

بررسی حذف ۲و۴ دی کلروفلنل (DCP) با استفاده از

کیتوزان از محیط های آبی

مهدی سالاری، فضل اله چنگانی*، محمد درویش متولی، سعید اکبری

گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۳/۱۲/۲۶ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۳/۲۷

چکیده

زمینه و هدف: ۲و۴ دی کلروفلنل (DCP) یکی از ترکیبات بسیار سمی کلروفلنل ها می باشد که در مناطق کشاورزی، آب ضد عفونی شده توسط کلر، فاضلاب خروجی صنایع خمیر کاغذ و کارخانه های کاغذ دیده می شود. کلروفلنل ها باعث آسیب بر روی کلیه ها، کبد، پانکراس و تضعیف سیستم اعصاب مرکزی می شود. در این مطالعه به بررسی جذب DCP توسط کیتوزان در محیط های آبی خواهیم پرداخت.

روش بررسی: در این مطالعه پارامترهای زمان جذب (۱۰-۱۰۰ min)، pH (۳-۹)، غلظت های اولیه DCP (۱۰۰ mg/l-۱۵) و دوز جاذب کیتوزان (۰/۱-۰/۹ g) در راکتور ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت و برای سنجش غلظت DCP از دستگاه اسپکتروفتومتری در طول موج ۲۸۰ nm استفاده گردید. با استفاده از نتایج بدست آمده در فرآیند جذب، مدل های ایزوترمی فروندلیخ، لانگمویر و مدل های سینتیکی شبه درجه اول و دوم بررسی شد.

یافته ها: زمان تعادل در فرآیند جذب ۷۵ دقیقه (pH=۶/۵، ۱۵ mg/l - غلظت DCP و ۰/۵ g - غلظت کیتوزان) با ۷۶٪ حذف بدست آمد. pH=۳ بعنوان pH بهینه در فرآیند جذب (۱۵ mg/l - غلظت DCP، ۰/۵ g - غلظت کیتوزان و ۷۰ min - زمان تعادل) با راندمان ۷۹٪ بدست آمد و با افزایش pH راندمان کاهش یافت. در غلظت ۱۵ mg/l از DCP (pH=۳، ۰/۵ g - غلظت کیتوزان و ۷۰ min - زمان تعادل) بیشترین حذف با راندمان ۷۹٪ مشاهده گردید و دوز ۰/۸ g جاذب کیتوزان (۳= غلظت کیتوزان و ۱۵ mg/l - غلظت DCP و ۷۰ min - زمان تعادل) با راندمان ۸۷٪ بیشترین حذف DCP را به همراه داشت. فرآیند جذب از ایزوترم فروندلیخ با ضریب همبستگی ۰/۹۵۹۹ و از مدل سینتیکی شبه درجه دوم با ضریب همبستگی ۰/۹۶۴۹ پیروی می کند.

نتیجه گیری: با استناد به نتایج مطالعه انجام شده، می توان از کیتوزان بدلیل ویژگی هایی از جمله تجزیه پذیری، قابلیت احیا مجدد، ارزان قیمت بودن و راندمان قابل قبول در جذب، برای حذف DCP از فاضلاب صنایع استفاده نمود.

کلمات کلیدی: ۲و۴ دی کلروفلنل، کیتوزان، فاضلاب صنایع، فرآیند جذب

مقدمه

مشتقات این ترکیب می شوند. اغلب ترکیبات فنلی شامل، فنل، کلروفلنل ها، نیتروفلنل ها و آمینوفنل ها می باشند^۱. کلروفلنل ها یکی از زیرمجموعه های این گروه است که دارای سمیت و COD بالا و زیست تجزیه پذیری پایینی است و اثرات زیان

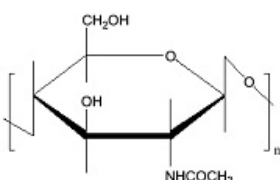
ترکیبات فنولی یکی از معمولی ترین آلاینده هایی است که شامل مجموعه گسترده ای از مواد شیمیایی آلی فنولی و

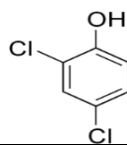
* گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران
ایمیل: Changani_f@yahoo.com - شماره تماس: ۰۲۱-۸۸۹۵۴۹۱۴

