

استفاده از پسماند کشاورزی برای جذب بیس فنل A از محلولهای آبی:

مطالعه ایزوترمی و سنتیکی

داود بلارک^{*}، ادريس بذرافشان، فردوس کرد مصطفی پور

گروه مهندسی بهداشت محیط - مرکز تحقیقات ارتقاء سلامت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۳/۳۱ : تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۶/۲۸

چکیده

مقدمه و هدف: بیس فنل A به عنوان یک ترکیب خطرناک سمی و پراهمیت شناخته شده است بنابراین قبل از تخلیه آبهای آلوده به محیط زیست باید تصفیه شود. بنابراین هدف از این مطالعه بررسی جذب بیس فنل A از محلولهای آبی توسط ضایعات کشاورزی کاه برنج می باشد.

مواد و روشها: این تحقیق بصورت آزمایشگاهی و بصورت ناپیوسته انجام گرفت. در این مطالعه تاثیر پارامترهای مختلف مثل زمان تماس، pH، غلظت اولیه بیس فنل A و دوز بیومس بر عملکرد جذب بررسی شد. نمونه ها با سه بار تکرار مورد آزمون قرار گرفتند و مدلهای مختلف ایزوترم و سرعت واکنش جذب از طریق مقایسه ضریب رگرسیون تحلیل شد. در نهایت غلظت باقیمانده بیس فنل A به روش HPLC سنجش گردید.

نتایج: نتایج نشان داد با افزایش زمان تماس و دز جذب میزان جذب بیس فنل A افزایش می یابد. بطوریکه با افزایش زمان تماس از ۱۰ دقیقه تا ۷۵ دقیقه و دوز جذب از ۱ گرم به ۵ گرم در لیتر به ترتیب میزان جذب از ۲۸,۳٪ تا ۹۶,۹٪ و ۳۵,۵٪ به ۹۴,۹٪ افزایش یافت. همچنین با کاهش غلظت اولیه بیس فنل A، میزان حذف افزایش یافت و بهترین pH برای جذب برابر با ۳ بود. داده های جذب نیز بیشتر از ایزوترم لانگمیر و سینتیک درجه دو تعیبت می کنند.

نتیجه گیری: به طور کلی نتایج حاصل از این مطالعه مشخص ساخت که می توان از کاه برنج به عنوان یک جذب مؤثر و با کارایی بالا و ارزان قیمت، جهت تصفیه پساب صنایع استفاده کرد.

واژگان کلیدی: ضایعات کشاورزی، کاه برنج، بیس فنل A، مدل سینتیکی، مدل ایزوترمی، جذب سطحی

مقدمه

بیس فنل A یکی از ترکیبات آلی موجود در فاضلاب های صنعتی است که دارای وزن مولکولی ۲۲۸/۲۹ گرم بر مول، هیدروکربن آروماتیک و از مشتقات دی فنیل متان می باشد. در غلظت های بالا حلالیت کمی دارد و در طبیعت بسیار سمی است^۱. این ماده بی رنگ، رطوبت پذیر و کریستالی است که در اثر اکسیداسیون در هوا به رنگ صورتی در می آید^۲. پس از حل شدن در آب خاصیت بسیار کم اسیدی به آب می دهد^۳. بیس فنل A بطور گسترده در ساخت پلاستیک های پلی کربناته، اپوکسی رزین، در صنایع بسته بندی مواد غذایی، بطری و لوله های آب، رنگ های پودری، لیزهای اتوماتیک، تولید پنجره های نوری، کاغذهای حرارتی، تجهیزات پزشکی و محصولات مختلف صنعتی استفاده می شود^۴. برخی از عوارض در معرض قرارگیری با بیس فنل A، کاهش اسپرم، سرطان پستان، سرطان پروستات، کاهش باروری و اختلال هورمونی می باشد^۵. از آن جا که بیس فنل A همچون ترکیبات فنل ماده ای سمی بوده و در عین حال کاهش و حذف بیولوژیکی آن بسیار مشکل می باشد، لذا در طبقه بندی آلاینده دارای اولویت و خطرناک در آژانس بین المللی تحقیقات سرطان (IARC) و در فهرست سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا معرفی شده است و حدود سخت گیرانه ای برای تخلیه آن به محیط زیست در نظر گرفته شده است^۶. به طور کلی، غلظت BPA در آبهای سطحی از ۰/۰۵ تا ۰/۱ گرم در لیتر متفاوت است، ولی در برخی رودخانه ها به علت ورود فاضلاب های صنعتی تا حد ۰/۴ گرم در لیتر بالا می باشد^۷. بیش از یک میلیون تن از بیس فنل A سالانه در جهان تولید می شود که حدود ۰/۵ میلیون تن آن در اروپا می باشد^۸. بنابراین به منظور حفظ سلامت انسان و محیط زیست، بهره گیری از روشهای ارزان قیمت و اقتصادی در حذف بیس فنل از فاضلابهای صنعتی از اهمیت ویژه ای در کشورهای در حال توسعه برخوردار است. امروزه از روش های مختلفی برای تصفیه آب و فاضلاب حاوی ترکیبات ترکیبات

