

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 مدل های 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 ۳۸,۳٪ 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 تعبیر می کنند.

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

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

مقدمه

بیس فنل A یکی از ترکیبات آلی موجود در فاضلاب‌های صنعتی است که دارای وزن مولکولی ۲۲۸/۲۹ گرم بر مول، هیدروکربن آروماتیک و از مشتقات دی‌فنیل متان می باشد. در غلظت های بالا حلالیت کمی دارد و در طبیعت بسیار سمی است^۱. این ماده بی‌رنگ، رطوبت‌پذیر و کریستالی است که در اثر اکسیداسیون در هوا به رنگ صورتی در می‌آید^۲. پس از حل شدن در آب خاصیت بسیار کم اسیدی به آب می‌دهد^۳. بیس فنل A بطور گسترده در ساخت پلاستیک‌های پلی کربناته، اپوکسی رزین، در صنایع بسته‌بندی مواد غذایی، بطری و لوله‌های آب، رنگهای پودری، لیزهای اتوماتیک، تولید پنجره‌های نوری، کاغذهای حرارتی، تجهیزات پزشکی و محصولات مختلف صنعتی استفاده می‌شود^۴. برخی از عوارض در معرض قرارگیری با بیس فنل A، کاهش اسپرم، سرطان پستان، سرطان پروستات، کاهش باروری و اختلال هورمونی می‌باشد^۵. از آن جا که بیس فنل A همچون ترکیبات فنل ماده‌ای 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 بین‌المللی تحقیقات سرطان (IARC) و در فهرست سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا معرفی شده است و حدود سخت‌گیرانه‌ای 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 رودخانه‌ها به علت ورود فاضلاب‌های صنعتی تا حد ۰/۴ گرم در لیتر بالا می‌باشد^۷. بیش از یک میلیون تن از بیس فنل A سالانه در جهان تولید می‌شود که حدود ۰/۵ میلیون تن آن در اروپا می‌باشد^۸. بنابراین به منظور حفظ سلامت انسان و محیط‌زیست، بهره‌گیری از روشهای ارزان قیمت و اقتصادی در حذف بیس فنل از فاضلابهای صنعتی از اهمیت ویژه‌ای در کشورهای در حال توسعه برخوردار است. امروزه از روش‌های مختلفی برای تصفیه آب و فاضلاب حاوی ترکیبات ترکیبات

فنل استفاده می‌گردد. این روش‌ها شامل روشهای بیولوژیک، فرایندهای غشایی، فرایندهای اکسیداسیون شیمیایی و بیولوژیکی، روش‌های الکتروشیمیایی، پرتودهی و جذب سطحی و می‌باشد^۹. اما غالب این روش‌ها دارای معایبی نظیر هزینه بالای تصفیه، نیاز به تصفیه اضافی، تشکیل فرآورده‌های جانبی خطرناک، راندمان پایین و قابلیت کاربرد برای غلظت های محدودی از آلاینده‌ها می‌باشد^{۱۰}. یکی از فرآیندهای موثر برای حذف ترکیبات فنلی، جذب می‌باشد که یک روش کم هزینه و موثر بوده و انعطاف‌پذیری و سهولت طراحی، بهره‌برداری آسان و حساس نبودن به آلاینده‌های سمی از مزایای این روش می‌باشد^{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 جاذب‌های اقتصادی، عملی و مؤثر باشند. خاکاره، خاکستر، چوب، کاه، سبوس برنج، پوست نارگیل، خاک‌رس و ... تعدادی از جاذب‌های جدید و ارزان هستند^{۱۳}. استفاده از گیاهان به عنوان جاذب برای جذب آلاینده‌ها بخاطر داشتن دو اولویت در سالهای اخیر نسبت به جاذب‌های 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 جمع‌آوری و حمل و نقل آنها پرداخت می‌شود. به همین جهت در سالهای اخیر استفاده از بیومس عدسک آبی، آزولا، کاه برنج و گندم، گیاه کانولا، گیاه تلخه و .. برای حذف آلاینده‌ها مثل فلزات سنگین، رنگ، ترکیبات فنلی رو به افزایش بوده است که نتایج بسیار خوبی بدست آمده است^{۱۴}. برنج که در بیش از ۷۵ کشور در جهان مورد کشت قرار می‌گیرد به عنوان غذای اصلی برای نیمی از جمعیت جهان به شمار می‌رود. در سراسر جهان سالانه ۸۰ میلیون تن پوسه برنج تولید می‌شود که ۹۷٪ مقدار تولید شده برنج متعلق به کشورهای در حال توسعه