باری بر روی موجودات زنده و سلامتی انسان در غلظتهای پایین ایجاد می کند.^{۲-۴} معمولی ترین کلروفل ها شامل ۴ کلروفل، ۲و۴ دی کلروفل و ۲و۶تری کلروفل می باشند.^۵ ۲و۴ دی کلروفل (DCP) یکی از ترکیبات بسیار سمی کلروفل ها می باشد که در درجه حرارت هوای آزاد، جامد و بحالت کریستالهای بدون رنگ و قابلیت انحلال بالایی در الکل دارد.^۶ بیشترین استفاده از DCP ها در ساختار حشرکش ها و آفت کش ها می باشد و بعنوان یک ترکیب مهم در تولید محصولات ضد حشرات موزی، آنتی سپتیک و گندزدهای بذرها استفاده می شود.^۷ آلاینده مقاوم و مکررا در مناطق کشاورزی، آب ضد عفونی شده توسط کلر، فاضلاب خروجی صنایع خمیر کاغذ و کارخانه کاغذ دیده می شود.^۲ از آن جایی که کلروفل ها باعث آسیب بر روی کلیه ها، کبد، پانکراس، تضعیف سیستم اعصاب مرکزی و دنا تورا سیون مولکول پروتئین می شود، سازمان حفاظت محیط زیست (EPA) این ترکیب ها را بعنوان یک آلاینده پر خطر طبقه بندی کرده است.^۵ سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده آمریکا (UEPA)، فنول و مشتقات آن را بعنوان ۱۱ ترکیب از ۱۲۶ ترکیب شیمیایی در نظر گرفته است که در کلاس آلاینده های با تراز خطرات بالا طبقه بندی نموده است.^۸ EPA توصیه می کند غلظت DCP در آب آشامیدنی نباید از ۰/۰۳ mg/l بیشتر شود.^۹ سازمان بهداشت جهانی (WHO) حد مجاز آن را در آب آشامیدنی ۱ μg/l توصیه

می نماید و حداکثر غلظت مجاز آن را در فاضلاب برای تخلیه به منابع آبهای سطحی ۱ mg/l توصیه نموده است.^{۱۰ و ۱۱}. تاکنون روش های حذف مختلفی از جمله فرآیندهای بیولوژیکی، اکسیداسیون شیمیایی، استخراج توسط حلال ها، سوزاندن، اسمز معکوس، روشهای الکتروشیمیایی و پرتو افکنی برای حذف مقادیر اضافی فنل و ترکیبات فنلی به کار رفته است.^{۱۲} اکثر این روش ها دارای معایبی نظیر هزینه بالا، راندمان پایین، نیاز به پیش تصفیه قبل از فرآیند تصفیه اصلی و تولید آلاینده های مازاد می باشند.^{۱۳} فرآیند جذب در مقایسه با تکنیک های دیگر تصفیه از نظر هزینه اولیه، استفاده مجدد از پساب، سادگی و انعطاف پذیری در طراحی، بهره برداری آسان و غیر حساس بودن به آلاینده ها و ترکیبات سمی، دارای برتری می باشد. تولید پساب با کیفیت بالا و عدم ایجاد مواد خطرناک مانند ازن و رادیکالهای آزاد از مزایای دیگر این روش بحساب می آید.^{۱۴} امروزه محققین بدنبال جاذب های طبیعی مانند سبوس برنج، پوست نارگیل، خاکستر، خاک اره، خاک رس و برای فرآیند جذب می باشند که از نظر اقتصادی به صرفه باشد و دارای راندمان بالا در جذب باشد.^{۱۵} کیتوزان یک جاذب و پلی الکترولیت کاتیونی طبیعی با وزن مولکولی بالا می باشد که دارای گروه های شیمیایی هیدروکسیل، کربوکسیل، آمین و آمیدی می باشد.^{۱۸} این جاذب از ضایعات خرچنگ و میگو به وسیله دی استیلاسیون کیتین تهیه می شود.^{۱۹}

جدول ۱: خصوصیات کیتوزان و ۲و۴ دی کلروفل

نام	ساختار شیمیایی	رابطه شیمیایی	جرم مولکولی
Chitosan CAS Number: 9012-76-4		$(C_8H_{13}NO_5)_n$	110-150 g/mol



