بین باقیمانده ها به کار می رود. در صورت عدم مشاهده هر گونه روندی از قبیل سینوسی بودن در این نمودار، فرض استقلال داده های



الف



ب

نمودار شماره ۲: ترسیم توزیعی داده های آزمایش در مقابل مقادیر پیش بینی شده توسط مدل

جدول شماره ۱: راندمان سطوح متفاوت انتخاب شده از متغیرها و راندمان مشاهده شده و پیش بینی شده

Actual value راندمان آزمایش انجام شده	Predicted Value راندمان پیش بینی شده مدل	Residual اختلاف بین آزمایش انجام شده و مدل
۴۸/۵	۴۹/۶۳	-۱/۱۳
۵۶	۵۵/۸۸	۰/۱۲
۶۷/۵	۶۷/۳۸	۰/۱۳
۵۸/۵	۵۸/۶۳	-۰/۱۳
۵۱/۵	۵۰/۳۸	۱/۱۳
۸۰	۸۰	۰/۰۰
۷۲	۷۲/۱۳	-۱/۱۳
۶۵/۵	۶۴/۲۵	۱/۲۵
۵۵/۵	۵۵/۵	۰/۰۰
۷۳/۵	۷۴/۶۵	-۱/۲۵
۷۲	۷۲	۰/۰۰
۷۲	۷۲	۰/۰۰
۷۲	۷۲	۰/۰۰
۵۴	۵۴/۱۳	-۰/۱۳
۸۴	۸۲/۸۸	۱/۱۳
۷۲	۷۲	۰/۰۰
۷۲	۷۲	۰/۰۰
۴۸/۵	۴۹/۶۳	-۱/۱۳
۵۶	۵۵/۸۸	۰/۱۲
۶۷/۵	۶۷/۳۸	۰/۱۳
۵۸/۵	۵۸/۶۳	-۰/۱۳
۵۱/۵	۵۰/۳۸	۱/۱۳
۸۰	۸۰	۰/۰۰
۷۲	۷۲/۱۳	-۱/۱۳
۶۵/۵	۶۴/۲۵	۱/۲۵
۵۵/۵	۵۵/۵	۰/۰۰
۷۳/۵	۷۴/۶۵	-۱/۲۵
۷۲	۷۲	۰/۰۰
۷۲	۷۲	۰/۰۰
۷۲	۷۲	۰/۰۰
۵۴	۵۴/۱۳	-۰/۱۳
۸۴	۸۲/۸۸	۱/۱۳
۷۲	۷۲	۰/۰۰
۷۲	۷۲	۰/۰۰

به دست آمده پذیرفته می شود. در این دو نمودار شماره ۲ هیچ گونه روندی که بتوان فرض استقلال داده ها را رد کرد، مشاهده نمی شود. بنابراین با توجه به تحلیل نمودارهای الف و ب ارایه شده در نمودارهای شماره ۱ و ۲ مدل انتخاب شده برای تحلیل داده ها مناسب است. بنابراین مدل مرتبه دوم که برای بررسی ارتباط بین داده های به دست آمده و متغیرهای مستقل انتخاب شده است معتبر می باشد. با توجه به داده های موجود در جدول شماره ۱ نقش کلیه عوامل مدل مرتبه دوم در حذف بیس فنل A معنی دار است. هم چنین مقادیر  $P > 0.05$  مربوط به ضعف برازش است و موید معنی دار نبودن آزمون ضعف برازش بوده و بر وجود همبستگی بین متغیرهای مستقل و پاسخ های فرایند دلالت دارد. شاخص های اصلی معنی دار بودن و کفایت مدل شامل مقدار F، نسبت تغییرات فیشر مقدار احتمال P و AP (Adequate precision) هستند (۲۱). با قرار دادن عوامل موثر در حذف بیس فنل A در رابطه کلی مدل مرتبه دوم، معادله ۲ برای حذف بیس فنل A به دست آمد. با توجه به این که کلیه واژه های معادلات به لحاظ آماری ( $p < 0.05$ ) معنی دار بودند.