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 جمع‌آوری 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 دانه‌بندی 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 سانتی‌گراد 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

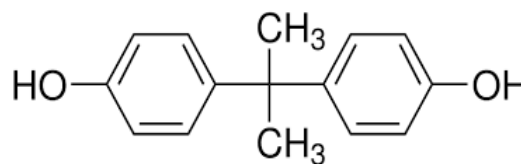
روش انجام آزمایشات

می‌باشد^{۲۳ و ۲۴}. تاکنون مطالعات بسیار کمی در رابطه با این گیاه برای حذف آلاینده در کشاورزان صورت گرفته اما به دلیل دارا بودن فیبر فراوان، پروتئین، سلولز و گروه‌های تابعی خاص، فرایند جذب را به صورت مطلوبی امکان پذیر 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 سینتیکی 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

آماده سازی محلول آبی

برای اندازه گیری 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 ۱۵۰ 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 داده های 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 سیستم های 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 ایزوترم های فرو ندلیچ، لانگمیر، تمکین می باشد. معادلات مربوط به ایزوترمها در زیر آمده است.^{۳۱ و ۳۲}

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

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

$$\text{معادله تمکین} = B_1 \ln (k_1) + B_1 \ln (C_e q_e)$$

تعیین سینتیک جذب: مدل های سینتیکی برای شفاف سازی مکانیسم و سرعت واکنش در فرایند جذب سطحی پیشنهاد می شوند. این مدل ها به ویژگی های فیزیکی و شیمیایی جذب و فرایند انتقال جرم وابسته می باشند سه مدل سینتیکی درجه اول، درجه دوم، پخش بین ذره ای در این مطالعه استفاده شدند که معادلات مربوط به آنها در زیر آمده است.^{۳۳ و ۳۴}

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

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

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

نتایج

آزمایشات بصورت ناپیوسته و با تغییر ۴ فاکتور زمان تماس (۹، ۷، ۵، ۳) pH (۱۲۰ دقیقه) (۹۰، ۷۵، ۶۰، ۴۵، ۳۰، ۲۰، ۱۰) ، غلظت اولیه بیس فنل A (۱۰، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ 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 نمونه ها بر روی شیکر گذاشته و سرعت اختلاط (۱۸۰ دور در دقیقه) تنظیم شد و در زمان تماس های 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 محلول های مختلف بیس فنل A قرار گرفت. تمام مراحل آزمایش جهت حصول اطمینان از صحت و دقت نتایج در سه مرحله انجام شد. بنابراین تعداد نمونه های مورد نظر با توجه به بهینه بودن پارامترها و تکرار آزمایشات ۱۵۰ نمونه می باشد.