روش آماده سازی کیتوزان

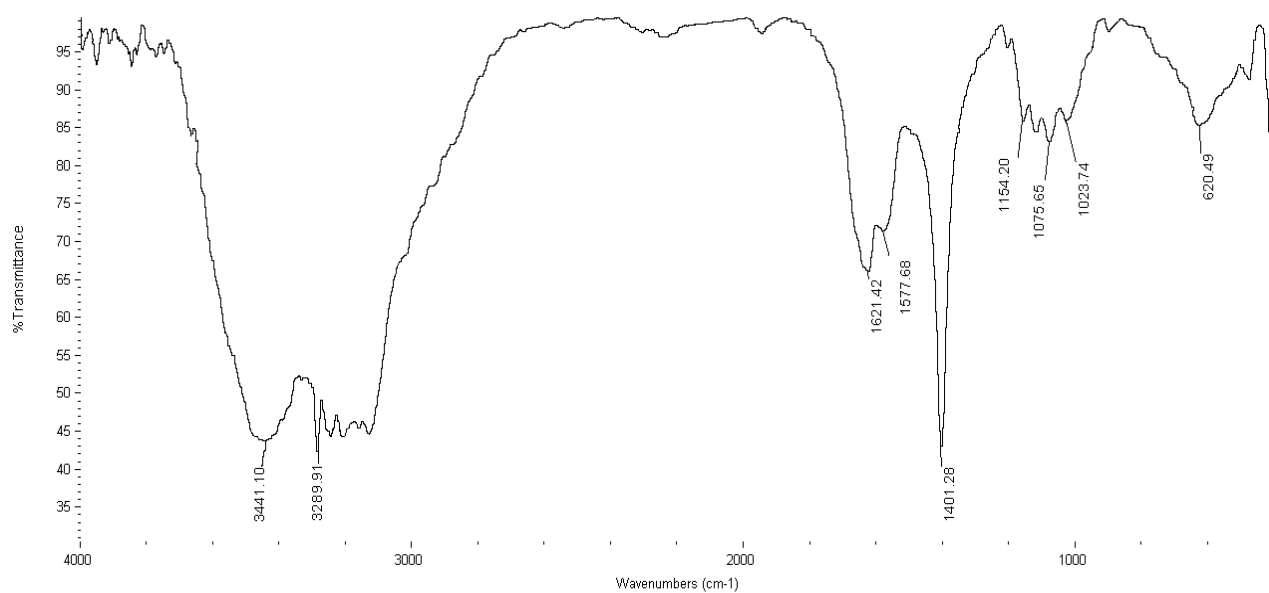
پس از شستشوی پوسته میگو با مقدار کافی آب، آن را در دمای محیط در حضور نور خورشید به مدت یک هفته قرار داده تا کاملاً خشک گردد و توسط آسیاب پوسته میگو را به حالت پودری در آوردیم تا برای مراحل استخراج کیتین و کیتوزان آماده شود. ابتدا به منظور معدنی زدایی، پودر میگو را به نسبت ۱/۱۴ (w/v) در اسید کلردریک یک نرمال به مدت ۳۶ ساعت قرار داده شد. سپس با آب دو بار تقطیر محصول تولیدی را شستشو داده و به مدت ۲۴ ساعت در معرض دمای محیط قرار گرفت تا کاملاً خشک شود. در مرحله پروتئین زایی، ماده بدست آمده از مرحله قبل را با نسبت ۱/۱۲ (w/v) در سود ۵ درصد به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد قرار دادیم تا پروتئین موجود در ماده حذف و کیتین تولید شود. برای تولید کیتوزان، کیتین خشک شده را در سود ۷۰ درصد به نسبت ۱/۱۴ (w/v) اضافه گردید و ۷۲ ساعت در دمای محیط قرار دادیم. ترکیب حاصله با آب دو بار تقطیر شستشو داده شد و محصول تولیدی کیتوزان حاصل گردید.^{۲۰}

ما در این تحقیق در نظر داریم که از کیتوزان بعنوان یک جاذب طبیعی غیرسمی و تجزیه پذیر که از طریق مکانیسم های خنثی سازی بار، جذب و پل زنی بین ذرات عمل جذب را انجام می دهد، برای جذب DCP در فاضلاب صنایع استفاده کنیم.^{۱۸}

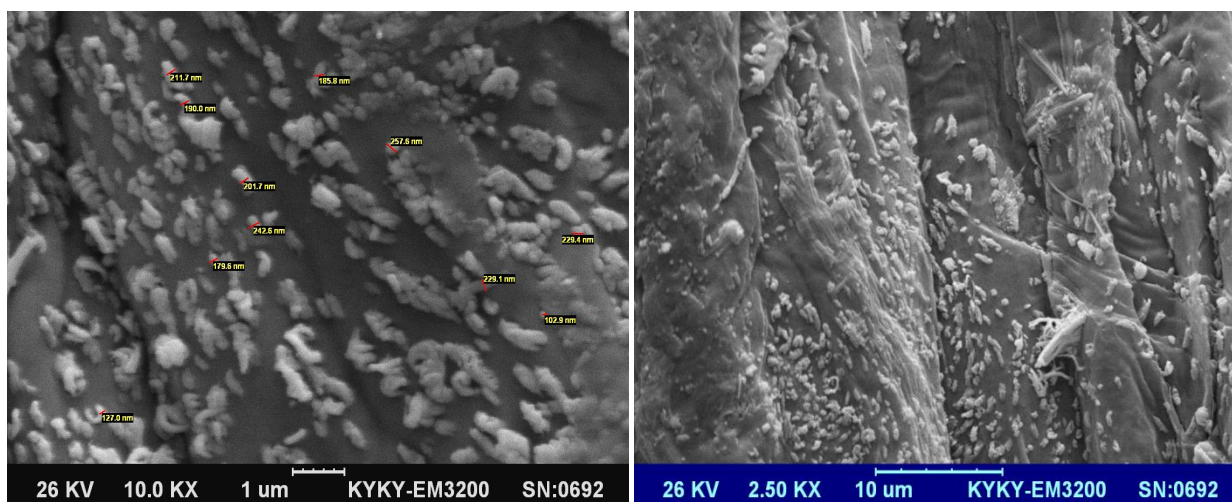
مواد و روش ها

مطالعه از نوع مطالعه تجربی در دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران طی سال ۱۳۹۳ بر روی نمونه های فاضلاب آماده شده مشابه فاضلاب های صنعتی برای بررسی کارایی جذب ترکیب DCP توسط کیتوزان انجام گرفت. اسید و باز مصرفی با درجه خلوص ۹۹٪ و DCP با درجه خلوص ۹۸٪ از شرکت مرک تهیه شد. برای ساخت غلظت های مختلف آلاینده از محلول استوک DCP ۱/۰٪ که با حل نمودن ۱ گرم از این ترکیب در یک لیتر آب دو بار تقطیر تهیه می شود، استفاده گردید.