فنل استفاده می گردد. این روش ها شامل روشهای بیولوژیک، فرایندهای غشایی، فرایندهای اکسیداسیون شیمیایی و بیولوژیکی، روش های الکتروشیمیایی، پرتودهی و جذب سطحی و می باشد^۹. اما غالب این روش ها دارای معایبی نظیر هزینه بالای تصفیه، نیاز به تصفیه اضافی، تشکیل فرآورده های جانبی خطرناک، راندمان پایین و قابلیت کاربرد برای غلظت های محدودی از آلاینده ها می باشد^{۱۰}. یکی از فرایندهای موثر برای حذف ترکیبات فنلی، جذب می باشد که یک روش کم هزینه و موثر بوده و انعطاف پذیری و سهولت طراحی، بهره برداری آسان و حساس نبودن به آلاینده های سمی از مزایای این روش می باشد^{۱۱}. به همین دلیل از کربن فعال بدلیل قابلیت جذب بالای آن، زیاد استفاده شده است ولی بدلیل قیمت بالای کربن فعال و مشکلات احیاء مجدد آن، کاربردش در کشورهای در حال توسعه و کم درآمد محدود است^{۱۲}. لذا این امر باعث شده که بسیاری از محققین بدنبال جاذب های اقتصادی، عملی و موثر باشند. خاکاره، خاکستر، چوب، کاه، سبوس برنج، پوست نارگیل، خاک رس و ... تعدادی از جاذب های جدید و ارزان هستند^{۱۳} و^{۱۴}. استفاده از گیاهان به عنوان جاذب برای جذب آلاینده ها بخاطر داشتن دو اولویت در سالهای اخیر نسبت به جاذب های دیگر در اولویت قرار گرفته است اولاً اینکه آلاینده را از محیط زیست حذف کرده و ثانیاً باعث مصرف پسماندهای گیاهی شده که هر سال محیط زیست هزینه هنگفتی را برای جمع آوری و حمل و نقل آنها پرداخت می شود. به همین جهت در سالهای اخیر استفاده از بیومس عدسک آبی، آزولا، کاه برنج و گندم، گیاه کانولا، گیاه تلخه و .. برای حذف آلاینده ها مثل فلزات سنگین، رنگ، ترکیبات فنلی رو به افزایش بوده است که نتایج بسیار خوبی بدست آمده است^{۱۵} و^{۱۶}. برنج که در بیش از ۷۵ کشور در جهان مورد کشت قرار می گیرد به عنوان غذای اصلی برای نیمی از جمعیت جهان به شمار می رود. در سراسر جهان سالانه ۸۰ میلیون تن پوسته برنج تولید می شود که ۹۷٪ مقدار تولید شده برنج متعلق به

آماده‌سازی محلول آبی

در این مطالعه محلول استوک ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر بیس فنل A با انحلال ۱ گرم از ماده در یک لیتر آب دو بار تقطیر تهیه شد. سپس محلول‌های نمونه به حجم ۱۰۰ میلی لیتر و دارای غلظت‌های مشخص بیس فنل از طریق رقیق کردن محلول استوک در ارلن های ۲۰۰ میلی لیتری آماده گردید. جهت تنظیم pH محلول اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم ۰/۱ نرمال استفاده شد.

آماده سازی جاذب

ابتدا کاه برنج از مزارع برنج در شمال کشور جمع آوری و به آزمایشگاه دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی ساری منتقل و به منظور جداسازی مواد زائد چسبیده به آن، مورد شستشو با آب قرار گرفت. سپس زیر نور آفتاب قرار گرفت تا رطوبت آن به طور کامل از بین برود. جاذب خشک شده آسیاب و برای دانه بندی از الک‌های استاندارد با مش ۱۰ تا ۱۸ استفاده شد. در مرحله با استفاده از هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار برای مدت ۶ ساعت بیومس خشک شده اصلاح شد. برای از بین بردن اسید با آب مقطر دو بار تقطیر، سه بار شسته شد و پس از این مرحله، در فور در ۱۰۳ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت خشک گردید. سرانجام جاذب آماده شده تا زمان استفاده در دیسکاتور نگهداری شد.^{۲۸}

مشخصات جاذب

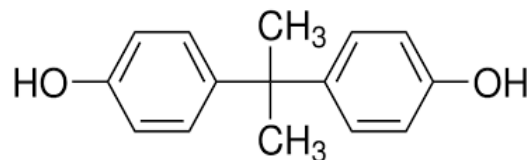
سطح ویژه و حجم تخلخل‌های بسته جاذب با کمک آزمایش BET با دستگاه Gemini 2375 شرکت Micromeritics آمریکا و چگالی ذرات با دستگاه پیکنومتر AccuPyc 1330 همان شرکت و در پژوهشگاه مواد و انرژی کرج تعیین شده است. خصوصیات ظاهری بیومس با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (SEM) مدل Philips انجام شد

کشورهای در حال توسعه می‌باشد^{۲۳} و^{۲۴}. تاکنون مطالعات بسیار کمی در رابطه با این گیاه برای حذف آلاینده در کشورمان صورت گرفته اما به دلیل دارا بودن فیبر فراوان، پروتئین، سلولز و گروه‌های تابعی خاص، فرایند جذب را به صورت مطلوبی امکان‌پذیر می‌کند^{۲۵} و^{۲۶}. بنابراین با توجه به فراوانی ضایعات کشاورزی، هدف از انجام این تحقیق تعیین کارایی ضایعات کشاورزی ناشی از کاه برنج به عنوان جاذب در حذف بیس فنل A از محلول‌های آبی و تعیین اثر عوامل موثر بر فرآیند شامل بررسی زمان تماس، pH، غلظت اولیه غلظت بیس فنل A و دز جاذب بر روی کارایی حذف بیس فنل A و تعیین بهترین مدل ایزوترمی و سنتیکی جذب سطحی می‌باشد.