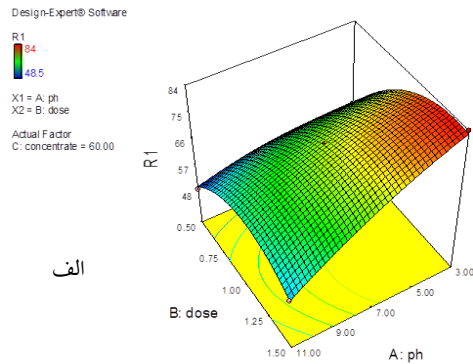
#### بهینه سازی حذف بیس فنل با روش RSM

در رابطه با حذف بیس فنل A، RSM پیش بینی کرد که جهت دست یابی به ماکزیمم راندمان ۱۰ درصد مقادیر بهینه برای pH، غلظت اولیه، و مقدار کربن بادام درختی به ترتیب ۳، ۸۰ میلی گرم در لیتر و ۱/۵ گرم می باشند. هم چنین یک معادله چند فرمولی درجه دوم برای پیش بینی راندمان به عنوان یک عملکردی از متغیرهای گوناگون به کار گرفته شد. نتایج مربوط به پیش بینی راندمان در جدول شماره ۱ آورده شده است.

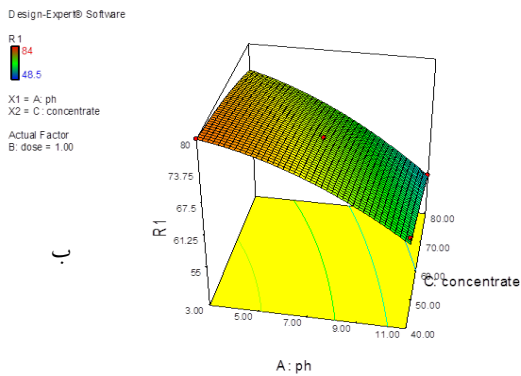
معادله ۲:

$$R1 = +72.00 - 8.75 \times A - 3.50 \times B + 7.88 \times C - 0.88 \times A \times B - 5.63 \times A \times C + 0.63 \times B \times C - 2.56 \times A^2 - 0.81 \times B^2 - 8.81 \times C^2$$

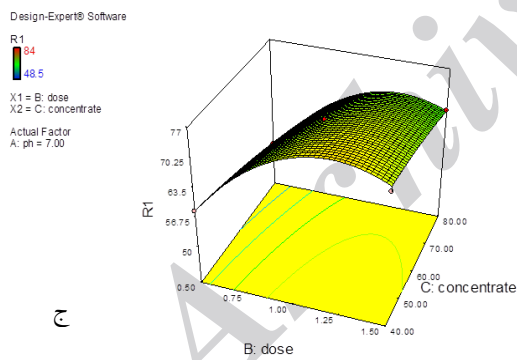
جاذب ۱/۵ و غلظت اولیه بیس فنل ۸۰ میلی گرم در لیتر بوده است.



الف



ب



ج

نمودار شماره ۳: نمودار اثرات همزمان pH و دوز جاذب (الف)، pH و غلظت اولیه آلاینده (ب) و دوز جاذب و غلظت اولیه آلاینده (ج)

### بحث

نتایج حاصله نشان دهنده آن بود که pH نقش بسیار زیادی را در جذب بیس فنل از محلول‌های آبی ایفا می‌کند و همان‌طور که از نتایج آزمایش برمی آید در pH اسیدی میزان حذف، بالا می‌باشد و با افزایش pH میزان حذف، کاهش می‌یابد این نتایج با نتیجه مطالعات

در نهایت RSM که از طراحی یک آزمایش به دست آمد با استفاده از نتایج آزمون آنالیز واریانس (ANOVA) ارزیابی شد. نتایج آنالیزهای آماری شامل ارزیابی عدد رگرسیون، t-test و p-values برای راندمان در جدول شماره ۲ آورده شده اند.

جدول شماره ۲: جدول آنالیز واریانس F Value و p-value برای حذف بیس فنل A با کربن درخت بادام

منبع	مجموع مربعات	df	میانگین مجذور (مربع)	F Value	p-value Prob > F
مدل	۱۷۱۲/۳۱	۹	۱۹۰/۲۶	۱۶۱/۴۳	< ۰/۰۰۰۱
A-pH	۶۱۲/۵۰	۱	۶۱۲/۵۰	۵۱۹/۷۰	< ۰/۰۰۰۱
غلظت-B	۹۸/۰۰	۱	۹۸/۰۰	۸۳/۱۵	< ۰/۰۰۰۱
دوزجاذب-C	۴۹۶/۱۳	۱	۴۹۶/۱۳	۴۲۰/۹۵	< ۰/۰۰۰۱
AB	۳۰/۶	۱	۳۰/۶	۲/۶۰	۰/۱۵۱۰
AC	۱۲۶/۵۶	۱	۱۲۶/۵۶	۱۰۷/۳۹	< ۰/۰۰۰۱
BC	۱/۵۶	۱	۱/۵۶	۱/۳۳۱.33	۰/۲۸۷۴
A <sup>2</sup>	۲۷/۶۵	۱	۲۷/۶۵	۲۳/۴۶	۰/۰۰۱۹
B <sup>2</sup>	۲/۷۸	۱	۲/۷۸	۲/۳۶	۰/۱۶۸۵
C <sup>2</sup>	۳۲۶/۹۹	۱	۳۲۶/۹۹	۲۷۷/۴۵	< ۰/۰۰۰۱
باقیمانده	۸/۲۵	۷	۱/۱۸		
عدم برازش	۸/۲۵	۳	۲/۷۵		
خطای خالص	۰/۰۰۰	۴	۰/۰۰۰		
کل	۱۷۲۰/۵۶	۱۶			