مهدی سالاری و همکاران

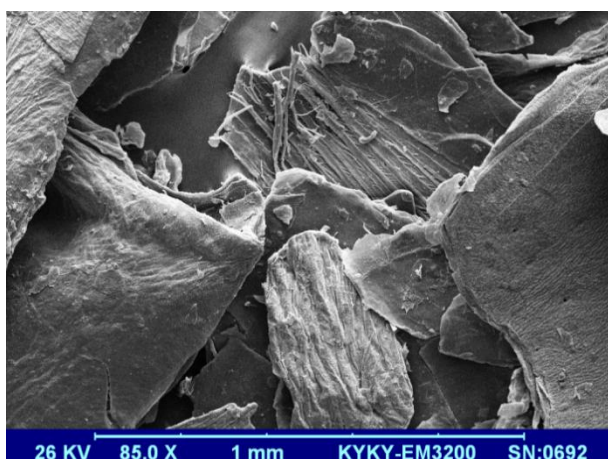


شکل ۱: عکس FT-IR ترکیب کیتوزان

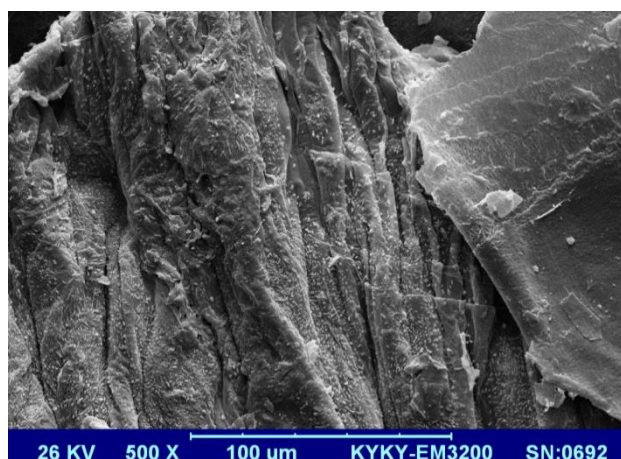


شکل ۳: عکس SEM با بزرگنمایی ۲۵۰۰

شکل ۲: عکس SEM با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰



شکل ۵: عکس SEM با بزرگنمایی ۸۵



شکل ۴: عکس SEM با بزرگنمایی ۵۰۰

سنجش گردید. به منظور افزایش اطمینان و کاهش خطا، تمام آزمایشات در دو سری و در هر بار از دو شاهد استفاده گردید. مقدار حذف نهایی میانگینی از مقادیر بدست آمده در دوبار تکرار میباشد.

اثرات زمان

تأثیر متغیر زمان بر ظرفیت جذب DCP توسط کیتوزان در زمان های ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵، ۹۰ و ۱۰۰ دقیقه مورد مطالعه قرار گرفت، درحالی که سایر پارامترها (غلظت DCP، دوز جاذب و pH) ثابت بودند.

اثرات pH

اثرات pH محلول در حذف DCP در محدوده از pH های ۳، ۵، ۶.۵، ۹ و ۱۱ مورد آزمایش قرار گرفت. pH طبیعی نمونه ۶.۵ مشاهده شد و از اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم ۰/۱ نرمال برای تنظیم pH های مورد نیاز استفاده گردید و توسط pH meter مدل Kent EIL7020 فاضلاب های تولیدی تعیین pH شدند. سایر پارامترها (DCP، دوز جاذب و زمان تماس) ثابت می باشند.

عکس (عکس ۱) FT-IR Spectrometer در دانشکده داروسازی دانشگاه علوم پزشکی تهران از کیتوزان گرفته شد که نشان دهنده حضور گروه های عاملی آمینی (طول موج ۱۶۲۱.۴۲ و ۳۲۸۹.۹۱) و هیدروکسیلی (طول موج ۳۴۴۱.۱۰ و ۴۰۱۴.۲۸) در کیتوزان می باشد^{۲۱}. عکس های (عکس ۲، ۳، ۴ و ۵) گرفته شده توسط Scanning (SEM) Electro Microscope ساخت کارخانه KYKY مدل EM3200، مشخصات و خصوصیات ساختاری جاذب کیتوزان را نشان می دهد.

مطالعات در سیستم ناپیوسته

آزمایشات انجام شده بصورت ناپیوسته در دمای آزمایشگاه (۳۰±۲۱) انجام گرفت. حجم تمام محلول های ساخته شده در این مطالعه ۱۰۰ml در نظر گرفته شد و نمونه ها پس از اختلاط کامل در شیکر و تنظیم pH مورد نظر در دستگاه سانتریفوژ Heraeus Labofuge 200 در دور ۲۵۰۰rpm به مدت ۵ دقیقه قرار داده شد. سپس توسط فیلتر PTFE ۰/۴۵ میکرون، کیتوزان بطور کامل جدا گردید برای تعیین غلظت DCP نمونه های بدست آمده از دستگاه PerkinElmer LAMBDA 25 UV/Vis در طول موج ۲۸۰ نانومتر استفاده شد و میزان جذب