مواد و روش‌ها

تحقیق حاضر یک مطالعه تجربی بود که در سیستم ناپیوسته و در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. در این مطالعه، از ضایعات کشاورزی کاه برنج به عنوان جاذب در حذف بیس فنل A استفاده گردید. در این مطالعه تمام مواد مورد استفاده مانند بیس فنل A، اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم از شرکت مرک تهیه شد.

بیس فنل A با فرمول شیمیایی $C_{15}H_{16}O_2$ از مشتقات دی فنیل متان با درجه خلوص ۹۹ درصد و وزن مولکولی ۲۲۸/۲۹ گرم در مول می‌باشد. ساختار بیس فنل A مورد استفاده در شکل ۱ آمده است.^{۲۷}



شکل ۱: ساختار بیس فنل A

روش انجام آزمایشات

آزمایشات بصورت ناپیوسته و با تغییر ۴ فاکتور زمان تماس (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵، ۹۰، ۱۲۰ دقیقه) pH (۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱)، غلظت اولیه بیس فنل A (۱۰، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی گرم در لیتر) و دز جاذب (۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶، ۰/۷ و ۰/۸ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر) صورت گرفت. به منظور تعیین زمان تماس بر میزان ظرفیت جذب، مقدار ۰/۵ گرم جاذب را در ۱۰۰ میلی لیتر محلول بیس فنل A با غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر و pH برابر با ۳ قرار داده شد سپس نمونه‌ها بر روی شیکر گذاشته و سرعت اختلاط (۱۸۰ دور در دقیقه) تنظیم شد و در زمان تماس‌های مختلف مورد نظر، نمونه از روی شیکر برداشته شده و با ۳۶۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفوژ شد. نمونه صاف شده جهت سنجش مقدار بیس فنل A باقی مانده مورد استفاده قرار گرفت. به منظور تعیین اثر pH در عملکرد جاذب مقدار ۰/۵ گرم جاذب را در ۱۰۰ میلی لیتر محلول بیس فنل A با غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر در مدت ۷۵ دقیقه و در pH مختلف قرار داده شد. جهت بررسی اثر غلظت اولیه بیس فنل A میزان دز جاذب ۰/۵ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر در طی مدت ۷۵ دقیقه و در pH برابر با ۳ در تماس با محلول‌های مختلف بیس فنل A قرار گرفت. تمام مراحل آزمایش جهت حصول اطمینان از صحت و دقت نتایج در سه مرحله انجام شد. بنابراین تعداد نمونه‌های مورد نظر با توجه به بهینه بودن پارامترها و تکرار آزمایشات ۱۵۰ نمونه می‌باشد.

جهت تعیین ظرفیت جذب و راندمان حذف از رابطه ۱ و ۲ استفاده شد. در این رابطه R راندمان، q_e ظرفیت جذب بر حسب میلی گرم به ازای هر گرم جذب، C_0 غلظت اولیه بیس فنل A بر حسب میلی گرم در لیتر، C_e غلظت بیس فنل A در زمان t بر حسب میلی گرم در لیتر، M جرم جاذب بر حسب گرم و V حجم نمونه بر حسب لیتر می‌باشد.^{۲۹}

$$R = \frac{(C_0 - C_e) \times 100}{C_0} \quad \text{معادله ۱}$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{M} \quad \text{معادله ۲}$$

روش آنالیز نمونه‌ها

برای اندازه‌گیری غلظت بیس فنل A باقیمانده از دستگاه HPLC (مدل kenaver ساخت کشور آلمان) با ستون C18 (قطر داخلی ۴/۶ و طول ۲۵۰ میلی متر) و فاز حامل آمونیوم استات و متانول با نسبت ۵۰ به ۵۰ استفاده شد. دتکتور UV دستگاه در طول موج ۲۲۵ نانومتر و سرعت حرکت فاز منحرک ۰/۹ میلی لیتر در دقیقه تنظیم شد.^{۳۰}

تعیین ایزوترم جذب

چندین مدل مختلف برای تشریح داده‌های حاصل از آزمایشات جذب در منابع علمی وجود دارد که مهمترین آنها ایزوترمهای جذب است. تحلیل ایزوترم جذب به منظور توسعه یک معادله به منظور نمایش دقیق نتایج و برای مقاصد طراحی سیستم‌های جذب بسیار مهم است. در این مطالعه سه مدل برای بیان ارتباط بین مقدار بیس فنل جذب شده و غلظت تعادلی آن در محلول بکار رفته است. این سه مدل ایزوترم‌های فروندلیچ، لانگمیر، تمکین می‌باشند. معادلات مربوط به ایزوترم‌ها در زیر آمده است.^{۳۱ و ۳۲}

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{معادله لانگمیر}$$

$$\text{Log} \frac{x}{m} = \frac{1}{n} \text{log} C_e + \text{log} K_F \quad \text{معادله فروندلیچ}$$

$$q_e = B_1 \ln(k_i) + B_1 \ln(C_e) \quad \text{معادله تمکین}$$

تعیین سینتیک جذب: مدل‌های سینتیکی برای شفاف‌سازی مکانیسم و سرعت واکنش در فرایند جذب سطحی پیشنهاد می‌شوند. این مدل‌ها به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی جاذب و فرایند انتقال جرم وابسته می‌باشند سه مدل سینتیکی درجه اول، درجه دوم، پخش بین ذره‌ای در این مطالعه استفاده شدند که معادلات مربوط به آنها در زیر آمده است.^{۳۳ و ۳۴}

$$\text{Log}(q_e - q) = \text{log} q_e - \frac{K_1 t}{2.3} \quad \text{درجه اول}$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{درجه دوم}$$