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 می باشد.^{۲۹}

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

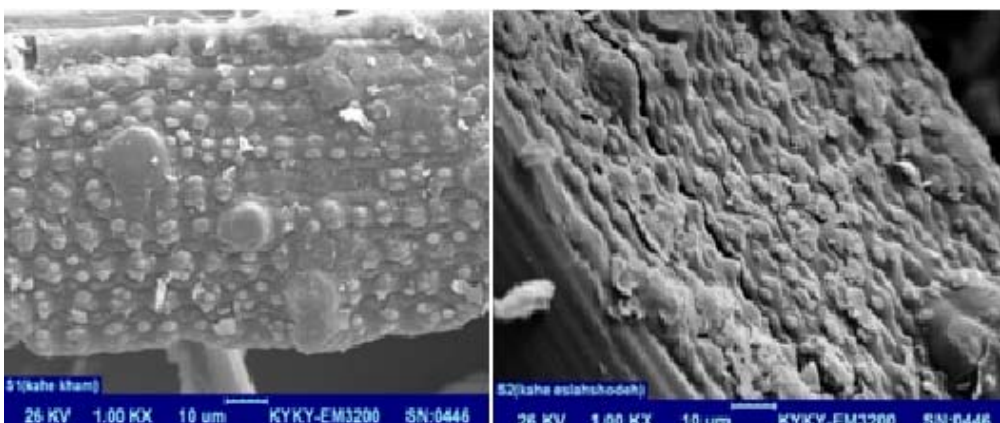
$$\text{معادله ۲} q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{M}$$

روش آنالیز نمونه ها

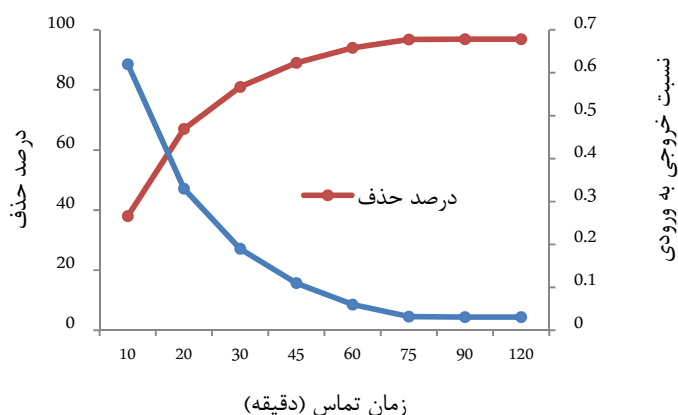
تاثیر زمان تماس بر روی کارایی جذب بیس فنل A در سیستم مورد مطالعه با تغییر در زمان تماس از ۱۰ دقیقه تا ۱۲۰ دقیقه انجام شد. همانطوری که در شکل ۳ نشان داده شده است با افزایش زمان تماس تا ۷۵ میزان حذف افزایش می یابد. بطوریکه میزان حذف در زمان تماس ۱۰ و ۷۵ دقیقه به ترتیب برابر با ۳۸٪ و ۹۶٫۹٪ می باشد بنابراین 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 ($p \leq 0/001$).

بیومس مورد استفاده دارای سطح ویژه ۷۵ مترمربع در هر گرم می باشد که این امر نشان دهنده سطح خوب برای جذب می باشد. حجم کل تخلخل 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 تخلخل بالا و سطح ناهمگن می باشند.

زمان تماس

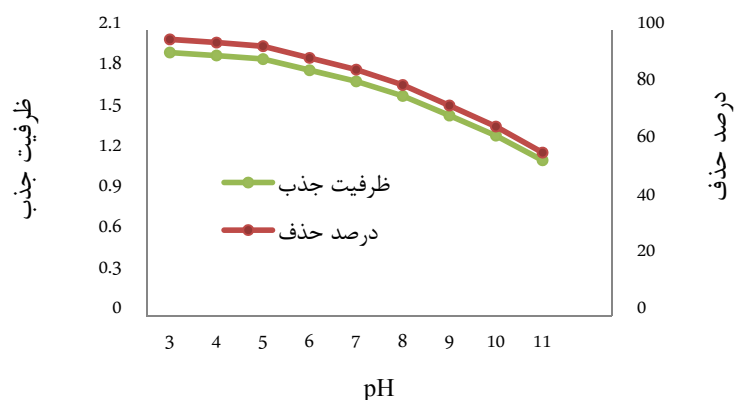


شکل ۲: عکس SEM از جاذب قبل و بعد از فعال سازی



نمودار ۳: تاثیر زمان تماس بر روی کارایی 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