ایزوترم و سینتیک فرآیند جذب

به منظور طراحی سیستم های جذب سطحی، آزمایشات تعادلی فرآیند جذب جهت رسم مدل های ایزوترمی و سینتیکی ضروری می باشد.^{۲۲} در آزمایشات سینتیکی تغییرات جذب DCP با توجه به متغیرهای زمان و غلظت های DCP (۱۵، ۳۰، ۴۵، ۷۵ و ۱۰۰ mg/l) مورد بررسی قرار گرفت که زمان تعادل، ظرفیت جذب و مدل های سینتیکی (شبه درجه اول و شبه درجه دوم) جذب بدست می آید.^{۲۳} مدل سینتیک درجه اول در فرآیند جذب در محیط های آبی کاربرد زیادی دارد. در این مدل فرض بر این است که نسبت جذب ماده حل شده در زمان با غلظت اشباع متناسب می باشد.^{۲۴} در حالی که مدل سینتیکی درجه دوم رفتار کلی فرآیند جذب را پیش بینی میکند.^{۲۵} پس از تعیین زمان تعادل با آزمایش های سینتیکی، آزمایش های تعادلی برای بررسی رابطه تغییرات دوز جاذب (۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶، ۰/۷، ۰/۸ و ۰/۹ گرم) با میزان جذب DCP انجام گرفت و از ایزوترم های فروندلیخ و لانگمویر جهت تعیین ارتباط تعادلی ماده جاذب و غلظت DCP استفاده شد.^{۲۳} ایزوترم ها جذب نحوه قرارگیری مولکول ها را بین فاز مایع و جامد در حالت تعادل نشان می دهند.^{۲۶} در مدل لانگمویر

فرض بر این است که فرآیند جذب در سطوح یکنواخت و همگن جاذب بصورت تک لایه ای اتفاق می افتد و هیچگونه واکنشی بین مولکول های ماده جذب شده رخ نمی دهد. در این مدل سایت های جذب شبیه بهم و با انرژی یکسان در نظر گرفته می شوند.^{۲۷} در حالی که در مدل فروندلیخ فرض بر این است فرآیند جذب در سطوح هتروژن و ناهمگون با انرژی های متفاوت سایت های جاذب اتفاق می افتد و عمل جذب بصورت تک لایه ای نمی باشد.^{۲۸} جهت تعیین ظرفیت جذب از رابطه زیر استفاده می کنیم.

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

در این رابطه Q_e ظرفیت جذب در حالت تعادل برحسب (mg/g)، C_0 غلظت اولیه DCP برحسب (mg/l)، C_e غلظت DCP در زمان t برحسب (mg/l)، V حجم محلول برحسب لیتر و M جرم جاذب برحسب گرم می باشد.

در جدول ۲ پارامترهای K_F و n ثابت های فروندلیخ که به ترتیب ظرفیت جذب و شدت جذب را نشان می دهد و q_0 و b پارامترهای مدل لانگمویر را نشان می دهد که به ترتیب به حداکثر ظرفیت جذب و انرژی جذب مربوط می شود.

جدول ۲: روابط ایزوترمی و سینتیکی

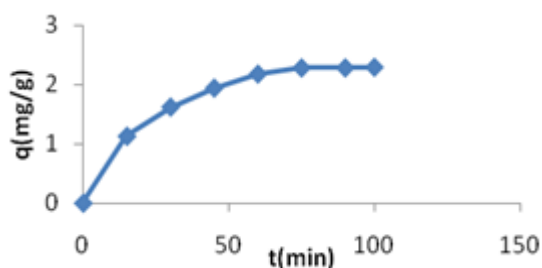
$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_0} + \frac{1}{q_0} C_e$	ایزوترم لانگمویر
$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$	ایزوترم فروندلیخ
$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - Kt$	سینتیک شبه درجه اول
$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e^2} t$	سینتیک شبه درجه دوم

جدول ۲: وضعیت ایزوترم لانگمویر در R_L های مختلف

وضعیت ایزوترم	مقدار R_L
نامطلوب	$R_L > 1$

$R_L=1$	خطی
$0 < R_L < 1$	مطلوب
$R_L=0$	تغییر ناپذیر

غلظت باقیمانده ۳/۶ mg/l مشاهده گردید. درصد حذف در زمانی های بالاتر از ۷۵ دقیقه دارای تغییرات غیر محسوسی می باشد. علت افزایش جذب با افزایش زمان را می توان بدلیل فراوانی دسترسی به سطوح و مکانهای جذب فراوان در ابتدای فرآیند بر روی جاذب کیتوزان دانست و یونهای DCP به آسانی جذب سطوح می شوند. با گذشت زمان و تقلیل در مکان های آزاد برای جذب، میزان جذب کاهش یافته و در نهایت ثابت می گردد. Senturk و همکاران بر روی حذف فنل با جاذب اصلاح شده بتونیت از محلول آبی مطالعه ای انجام دادند که زمان ۶۰ دقیقه بعنوان زمان تعادل تعیین گردید^{۱۱}. قلیزاده و همکارانش زمان ۶۰ دقیقه و ۱۲۰ دقیقه را در جذب ۲- کلروفل و ۴- کلروفل توسط کربن فعال و خاکستر سبوس برنج به ترتیب بدست آوردند^{۳۳}.