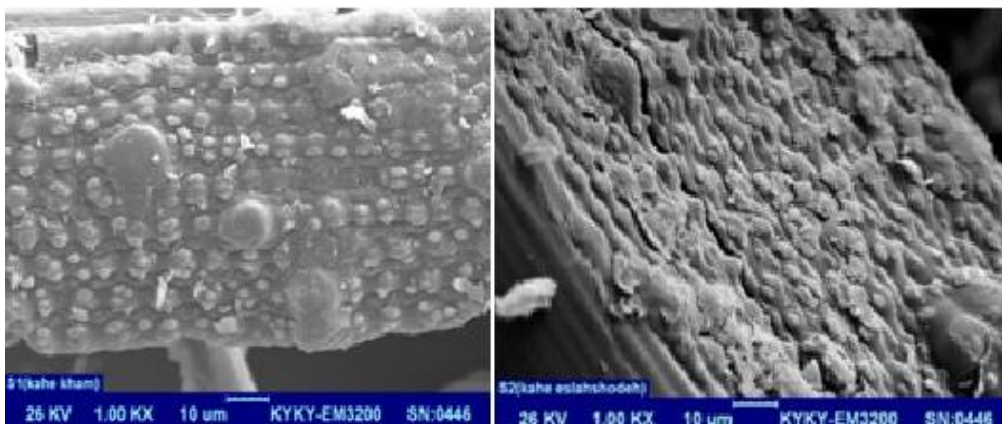
$$q_t = k_{\text{dif}} t^{0.5} + c \quad \text{پخش بین ذره‌ای}$$

نتایج

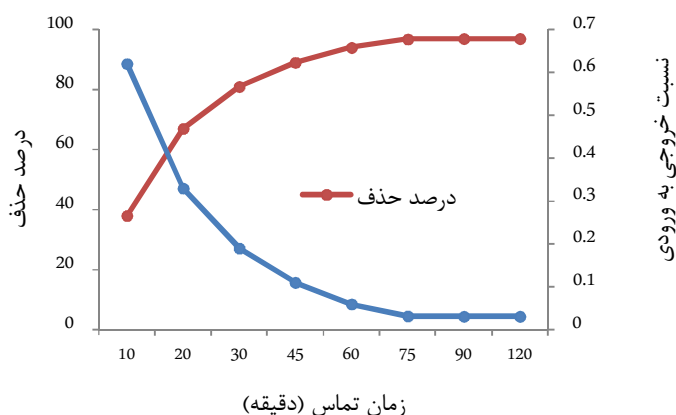
بیومس مورد استفاده دارای سطح ویژه ۷۵ مترمربع در هر گرم می باشد که این امر نشان دهنده سطح خوب برای جذب می باشند. حجم کل تخلل بیومس نیز برابر با ۰/۰۱۹۴ سانتیمتر مکعب بر گرم است. میکروگراف SEM بیومس تولیدی در شکل ۲ نشان داده شده است و همانطوری که در تصاویر SEM مشخص است، جاذب های تهیه شده دارای تخلل بالا و سطح ناهمگن می باشند.

زمان تماس

تاثیر زمان تماس بر روی کارائی جذب بیس فنل A در سیستم مورد مطالعه با تغییر در زمان تماس از ۱۰ دقیقه تا ۱۲۰ دقیقه انجام شد. همانطوری که در شکل ۳ نشان داده شده است با افزایش زمان تماس تا ۷۵ میزان حذف افزایش می یابد. بطوریکه میزان حذف در زمان تماس ۱۰ و ۷۵ دقیقه به ترتیب برابر با ۳۸٪ و ۹۶٫۹٪ می باشد بنابراین زمان تماس ۷۵ دقیقه به عنوان زمان تماس بهینه تعیین شد. آنالیز داده ها با استفاده از رگرسیون خطی به طور معنی داری نشان داد که با افزایش یک واحد زمان تماس، میزان حذف به اندازه ۰/۰۲۲ در صد افزایش می یابد ($p \leq 0/001$).

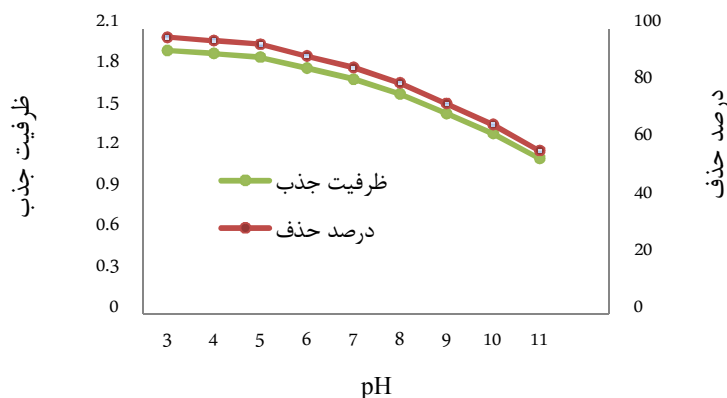


شکل ۲: عکس SEM از جاذب قبل و بعد از فعال سازی



نمودار ۳: تاثیر زمان تماس بر روی کارائی حذف (دوز جاذب ۵ گرم در لیتر، غلظت بیس فنل ۱۰ میلی گرم در لیتر و pH برابر با ۳)