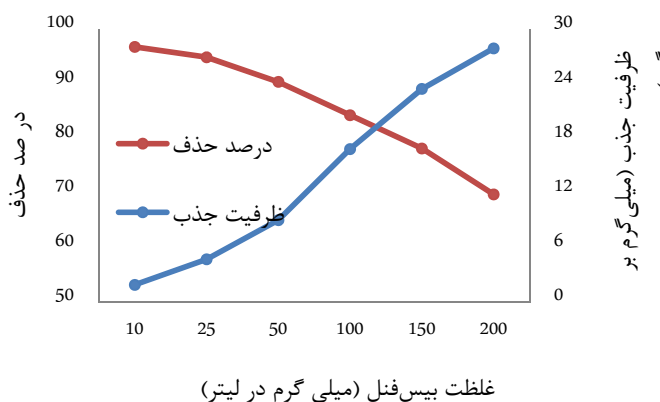
نمودار ۴: تاثیر pH بر روی کارایی حذف (دوز جاذب ۵ گرم در لیتر، غلظت بیس فنل A ۱۰ میلی گرم در لیتر و زمان تماس ۷۵ دقیقه)

تاثیر pH

غلظت اولیه آلاینده بر حسب میلی گرم در لیتر (۱۰، ۲۵، ۵۰، 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.

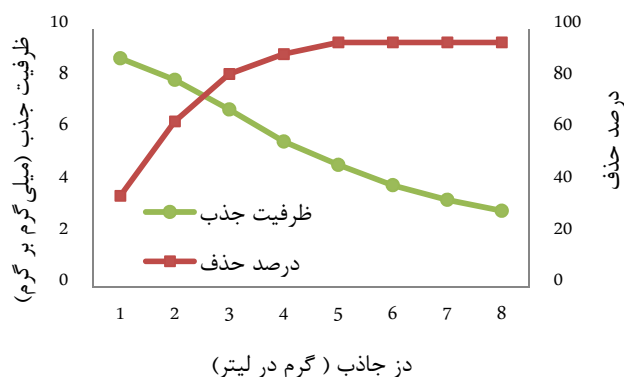
تاثیر pH بر روی کارایی جذب بیس فنل A در سیستم مورد مطالعه با تغییر در pH از ۳ تا ۱۱ انجام شد و همانطوری که در شکل ۳ نشان داده شده است در pH اسیدی میزان حذف بالا می باشد و با افزایش pH میزان حذف کاهش می یابد بنابراین pH بهینه برای جذب کر بیس فنل A ۳ می باشد. آنالیز داده ها با استفاده از رگرسیون خطی به 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



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 بیسفنل A ۲۵ میلی گرم در لیتر، زمان تماس ۷۵ دقیقه)

نتایج ایزوترمی و سنتیکی

نتایج حاصل از بررسی‌های ایزوترمی در جدول ۱ نشان داده شده است و براساس بررسی داده‌های تعادلی و معادلات ایزوترمی و نتایج حاصل از آن می‌توان چنین نتیجه‌گیری کرد که جذب بیسفنل A بر روی بیومس مورد مطالعه با توجه به ضریب همبستگی بالای ۰/۹۹۸ از ایزوترم لانگمیر تبعیت می‌کند 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 میلی‌گرم به ازای گرم جاذب بدست آمد. همچنین بررسی داده‌های حاصل از این تحقیق بیانگر این موضوع بود که مقدار ضریب همبستگی (R^2) در هر سه مدل سینتیکی بالای ۰/۹ می‌باشد ولی R^2 برای مدل درجه دوم نسبت به سایر مدل‌ها بالاتر می‌باشد.

تاثیر دز جاذب: تاثیر غلظت اولیه جاذب بر روی کارایی حذف بیسفنل 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 بیسفنل 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 می‌کند و آنالیز داده‌ها با استفاده از رگرسیون خطی به طور معنی‌داری نشان داد که با افزایش یک واحد دز جاذب میزان درصد حذف ۰/۰۳۱ افزایش می‌یابد.