نمودار ۲: تاثیر زمان تماس بر جذب DCP توسط کیتوزان (دوز جاذب ۰/۵ g، غلظت ۴۰۲ دی کلروفل ۱۵ mg/l)

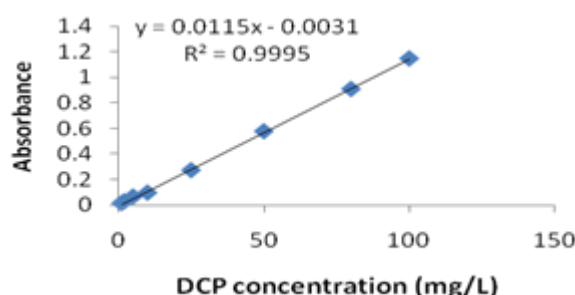
در نمودار ۳ تاثیر pH بر میزان حذف DCP نشان داده شده است که بیشترین درصد حذف در pH=۳ با راندمان ۷۹٪ و غلظت باقیمانده ۳/۱۵ mg/l بدست آمده است. همانطور که در نمودار مشخص است با افزایش pH میزان جذب کاهش پیدا می کند. در pH=۳ گروه آمینی به آسانی پروتونه می شود و باعث جذب الکترواستاتیک بین DCP و کیتوزان خواهد شد. با

در مدل های سینتیکی، q_e و q_t ظرفیت جذب را در حالت تعادل نشان می دهند و k_1 و k_2 نشان دهنده ی ضرایب سرعت جذب می باشند. R_L یکی دیگر از پارامترهای مدل لانگمویر می باشد که وضعیت شیب نمودار را نشان می دهد که در این رابطه b ثابت لانگمویر و C_0 (mg/l) بیشترین غلظت اولیه DCP می باشد^۶.

$$RL = \frac{1}{1+bC_0}$$

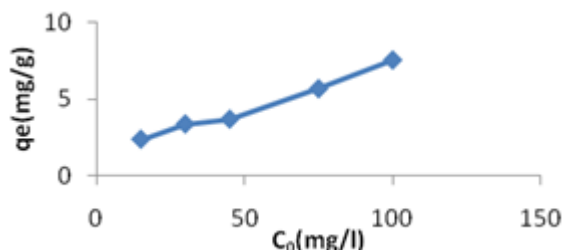
بحث و نتیجه گیری

به منظور تعیین غلظت DCP در اسپکتروفتومتری منحنی کالیبراسیون در غلظت های ۲، ۵، ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۸۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ میلی گرم در لیتر رسم گردید که دارای ضریب همبستگی ۰/۹۹۹۵ می باشد.



نمودار ۱: منحنی کالیبراسیون تعیین غلظت DCP در غلظت های ۲، ۵، ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۸۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ میلی گرم در لیتر یکی از فاکتورهای بسیار ضروری در فرآیند جذب، زمان تعادل می باشد که در آزمایشات مربوط به جذب باید مورد بررسی قرار گیرد و وابستگی فرآیند جذب به زمان تحت شرایط مختلف تعیین گردد. در نمودار ۲ تاثیر زمان تماس بر جذب DCP توسط کیتوزان نشان داده شده است. بیشترین حذف DCP توسط کیتوزان در زمان ۷۵ دقیقه با راندمان ۷۶٪ و

علت آن می تواند کاهش سطوح موجود بر روی جاذب با افزایش غلظت DCP باشد.^{۳۰،۳۱}

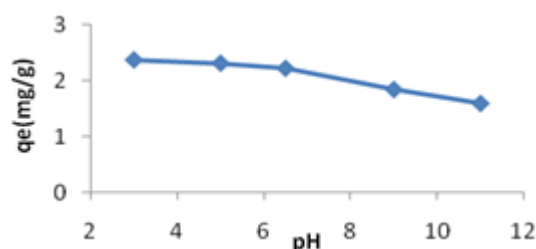


نمودار ۴: تاثیر غلظت ۲ و ۴ دی کلروفل در فرآیند جذب (دوز جاذب g ۰/۵، زمان تماس ۷۵ دقیقه و pH=۳)

این در حالی است که در غلظت بالاتر ظرفیت جذب یا همان q_e افزایش می یابد، بطوری که مقدار جذب از ۱۱/۸۵ mg/l به ۳۷/۶ mg/l افزایش پیدا کرده است که می تواند بدلیل افزایش احتمال برخورد و تماس بین DCP با جاذب کیتوزان باشد.^{۳۲} Wu و همکاران در مطالعه ای که بر روی حذف DCP در محیط های آبی توسط بیومس قارچ کرایزوسپوریوم انجام دادند که با افزایش جذب در واحد جرم جاذب و کاهش راندمان جذب دست یافتند که با نتایج این مطالعه مشابهت دارد.^{۳۳}