استفاده از پسماند کشاورزی برای جذب بیس فنل A از محلولهای آبی: مطالعه ایزوترمی و سنتیکی



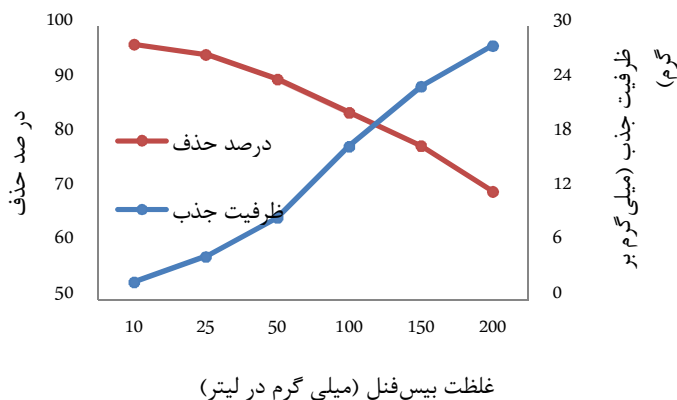
نمودار ۴: تاثیر pH بر روی کارایی حذف (دوز جاذب ۵ گرم در لیتر، غلظت بیس فنل A ۱۰ میلی گرم در لیتر و زمان تماس ۷۵ دقیقه)

تاثیر pH

۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰) انجام شد. در نمودار ۵ نتایج حاصل از تاثیر غلظت اولیه بیس فنل A نشان داده شده است و همانطور که مشاهده می شود با افزایش غلظت بیس فنل میزان حذف کاهش می یابد بطوریکه برای غلظت های ۱۰، ۲۰۰ میلی گرم در لیتر میزان حذف در زمان تعادل ۷۵ دقیقه به ترتیب برابر با ۹۶/۹ و ۶۹/۸ درصد می باشد. آنالیز ANOVA با $P < 0/05$ معنادار بودن کاهش درصد حذف با افزایش غلظت اولیه بیس فنل A را نشان می دهد. همچنین آنالیز داده ها با استفاده از رگرسیون خطی به طور معنی داری نشان داد که با افزایش یک واحد غلظت بیس فنل A میزان درصد حذف ۰/۰۱۱ کاهش می یابد.

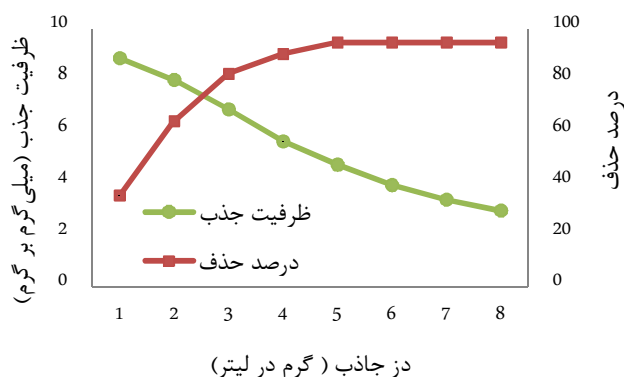
تاثیر pH بر روی کارایی جذب بیس فنل A در سیستم مورد مطالعه با تغییر در pH از ۳ تا ۱۱ انجام شد و همانطوری که در شکل ۳ نشان داده شده است در pH اسیدی میزان حذف بالا می باشد و با افزایش pH میزان حذف کاهش می یابد بنابراین pH بهینه برای جذب کر بیس فنل A ۳ می باشد. آنالیز داده ها با استفاده از رگرسیون خطی به طور معنی داری نشان داد که با افزایش یک واحد pH از ۳، میزان حذف به اندازه ۰/۰۱۴ درصد کاهش می یابد ($p \leq 0/001$).

تاثیر غلظت اولیه بیس فنل A: تاثیر غلظت اولیه بیس فنل A بر روی کارایی حذف، در سیستم مورد مطالعه با تغییر در غلظت اولیه آلاینده بر حسب میلی گرم در لیتر (۱۰، ۲۵، ۵۰،



شکل ۵: تاثیر غلظت اولیه بیس فنل بر روی کارایی حذف (دوز جاذب ۵ گرم در لیتر، زمان تماس ۷۵ دقیقه، PH=۳)

داود بلارک و همکاران



نمودار ۶: تاثیر دوز جاذب بر روی کارایی حذف (pH=۳، غلظت بیس فنل A ۲۵ میلی گرم در لیتر، زمان تماس ۷۵ دقیقه)

نتایج ایزوترمی و سنتیکی

نتایج حاصل از بررسی های ایزوترمی در جدول ۱ نشان داده شده است و براساس بررسی داده های تعادلی و معادلات ایزوترمی و نتایج حاصل از آن می توان چنین نتیجه گیری کرد که جذب بیس فنل A بر روی بیومس مورد مطالعه با توجه به ضریب همبستگی بالای ۰/۹۹۸ از ایزوترم لانگمیر تبعیت می کند و حداکثر مقدار جذب با مدل لانگمیر در دوز جاذب ۲/۵ و ۵ گرم در لیتر به ترتیب برابر با ۱۱/۶۵ و ۹/۹۴ میلی گرم به ازای گرم جاذب بدست آمد. همچنین بررسی داده های حاصل از این تحقیق بیانگر این موضوع بود که مقدار ضریب همبستگی (R^2) در هر سه مدل سینتیکی بالای ۰/۹ می باشد ولی R^2 برای مدل درجه دوم نسبت به سایر مدل ها بالاتر می باشد.