برای مشاهده بهتر اثر متغیرهای مستقل بر متغیرهای وابسته پاسخ‌ها نمودارهای سه بعدی سطح پاسخ برای هر گروه از شاخص‌های مورد مطالعه رسم شد.

در نمودار شماره ۳، الف، ب و ج به ترتیب اثر متقابل دوز جاذب، pH و راندمان و اثر pH، غلظت اولیه بیس فنل A، راندمان و هم چنین اثر دوز جاذب، غلظت اولیه بیس فنل A، راندمان به صورت سه بعدی نشان داده شده است. همان‌گونه که از نمودار شماره ۳-الف پیداست با افزایش pH و دوز جاذب راندمان کاهش پیدا می‌کند. به عبارت دیگر بالاترین راندمان حذف ۸۴ درصد در pH ۳ و دوز جاذب ۱/۵ گرم مشاهده شد. هم‌چنین در نمودار ۳-ب بالاترین راندمان حذف در pH ۳ و غلظت اولیه بیس فنل A ۸۰ میلی گرم، ۸۰ درصد بود. نتایج حاصل از نمودار شماره ۳-ج نشان می‌دهد بالاترین راندمان حذف ۵۶/۷ درصد در دوز

بیس فنل A روی جاذب جلوگیری می‌شود (۲۵). این نتایج نیز در مطالعه روزیک و همکاران تحت عنوان جذب فنل توسط جاذب پامیس تایید شده است (۲۶). تعیین مقدار بهینه دوز جاذب پارامتر دیگری است که بعلاوه مسایل اقتصادی باید مورد بحث قرار گیرد. با افزایش دوز جاذب میزان جذب افزایش می‌یابد و این پدیده به خاطر افزایش سطح فعال جاذب نسبت به مقدار معین آلاینده می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد هر چند با افزایش دوز جاذب راندمان افزایش می‌یابد ولی میزان فنل جذب شده به ازای هر گرم جاذب کاهش می‌یابد و علت این امر به عدم اشباع شدن نقاط فعال در جذب آلاینده ارتباط دارد. به طوری که با افزایش دوز جاذب، ظرفیت کل نقاط فعال موجود در سطح جاذب بطور کامل مورد استفاده قرار نگرفته و همین امر باعث کاهش میزان جذب در واحد جرم جاذب می‌شود که با مطالعات صورت گرفته خسروی و همکاران تحت عنوان جذب فنل توسط پوست کربنه شده درخت سنجد کاملاً مطابقت داشته، به طوری که با افزایش دوز جاذب، ظرفیت جذب کاهش و راندمان حذف افزایش یافته است (۲۷، ۲۸).

این مطالعه با هدف بررسی تاثیر جاذب ارزان و در دسترس کربن به دست آمده از بادام درختی از محیط‌های آبی با استفاده از آنالیز آماری RSM انجام شده است با بررسی نتایج حاصل آمده از این مطالعه موارد زیر قابل ذکر است:

الف- میزان حذف بیس فنل A به شدت وابسته به pH و غلظت اولیه آلاینده بوده به طوری که در pH و غلظت اولیه پایین، بیشترین درصد جذب مشاهده شد.

ب- با بررسی زمان تماس و دوز جاذب مشاهده شد که در زمان تماس بهینه ۱۲۰ دقیقه و مقدار جاذب بیشتر، مقدار آلاینده حذف شده افزایش می‌یابد.