جدول ۱: پارامترهای محاسبه شده برای مدل‌های 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				پخش 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

صورت گرفته قبلی کاملاً تطابق داشته است. در pH بالا یونهای 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 جاذبها 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 آلاینده کاهش می یابد.^{۳۳}

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 مکانهای سطحی خالی برای جذب سطحی در دسترس است و با گذشت زمان، اشغال مکانهای سطحی خالی باقی مانده مشکل می شود؛ زیرا بین مولکولهای بیس فنل جذب شده روی سطح جامد و مولکولهایی که در حالت محلول قرار دارند، دافعه به وجود می آید.^{۳۴} 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 کربنات فنلی با استفاده از جاذب آزولا و عدسک آبی انجام شده است

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 آلاینده است و نسبت به گل قرمز، پوست بادام و گردو که دارای سطح ۲۸،۱۴،۶ مترمربع به ازای هر گرم 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 ۴۰٪ اختلاف با میزان جذب در pH قلیایی داشته است و میزان تفاوت در pH مرتبط با مقالات کار شده با جاذبهای 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 یونهای 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

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 جذب بیس فنل A بر روی بیومس مورد مطالعه مناسب‌تر از ایزوترم فروندلیچ و تکمین می‌باشد. بنابراین نتایج ایزوترمی نشان می‌دهد که بیس فنل A به صورت تک‌لایه بر روی سطح جاذب، جذب شده و تمام محل‌های جذب با انرژی جذب یکنواخت و بدون هیچ ارتباطی بین مولکولهای جذب شده یکسان است^{۱۲}. یکی از پارامترهای مهمی که در معادلات جذب برای پیش‌بینی مناسب بودن یا نبودن جذب بایستی تعیین گردد ضریب بدون بعد (R_L) می‌باشد که نشان‌دهنده 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 می‌باشد^{۱۳}. 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 می‌باشد که نشان دهنده جذب مناسب بیس فنل A توسط بیومس مورد مطالعه می‌باشد.

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

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

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 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. به عبارتی دیگر با افزایش غلظت بیس فنل از یک حد، بخاطر اشباع شدن مکانهای جذب جاذب، جذبی صورت نگرفته و میزان بیس فنل باقیمانده در محلول آبی بیشتر خواهد بود^{۳۸ و ۳۹}. همچنین کاهش نسبت باقی‌مانده بیس فنل به غلظت اولیه آن را می‌توان 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 می‌شود^{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 می‌یابد و این پدیده بخاطر افزایش سطح فعال جاذب نسبت به مقدار معین آلاینده می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد هر چند با افزایش دز 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. 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 می‌گردد 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 پیش‌بینی مدل‌های آن ایفا می‌کند. در این مطالعه نتایج

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

1. Tanaka S, Kuramitz H, Nakata Y, Kawasaki M. Electrochemical Oxidation Of Bisphenol A. Application To The Removal Of Bisphenol A Using a Carbon Fiber Electrode. *Chemosphere* 2001;45:37-43.
2. Andreescu S, Ispas CR, Ravalli MT, Steere A. Multifunctional biomagnetic capsules for easy removal of phenol and bisphenol A. *Water res* 2010;44:1961-9.
3. Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y, Barafrashtehpour M, Ebrahimi M. Adsorption of Bisphenol from Industrial Wastewater by Modified Red Mud. *Health dev* 2013;2(1):1-11.
4. Yoon Y, Flora JR, Park Y, Heo J, Joseph L. Adsorption of bisphenol A and 17 α - ethinyl estradiol on single walled carbon nanotubes from seawater and brackish water. *Desalination* 2011;281:68-74.
5. Kang J, Katayama Y, Kondo F. Biodegradation or metabolism of bisphenol A: From microorganisms to mammals. *Toxicol* 2006;271:81-90.
6. Zhou Z, Ping L, Jun L. Application of natural biosorbent and modified peat for bisphenol a removal from aqueous solutions. *Carbohydr Polym* 2012;88(2):502-8.
7. Rosenfeldt EJ, Linden KC. Degradation of endocrine disrupting chemicals Bisphenol A, ethinyl estradiol, and estradiol during UV photolysis and advanced oxidation processes.