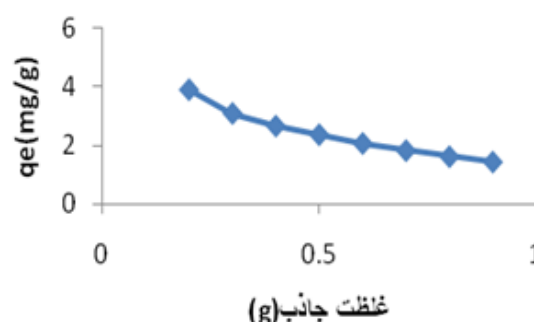
تغییرات غلظت جاذب و تاثیر آن بر میزان حذف DCP در نمودار ۴ نشان داده شده است. همانطور که در شکل مشخص است با افزایش غلظت میزان جذب افزایش یافته است، بطوری که در غلظت ۰/۸ گرم کیتوزان ۸۷٪ جذب و در غلظت ۲ گرم ۵۲٪ جذب داریم. در غلظت های بالا بدلیل افزایش سطح قابل دسترس برای جذب، میزان جذب و راندمان حذف افزایش پیدا می کند درحالی که در غلظت های پایین جاذب، سطح قابل دسترس برای جذب بسرعت با یون های DCP اشباع میشود و میزان حذف DCP کاهش می یابد.^{۳۱} از طرفی دیگر با افزایش غلظت جاذب سطوح قابل دسترس جاذب نسبت به مقدار DCP بیشتر شده و میزان جذب DCP نسبت به واحد جرم جاذب کاهش پیدا می کند و مقدار q_e روند کاهشی دارد.^{۱۷}

افزایش pH محلول میزان OH افزایش پیدا می کند و ترکیب DCP هم بشکل نمک در محلول وجود دارد که باعث رقابت در کسب مکان های جذب می شود و کاهش راندمان جاذب را در پی دارد.^{۳۶} از پارامترهای تاثیر گذار در جذب



نمودار ۳: تاثیر pH بر جذب ۲ و ۴ دی کلروفل (دوز جاذب g ۰/۵، زمان تماس ۷۵ دقیقه و غلظت ۲ و ۴ دی کلروفل ۱۵ mg/l)

PK_a ترکیب آلاینده می باشد. PK_a نشان دهنده ی pH است که نیمی از ترکیب های محلول در نمونه بصورت باردار و نیمی بصورت خنثی می باشند. در pH های بالاتر از PK_a ، DCP بیشتر بحالت آنیونی و در pH های پایینتر از PK_a ، DCP بیشتر بحالت مولکولی تغییر می یابد. این در حالی است که ترکیبات کلروفلی در شکل مولکولی و یونی آب دوست می باشند و در شکل آنیونی از حالت آب دوستی این ترکیبات کاسته می شود. از آنجا که PK_a ترکیب DCP در حدود ۴/۰۹ است، فرآیند جذب بایستی در pH های پایین تر از PK_a بعلت کاهش نیرویه دافعه افزایش بیابد.^{۲۸} آقای شکوهی و همکارانش در سال ۱۳۹۳ مطالعه ای در خصوص بررسی کارایی بیومس قارچ آسپرژیلوس نیجر در جذب پنتا کلروفل انجام دادند که نتایج تحقیقشان افزایش جذب با کاهش pH را به همراه داشت و با نتایج این مطالعه مشابهت داشت.^{۲۹} راندمان حذف غلظت های مختلف DCP در غلظت های ۱۵ تا ۱۰۰ میلی گرم در لیتر با زمان تماس ۷۵ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نمودار ۴ می توان نتیجه گرفت که با افزایش غلظت DCP، درصد حذف کاهش پیدا می کند، بطوری که با افزایش غلظت DCP از ۱۵ میلی گرم در لیتر به ۱۰۰ میلی گرم در لیتر میزان حذف از ۷۹٪ به ۳۷/۶٪ درصد کاهش پیدا می کند که مهمترین



نمودار ۵: تاثیر غلظت جاذب در جذب ۴۰۲ دی کلروفل (pH=۳ و

(غلظت ۴۰۲ دی کلروفل ۱۵mg/l، زمان تماس ۷۵ دقیقه)

کند و در صورتی که $1/n$ بیشتر از ۱ باشد یک جذب مشترک را نشان می دهد. این در حالی است که مقدار $1/n$ بین صفر و ۱ می باشد که مطابق با ایزوترم فروندلیخ می باشد.^{۳۴و۳۵} با توجه به پیروی فرآیند جذب از ایزوترم فروندلیخ می توان نتیجه گرفت که سطح کیتوزان بصورت هتروژن و ناهمگون با حفره هایی از گروه های عاملی هیدروکسیدی و آمینی می باشد و فرآیند جذب توسط انواع مختلف واکنش های جذب از جمله پیوند هیدروژنی صورت می گیرد. Muggundha و همکارانش مطالعه ای در سال ۲۰۱۳ انجام دادند که با نتایج این مطالعه مشابهت دارد.^۵

ثابت های k_1 و q_e در مدل سینتیکی شبه درجه اول ، با استفاده از شیب و عرض از مبدا رابطه خطی نمودار $\ln(q_e/q_i)$ نسبت به زمان بدست آمد که به ترتیب مقادیر $۲/۶۷$ و $۰/۰۵۳۴$ محاسبه گردید و ثابت های k_2 و q_e در مدل سینتیکی شبه درجه دوم با استفاده از شیب و عرض از مبدا رابطه خطی نمودار t/q_t نسبت به زمان بدست آمد که به ترتیب مقادیر $۲/۵۱$ و $۰/۰۳۶۸$ محاسبه گردید.