ج- از مزایای استفاده از طرح مرکب مرکزی و سطح پاسخ می‌توان به دست یابی به بهترین نتایج با حداقل آزمایشات، بررسی اثر متقابل همزمان دو پارامتر بر پاسخ، رسم به صورت سه بعدی گراف ها و مشخص

حاصل از استفاده سایر جاذب‌های طبیعی مطابقت دارد (۲۲، ۲۳). بنابراین pH بهینه برای حذف بیس فنل A، برابر ۳ می‌باشد. هم‌چنین با توجه به این که واکنش‌های متقابل متغیرها معنی‌دار بودند بنابراین انحنای نمودارهای سطح پاسخ سه بعدی کاملاً واضح است. هر یک از دو نمودار سطح پاسخ دارای یک نقطه اوج واضح هستند که نمایانگر اهمیت نقش متغیرهایی مثل زمان تماس و غلظت کلر در فراهم شدن شرایط برای حذف بیس فنل A است. با دور شدن از این نقاط اوج، کاهش راندمان حذف مشاهده می‌شود، به طوری که افزایش و یا کاهش هر یک از متغیرهای مورد آزمایش مطلوب به نظر نمی‌رسد. pH بر روی شارژ الکتریکی سطح جاذب اثر گذاشته و درجه یونیزاسیون اسیدی سطح جاذب دارای بیس فنل A را تغییر می‌دهد. در حالت اسیدی سطح جاذب دارای بار مثبت می‌باشد و در نتیجه در یک کشش قوی با یون‌های با بار منفی بیس فنل قرار می‌گیرد که این امر باعث افزایش میزان جذب می‌شود و نتایج بدست آمده در این زمینه با مطالعات صورت گرفته قبلی کاملاً تطابق داشته است. هم‌چنین در pH بالا یون‌های هیدروکسید با مولکول‌های بیس فنل برای مکان‌های جذب رقابت می‌کنند و نهایتاً راندمان جذب توسط جاذب کاهش می‌یابد. افزایش غلظت اولیه بیس فنل منجر به کاهش راندمان جذب و افزایش غلظت باقیمانده بیس فنل A می‌شود با توجه به اینکه به ازای یک مقدار مشخص از یک جاذب، محل‌های جذب ثابت می‌باشد بنابراین با افزایش غلظت اولیه بیس فنل کارایی حذف کاهش می‌یابد (۲۴). به عبارتی دیگر با افزایش غلظت بیس فنل A از یک حد، به خاطر اشباع شدن مکان‌های جذب جاذب، جذبی صورت نگرفته و میزان بیس فنل باقیمانده در محلول آبی بیش‌تر خواهد بود. هم‌چنین کاهش نسبت باقی مانده بیس فنل A به غلظت اولیه آن را می‌توان به دلیل افزایش نیروی رانش در اثر افزایش غلظت اولیه بیس فنل A مربوط دانست که بین مولکول‌های آن دافعه ایجاد کرده و از جذب



شدن وجود یا عدم وجود ارتباط بین دو متغیر با استفاده از معیار p اشاره نمود.

## سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله لازم می دانند از

حمایت‌های معاونت تحقیقات دانشگاه علوم پزشکی گیلان و مازندران و تمام همکارانی که در اتمام این مطالعه ما را یاری کردند تشکر و قدردانی داشته باشند (شماره طرح ۹۵۱۱۰۲۱۴ و کد اخلاق IR.GUMS.REC.1395.343).

## References

- Zazouli MA, Mahdavi Y, Bazrafshan E, Balarak D. Phytodegradation potential of bisphenolA from aqueous solution by Azolla Filiculoides. J Environ Health Sci Eng 2014; 12(1): 66.
- Zazouli MA, Mahvi AH, Mahdavi Y, Balarak D. Isothermic and kinetic modeling of fluoride removal from water by means of the natural biosorbents sorghum and canola. Fluoride 2015; 48(1): 37-44.
- Jafari A, Abasabad RP, Salehzadeh A. Endocrine disrupting contaminants in water resources and sewage in Hamadan City of Iran. Iranian Journal of Environmental Health, Science and Engineering 2009; 6(2): 89-96 (Persian).
- Bolong N, Ismial AF, Salim MR, Rana D, Tabe Mohammadi. Negatively charged polyethersulfone hollow fiber nanofiltration membrane for the removal of bisphenol A from wastewater. Sep Purif Methods 2010; 73(2): 92-99.
- Srivastava VC, Swamy M, Mall I, Prasad B, Mishra MI. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics. Colloids Physicochemical Eng Aspects 2006; 272(1-2): 89-104.
- Dąbrowski A, Podkościelny P, Hubicki Z, Barczak M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review. Chemosphere 2005; 58(8): 1049-1070.
- Fawell JK, Hunt S. Environmental toxicology: organic pollutants. J Applied Toxicology 1988; 9(4): 285.
- Shokouhi R, Ebrahimzadeh L, Rahmani A, Ebrahimi A, Samarghandi MA. Comparison of the advanced oxidation processes in phenol degradation in laboratory scale. J Water & Waste Water 2010; 8(102): 30-35 (Persian).
- Khosravi R, Moussavi G, Roudbar Mohammadi S. Removal of high concentration of phenol from synthetic solutions by fusarium culmorum granules. IJHE 2012; 4(4): 451-460 (Persian).
- 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. Journal of Hazardous Materials 2009; 172(1): 353-362.
- Azad HS. Industrial wastewater management handbook. New York City: McGraw-Hill; 1976.
- Shetty KV, Ramanjaneyulu R, Srinikethan G. Biological phenol removal using immobilized cells in a pulsed plate bioreactor: Effect of dilution rate and influent phenol concentration. J Hazard Mater 2007; 149(2): 452-459.
- Achak M, Hafidi A, Ouazzani N, Sayadi S, Mandi L. Low cost biosorbent "banana peel" for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater: Kinetic and equilibrium studies. J Hazard Mater 2009; 166(1): 117-125.
- Zhou Y, Lu P, Lu J. Application of natural biosorbent and modified peat for bisphenol a removal from aqueous solutions. Carbohydr