تاثیر دز جاذب: تاثیر غلظت اولیه جاذب بر روی کارایی حذف بیس فنل A در سیستم مورد مطالعه با تغییر در غلظت اولیه جاذب بر حسب گرم (۱ تا ۸ گرم در لیتر) انجام شد نتایج این قسمت از مطالعه بیانگر این موضوع بود که با افزایش دوز جاذب تا مقدار ۵ گرم در لیتر، میزان درصد حذف بیس فنل A با شیب زیاد افزایش یافت و بعد از این مقدار میزان جذب با افزایش دوز جاذب تغییری نکرد بنابراین مقدار ۵ گرم در لیتر به عنوان دوز بهینه انتخاب و در آزمایشات استفاده شد که در نمودار ۶ نشان داده شده است آنالیز ANOVA با $P < 0/05$ معنادار بودن افزایش درصد حذف با افزایش دوز جاذب را تایید می کند و آنالیز داده ها با استفاده از رگرسیون خطی به طور معنی داری نشان داد که با افزایش یک واحد دز جاذب میزان درصد حذف ۰/۳۱ افزایش می یابد.

جدول ۱: پارامترهای محاسبه شده برای مدل های ایزوترمی

Dose(g/L)	مدل فروندلیچ			مدل لانگمیر			مدل تمکین		
	1/n	k_f	R^2	q_m	K_L	R^2	K_t	B_t	R^2
۲/۵	۰/۱۷	۰/۷۹	۰/۹۴۱	۱۱/۶۵	۰/۰۱۸	۰/۹۹۹	۲/۲۴	۰/۴۴	۰/۸۳۱
۵	۰/۴۲	۰/۹۲	۰/۹۱۷	۹/۹۴	۰/۰۱۳	۰/۹۹۸	۳/۸۹	۰/۶۵	۰/۸۴۲

جدول ۲: نتایج حاصل از بررسی سینتیک‌های مورد مطالعه

سنتیک درجه دو			سنتیک درجه یک				بخش بین ذره ای		
C_0 (mg/L)	K_2	q_e	R^2	q_e	K_1	R^2	C	K_{diff}	R^2
۲۵	۰/۰۲۴	۵/۷۱	۰/۹۹۸	۳/۸۹	۰/۰۴۱	۰/۹۱۲	۱/۷۶	۰/۱۵۱	۰/۹۴۱
۵۰	۰/۰۳۷	۱۰/۲۲	۰/۹۹۴	۷/۸۴	۰/۰۵۲	۰/۹۳۵	۳/۱۸	۰/۱۸۴	۰/۹۳۷

بحث

در سال های اخیر روش جذب سطحی به طور موثری مورد استفاده قرار گرفته است، در این مطالعه نیز مکانیسم جذب سطحی با استفاده از جاذب تهیه شده از ضایعات کشاورزی کاه برنج به خاطر وجود نقاط جذب فعال انجام شده است. یکی از فاکتورهایی که نشان دهنده خوب بودن جاذب برای جذب سطحی می باشد سطح ویژه جاذب است و هر قدر سطح ویژه ماده بیشتر باشد، ماده دارای خلل و فرج بیشتر و در نتیجه سطح تماس بالاتری با ماده جذب شونده خواهد بود سطح ویژه جاذب مورد مطالعه ۷۵ مترمربع به

ازای هر گرم جاذب می باشد که نشان دهنده سطح مناسب جاذب برای جذب آلانده است و نسبت به گل قرمز، پوست بادام و گردو که دارای سطح ۶،۱۴،۲۸ مترمربع به ازای هرگرم می باشند دارای سطح مناسبی برای جذب می باشد^{۳۵} و^{۳۶}.

نتایج حاصله نشان دهنده آن بود که pH نقش بسیار زیادی را در جذب بیس فنل از محلولهای آبی ایفا می کند. بطوریکه میزان جذب در pH اسیدی ۰/۴۰٪ اختلاف با میزان جذب در pH قلیایی داشته است و میزان تفاوت در pH مرتبط با مقالات کار شده با جاذب های مختلف در جذب ترکیبات فنلی بخصوص بیس فنل می باشد و این تفاوت بخاطر این است که pH بر روی شارژ الکتریکی سطح جاذب اثر گذاشته و درجه یونیزاسیون بیس فنل را تغییر می دهد^۴. در pH اسیدی سطح جاذب دارای بار مثبت می باشد و در نتیجه در یک کشش قوی با یون های با بار منفی بیس فنل قرار می گیرد که این امر باعث افزایش میزان جذب می شود و نتایج بدست آمده در این زمینه با مطالعات

صورت گرفته قبلی کاملاً تطابق داشته است^۶. در pH بالا یون های OH با مولکولهای بیس فنل برای مکانهای جذب رقابت می کنند و نهایتاً راندمان جذب توسط جاذب کاهش می یابد^{۳۲}. همچنین بررسی ها قبلی توسط محققان نشان داده است که pH_{zpc} جاذب مورد مطالعه که با اسید هیدروکلریک فعال شده باشد برابر با ۵/۵ می باشد و در pH بالاتر از pH_{zpc} بارالکتریکی غالب در سطح جاذب ها به صورت بار منفی می باشد و با توجه به اینکه بار سطحی بیس فنل در pH بالاتر از ۵/۵، منفی می باشد بنابراین با افزایش pH تعداد بارهای منفی افزایش می یابد و نیروی جاذبه الکترواستاتیکی میان جاذب و آلانده کاهش می یابد^۳.