- J Environ Sci Technol 2004; 38, 5476 – 5483.
8. Dong Y, Wu D, Chen X, Lin Y. Adsorption of bisphenol A from water by surfactant - modified zeolite. *Colloid Interface Sci* 2010; 348:585 -90.
 9. Zazouli MA, Mahdavi Y, Bazrafshan E, Davoud Balarak D. Phytodegradation potential of bisphenolA from aqueous solution by *Azolla Filiculoides*. *environ health sci* 2014;12(66):1-5.
 10. Sui Q, Huang J, Liu Y, Chang X, Ji G, Deng S, et al. Rapid removal of bisphenol A on highly ordered mesoporous carbon. *J Environ Sci* 2008;23(2):172- 82.
 11. Yamanaka H, Moriyoshi K, Ohmoto T, Ohe T, Sakai K. Efficient microbial degradation of bisphenol A in the presence of activated carbon. *J Biosci Bioeng* 2008;105(2):157 -160.
 12. Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y. Application of *Azolla* for 2, 4, 6 - Trichlorophenol (TCP) Removal from aqueous solutions. *HYG Sci* 2014;2(4):17-24.
 13. Diyanati RA, Yousefi Z, Cherati JY, Balarak D. The ability of *Azolla* and *lemna* minor biomass for adsorption of phenol from aqueous solutions. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2013;23(106):21- 8.
 14. Rozic Q, Abduthameed R. Adsorption of phenol by activated carbon from Aqueous solution. *Chemosphere* 2005;34(6):254-71.
 15. Moussavi SP, Emamjomeh MM. Efficiency of multi - walled carbon nanotubes for removal of 2 -naphthol orange dye from aqueous solutions. *Health* 2014;18(4):37- 44.
 16. Balarak D, Mahdavi Y, Gharibi F, Sadeghi Sh. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using canola biomass: Isotherms and kinetics studies. *J Adv Environ Health Res* 2014; 2(4):45-52.
 17. Senturka H, Ozdesa D, Gundogdua A, Durana C, Oylak M. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *Hazard Mat* 2009;172:353-62.
 18. Diyanati RA, Balarak D Ghasemi SM. Survey of efficiency agricultural weast in removal of acid orange 7(AO7) dyes from aqueous solution: kinetic and equilibrium study: *Iranian j health sci* 2013;2(1):35-40.
 19. Gholizadeh A, Kermani M, Gholami M, Farzadkia M. Comparative Investigation of 2-Chlorophenol and 4 Chlorophenol Removal Using Granulated Activated Carbon and Rice Husk Ash. *kermanshah Univ Med* 2012;11(3):66-78.
 20. Maleki A, Mahvi AH. Application of agricultural weast in removal of phenol from aqueous solutions. *Hormozgan Med Sci* 2006;10(4):393-9.
 21. Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y. Effect of *Azolla filiculoides* on removal of reactive red 198 in aqueous solution. *J advenviron health res* 2013;1(1):21-9.
 22. Padmesh TVN, Vijayaraghavan K, Sekaran G, Velan M. Batch and column studies on biosorption of acid dyes on fresh water macro alga *Azolla filiculoides*. *J Hazard Mat* 2005;125(1):121-9.
 23. Parvizi Mosaed H, Sobhan Ardakani S, Hamidian AH. Removal of Zn(II) and Cr(VI) From Aqueous Solutions Using Rice Husk. *J Natur Environ* 2012;65(3); Vol. 65, 315- 327.
 24. Gao H,LiuY ,Zeng G,Xu W,Ting Li ,Xia W. Characterization of Cr(VI) removal from aqueous solutions by a surplus agricultural waste Rice straw .*J Hazard Mater* 2008;150(2) ; 446–452.
 25. Montanher SF,Oliveira EA,RollebergMC. Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto rice bran.*J Hazard Mater*2005;117(2-3);207-211.