- Polym 2012; 88(2): 502-508.
15. APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington: American Water Works Association; Water Pollution Control Federation; 2005.
  16. Mukherjee. Removal of phenols from water environment by activated carbon, S, Kumar S, Misra AK, Fan M bagasse ash and wood charcoal. Chem Engin J 2007; 129(1-3): 133-142.
  17. Hsieh CT, Teng H. Liquid-phase adsorption of phenol onto activated carbons prepared with different activation levels. J Colloid Interface Sci 2000; 230(1): 171-175.
  18. Kim J, Sohn MH, Kim DS, Sohn SM, Kwon YS. Production of granular activated carbon from waste walnut shell and its adsorption characteristics for Cu<sup>2+</sup> ion. J Hazard Mater 2001; 85(3): 301-315.
  19. Zazouli MA, Veisi F, Veisi A. Modeling bisphenol a removal from aqueous solution by activated carbon and Eggshell. J Mazandaran Univ Med Sci 2013; 22(2): 128-138 (Persian).
  20. Zazouli M A, Yousefi Z, Yazdani Cherati J, Tabarinia H, Tabarinia F, Akbari Adergani B. Evaluation of L-Cysteine Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes On Mercury Removal from Aqueous Solutions. J Mazandaran Univ Med Sci 2014; 24(111): 10-21 (Persian).
  21. Arslan-Alaton I, Tureli G, Olmez-Hanci T. Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: optimization by response surface methodology. J Photochem Photobiol 2009; 202(2-3): 142-153.
  22. Tilaki RA, Balarak D, Ghasemi M. Removal of Acid Orang 7(AO7) Dye from Aqueous Solution by Using of Adsorption on to Rice Stem Waste: Kinetic and Equilibrium Study. Iran J Health Sci 2014; 2(1): 51-61 (Persian).
  23. Padmesh T, Vijayaraghavan K, Sekaran G, Velan M. Batch and column studies on biosorption of acid dyes on fresh water macro alga Azolla filiculoides. J Hazard Mater 2005; 125(1-3): 121-129.
  24. Zazouli MA. Adsorption of bisphenol from industrial wastewater by modified red mud. J Health Dev 2013; 2(1): 1-11. (Persian)
  25. Dong Y, Wu D, Chen X, Lin Y. Adsorption of bisphenol A from water by surfactant-modified zeolite. J Colloid Interface Sci 2010; 348(2): 585-590.
  26. Qadeer R, Rehan AH. A study of the adsorption of phenol by activated carbon from aqueous solutions. Turk J Chem 2002; 26(3): 357-362.
  27. Khosravi R, Fazlzadeh M, Samadi Z, Mostafavi H, Taghizadeh A, Dorri H. Investigation of Phenol Adsorption from Aqueous Solution by Carbonized Service Bark and Modified-Carbonized Service Bark by ZnO. J Health 2013; 4(1): 21-30 (Persian).
  28. Ashrafi S, Kamani H, Soheil Arezomand H, Yousefi N, Mahvi A. Optimization and modeling of process variables for adsorption of Basic Blue 41 on NaOH-modified rice husk using response surface methodology. Desalination and Water Treatment 2016; 57(30): 14051-1409.