نتایج بررسی زمان جذب در مطالعه حاضر بیانگر این موضوع است که در ۳۰ دقیقه ابتدایی، بیشترین جذب بیس فنل صورت گرفت. این موضوع از نظر طراحی و حجم خالی بستر مورد نیاز جهت جذب اهمیت دارد؛ به طوری که هرچه سرعت جذب زیادتر باشد مخازن و فضای مورد نیاز کمتر خواهد شد. به عبارت دیگر در مراحل اولیه، تعداد زیادی از مکان های سطحی خالی برای جذب سطحی در دسترس است و با گذشت زمان، اشغال مکان های سطحی خالی باقی مانده مشکل می شود؛ زیرا بین مولکول های بیس فنل جذب شده روی سطح جامد و مولکول هایی که در حالت محلول قرار دارند، دافعه به وجود می آید^{۳۳} و^{۳۷}.. در مطالعه حاضر بیشترین جذب در ۳۰ دقیقه ابتدایی صورت گرفت ولی جذب با سرعت کمتری تا دقیقه ۷۵ ادامه داشت بنابراین زمان تماس ۷۵ دقیقه به عنوان زمان تماس بهینه انتخاب شد و با مطالعاتی که در زمینه حذف کیبات فنلی با استفاده از جاذب آزولا و عدسک آبی انجام شده

نتایج حاصل از مطالعات ایزوترمی بیانگر این واقعیت است که مدل لانگمیر با ضریب همبستگی بالای ۰/۹۹۵ در هر دو دوز جاذب ۲/۵ و ۵ گرم در لیتر برای تفسیر حالت تعادل جاذب بیس فنل A بر روی بیومس مورد مطالعه مناسب‌تر از ایزوترم فروندلیچ و تکمین می باشد. بنابراین نتایج ایزوترمی نشان می دهد که بیس فنل A به صورت تک‌لایه بر روی سطح جاذب، جذب شده و تمام محل‌های جاذب با انرژی جاذب یکنواخت و بدون هیچ ارتباطی بین مولکولهای جاذب شده یکسان است^{۳۲}. یکی از پارامترهای مهمی که در معادلات جذب برای پیش بینی مناسب بودن یا نبودن جذب بایستی تعیین گردد ضریب بدون بعد (R_L) می باشد که نشان دهنده شرایط جذب آلاینده در سطح جاذب است اگر R_L بزرگتر از ۱ باشد نشان دهنده نامناسب بودن جذب، اگر R_L برابر با یک باشد جذب خطی، اگر R_L برابر با صفر باشد جذب غیر قابل برگشت و اگر R_L بین صفر و یک باشد نشان دهنده جذب مناسب می باشد^{۳۳}.

در این مطالعه براساس غلظت اولیه استفاده شده و مقدار K_L ایزوترم لانگمیر مقدار عددی این پارامتر برای بیومس مورد مطالعه در دوز ۲/۵ و ۵ گرم در لیتر به ترتیب برابر با ۰/۳۶ و ۰/۴۱ می باشد که نشان دهنده جذب مناسب بیس فنل A تو سط بیومس مورد مطالعه می باشد.

از طرف دیگر مقدار پارامتر $1/n$ در معادله فروندلیچ در صورتی که بین ۰ و ۱ قرار داشته باشد نشان دهنده ناهمگنی سطح و جذب سطحی مطلوب و خوب می باشد^{۴۰}. در این آزمایش مقدار $1/n$ بین ۰ و ۱ قرار داشت که نشان دهنده تبعیت داده‌ها از معادله فروندلیچ خواهد بود اما ضریب رگرسیون بدست آمده پایین تر از ضریب بدست آمده از معادله لانگمیر می باشد.

رفتار آلاینده‌ها در فرآند جذب (میزان جذب آلاینده بر روی سطح جاذب و تعیین زمانهای تعادل جذب) با استفاده از مدل‌های مختلف سینتیک ارزیابی می شود. غالباً مدل درجه اول جهت مراحل اولیه جذب زیستی مناسب می باشد و برای

است همخوانی دارد بطوریکه در این مطالعات نیز بیشترین جذب در ۳۰ دقیقه ابتدایی بوده است ولی جذب با سرعت کمتری تا زمان تماس ۷۵ دقیقه ادامه داشته است.

افزایش غلظت اولیه بیس فنل منجر به کاهش راندمان جذب و افزایش غلظت باقیمانده بیس فنل می شود با توجه به اینکه به ازای یک مقدار مشخص از یک جاذب، محل‌های جذب ثابت می باشد بنابراین با افزایش غلظت اولیه بیس فنل کارایی حذف کاهش می یابد. به عبارتی دیگر با افزایش غلظت بیس فنل از یک حد، بخاطر اشباع شدن مکانهای جذب جاذب، جذب صورت نگرفته و میزان بیس فنل باقیمانده در محلول آبی بیشتر خواهد بود^{۳۸ و ۳۹}. همچنین کاهش نسبت باقی مانده بیس فنل به غلظت اولیه آن را می توان به دلیل افزایش نیروی رانش در اثر افزایش غلظت اولیه بیس فنل مربوط دانست که بین مولکولهای آن دافعه ایجاد کرده و از جذب بیس فنل روی جاذب جلوگیری می شود^{۴۰ و ۴۱}.