26. Singh KK, Rastogi R, Hasan SH. Removal of Cr(VI) from wastewater using rice bran. *J Colloid Interface Sci* 2005;290(1):61-68
27. Zhang Y, Causserand C, Aimar P, Cravedic J. Removal of bisphenol A by a nanofiltration membrane in view of drinking water production. *Water Res* 2006;40:3793-9.
28. Diyanati RA, Yousefi Z, Cherati JY, Balarak D. Comparison of phenol adsorption rate by modified Canola and Azolla: An Adsorption Isotherm and Kinetics Study. *J Health Develop* 2014; 3(3):17-25.
29. Tan C-y, Li G, Lu X-Q, Chen Z-l. Biosorption of Basic Orange using dried *A. filiculoides*. *Ecol Eng* 2010;36(10):1333-40.
30. Peng Ju, Fan H, Guo D, Meng X, Xu M, Shiyun Ai. Electrocatalytic degradation of bisphenol A in water on a Ti-based PbO₂ -ionic liquids electrode. *Chem Eng* 2012;179:99-106.
31. Joghatayi A, Mahdavi Y, Balarak D. Biosorption of Reactive blue 59 dyes using dried *Azolla filiculoides* biomass. *Sch. J Eng Tech.* 2015; 3(3B):311-318.
32. Qadeer R. A Study of the Adsorption of Phenol by Activated Carbon from Aqueous Solutions. *Turk J Chem.* 2002;26:357-61.
33. Gulbeyi D, Cicek H, Dursun AY. Adsorption of phenol from aqueous solution by using carbonised beet pulp. *J Hazard Mater* 2013; 125(1-3): 175-82.
34. Daraei H, Manshouri M, Yazdanbakhsh A. Removal of Phenol from Aqueous Solution Using Ostrich Feathers Ash. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2010; 20(79): 81-7.
35. Pajoohehfar SP. Survey Removal of phenol from contaminated water using activated carbon and carbon skin almonds and walnuts. *Environ Sci Tech* 2009;10(4):219-33
36. Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y, Ebrahimi M. Adsorption rate of 198 reactive red dye from aqueous solutions by using activated red mud. *Iranian J health sci* 2013;1(1):29-40.
37. Srivastava VC, Swamy MM, Mall ID, Prasad B, Mishra IM. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Asp* 2006;272:89-104.
38. Rahmani A, Asgari G. Removal of phenol from aqueous solutions Using a pumice modified with copper. *Hamadan med j* 2010;17(4):50-6.
39. Banat FA, Al-Bashir B, Al -Asheh S, Hayajneh O. Adsorption of phenol by bentonite. *Environ Pollut.* 2000;107(3):391-8.
40. Balarak D, Mahdavi Y, Jogatayi A. Removal of Phenolic compounds Using Canola Stalks Waste as a new low cost adsorbent. *Inter J Innov Sci Eng Technol* 2015;2(8):735-44.
41. Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y. Application of *azolla filiculoides* biomass for 2-Chlorophenol and 4-Chlorophenol Removal from aqueous solutions. *Iranian J health sci* 2013;1(2):36-43.
42. Subramanyam B, Das A. Study of the adsorption of phenol by two soils based on kinetic and isotherm modeling analyses. *Desalination* 2009;249:914-21.
43. Huang J, Wang X, Jin Q, Liu Y, Wang Y. Removal of phenol from aqueous solution by adsorption onto OTMAC- modified attapulgite. *J Environ Manag* 2007(84):229-36.
44. Wang SL, Tzou YM, Lua YH, Sheng G. Removal of 3-chlorophenol from water using rice -straw-based carbon *J Hazard Mater* 2007;147:313-8.
45. Baker HM, Ghanem R. Evaluation of treated natural zeolite for the removal of o-chlorophenol from aqueous solution. *Desalination* 2009;249:1265-72.

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.