تعیین مقدار بهینه دز جاذب پارامتر دیگری است که بعلا مسائل اقتصادی باید مورد بحث قرار گیرد با افزایش دز جاذب میزان جذب افزایش می یابد و این پدیده بخاطر افزایش سطح فعال جاذب نسبت به مقدار معین آلاینده می باشد. نتایج نشان می دهد هر چند با افزایش دز جاذب راندمان افزایش می یابد ولی میزان فنل جذب شده به ازای هر گرم جاذب کاهش می یابد و علت این امر به عدم اشباع شدن نقاط فعال در جذب آلاینده ارتباط دارد. بطوریکه با افزایش دز 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 می گردد که با مطالعات صورت گرفته کاملاً همخوانی دارد^{۴۲ و ۴۳}.

برای توصیف ظرفیت جذب یک جاذب مشخص، ایزوترم‌های تجربی مفید هستند. علاوه بر این ایزوترم یک نقش حیاتی برای آنالیز و توصیف سیستم‌های جذب و به همان اندازه برای پیش بینی مدل‌های آن ایفا می کند. در این مطالعه

دوز بهینه جاذب ۵ گرم در لیتر، غلظت اولیه بیس فنل A برابر با ۱۰ میلی گرم در لیتر و زمان تماس ۷۵ دقیقه بهتر صورت گرفته، بطوریکه که راندمان ۹۶/۹ درصد در این شرایط ایجاد می شود. همچنین داده های تعادلی از مدل لانگمیر بهتر از مدل های دیگر تبعیت کرده و سرعت واکنش از سینتیک درجه دو پیروی می کند. با توجه به اثرات بهداشتی ترکیبات فنلی در محیط زیست، می توان از بیومس مورد مطالعه به عنوان جایگزین ارزان قیمت، موثر و با کارایی بالا در حذف ترکیبات فنلی در مقایسه با سایر روشها مطرح نمود.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله لازم می دانند از حمایت های مادی معاونت تحقیقات دانشگاه علوم پزشکی زاهدان و تمام همکارانی که در اتمام این مطالعه ما را یاری کردند تشکر و قدردانی داشته باشند.

توصیف تمامی مدت زمان جذب زیستی مناسب نیست. مدل درجه دو فرض را بر این قرار داده است که در فرآیند جذب دو واکنش اتفاق می افتد. واکنش اول که بسیار سریع می باشد و واکنش دوم که در زمان مواجهه طولانی تر اتفاق می افتد و همانطور که در بررسی تاثیر زمان تماس بر کارایی جذب توضیح داده شد ۶۷٪ جذب بیس فنل در ۲۰ دقیقه ابتدایی و به طور سریع اتفاق افتاد و در ۵۵ دقیقه بعدی تا رسیدن به زمان تعادل فقط ۳۰٪ حذف صورت گرفت و فرآیند حذف کاملاً دو مرحله ای و تاییدی بر سینتیک جذب درجه دو می باشد و با مطالعات مختلفی کاملاً همخوانی دارد^{۴۴ و ۴۵}.

نتیجه گیری

هدف از این مطالعه بررسی کارایی جاذب تهیه شده از ضایعات کشاورزی کاه برنج در جذب بیس فنل A تحت شرایط آزمایشگاهی و جریان ناپیوسته بود. نتایج نشان داد که حذف بیس فنل A توسط بیومس مورد مطالعه تحت شرایط اسیدی،

منابع

Application of Agricultural Waste for Adsorption Bisphenol A from Aqueous Solution: Kinetic and Equilibrium Studies

Davoud Balarak*, Edris Bazrafshan, Ferdos Kord Mostafapour

Department of Environmental Health Engineering, Health Promotion Research Center, Zahedan University of Medical Science, Zahedan, Iran

*E-mail: dbalarak2@gmail.com

Received: 31 Jun 2015 ; Accepted: 19 Sep 2015

ABSTRACT

Introduction: Bisphenol A is classified as a toxic and priority hazardous compound; it is required to be degraded prior to discharging the contaminated streams to the environment. Therefore, the purpose of this study is investigation of Bisphenol A adsorption by biomass agricultural waste Rice straw.

Material and methods: This study was performed in laboratory at batch scale. The effects of different parameters including contact time, pH, Bisphenol A initial concentration and biomass dosage were studied for removal of Bisphenol A. All experiments were repeated triplicate and then adsorption isotherms and kinetics of different models were analyzed by comparing the coefficient of determination. The concentration of Bisphenol A was measured by HPLC.

Results: The results indicated that by increasing of contact time and dose of adsorbent the amount of bisphenol adsorption increases, so that by increasing contact time from 10 to 75 min, the adsorption increased from 38.3% to 96.9% and by increasing adsorbent dosage from 1 to 5 gr/L adsorption increased from 35.5% to 94.9%. The adsorption was increased by decreasing of initial concentration of bisphenol A and the pH of 3 was the best for bisphenol A removal. The adsorption data was best fitted to the Freundlich isotherm and pseudo-second order kinetic model. The Langmuir equation and pseudo- second order model showed the best fit for the experimental data

Conclusion: The results showed that the agricultural waste Rice straw can be used as a high efficiency and inexpensive adsorbent for treatment of industrial effluent.

Keywords: Agricultural waste, Rice straw, Bisphenol A, Kinetic Model, Isotherm Model, Adsorption.