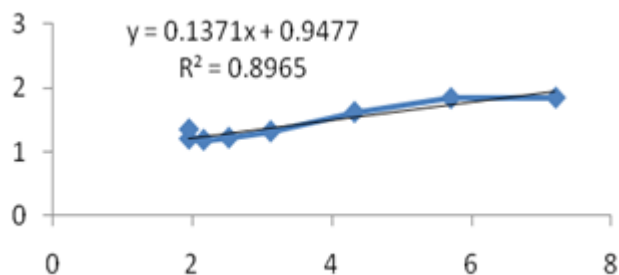
نتایج بررسی مدل های ایزوترمی لانگمویر و فروندلیخ برای جاذب و آلاینده در جدول ۳ آمده است.

با توجه به ضریب همبستگی R^2 و اطلاعات بدست آمده از مدل های ایزوترم فروندلیخ و لانگمویر، فرآیند جذب DCP بر روی کیتوزان از مدل فروندلیخ با ضریب همبستگی $۰/۹۵۹۹$ تعییت می کند. این درحالی است که ضریب همبستگی مدل لانگمویر $۰/۸۹۶۵$ می باشد.

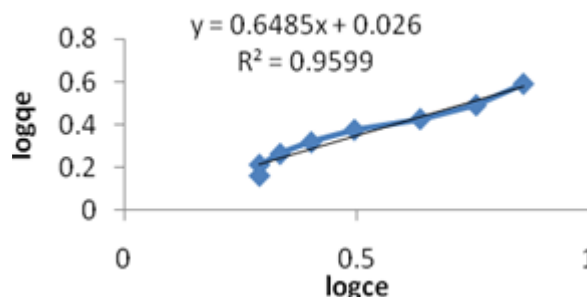
مقادیر K_f و n در رابطه فروندلیخ از نمودار خطی $\log q_{eq}$ در مقابل $\log C_{eq}$ بدست آمده است (نمودار ۶) که به ترتیب مقادیر $۱/۰۶۱۷$ و $۱/۵۴۲$ می باشد و مقادیر q_0 و b در رابطه لانگمویر از نمودار خطی C_e/q_e در مقابل C_e بدست می آید (نمودار ۷) که به ترتیب $۷/۲۹۹$ و $۰/۱۴۴$ می باشند. ثابت فروندلیخ n بیشتر از مقدار یک می باشد که می تواند مناسب بودن فرآیند جذب در شرایط آزمایش را بیان کند. $1/n$ شیب خط در رابطه خطی فروندلیخ می باشد که $۰/۶۴۸۵$ بدست آمده است. اگر بین صفر و ۱ باشد فرآیند جذب در محیط هتروژنی اتفاق افتاده است و اگر کمتر از صفر باشد جذب از ایزوترم لانگمویر پیروی می

جدول ۳: ثابت های ایزوترم جذب فروندلیخ و لانگمویر

مدل جذب لانگمویر				مدل جذب فروندلیخ			
R^2	R_L	b (l/mg)	q_0 (mg/g)	R^2	n	K_f (mg/g)	جذب شونده
$۰/۸۹۶۵$	$۰/۳۱۵۶$	$۰/۱۴۴$	$۷/۲۹۹$	$۰/۹۵۹۹$	$۱/۵۴۲$	$۱/۰۶۱۷$	۴۰۲ دی کلروفل



نمودار ۷: مدل ایزوترم لانگمویر برای جذب ۴ و ۲ دی کلروفلن توسط کیتوزان



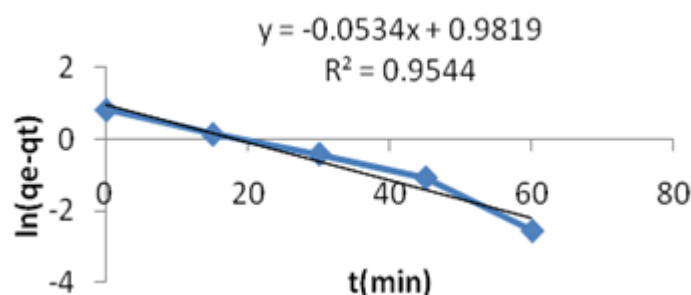
نمودار ۶: مدل ایزوترم فروندلیخ برای جذب ۴ و ۲ دی کلروفلن توسط کیتوزان

گرفت که مکانیسم های جذب شیمیایی بوسیله نیروهای والانسی از طریق اشتراک گذاری یا تبادل الکترون، عامل جذب DCP بر روی کیتوزان می باشد.^{۳۵}

Namasivayam و همکارانش در سال ۲۰۰۳ و Wang و همکارانش در سال ۲۰۰۷ مطالعاتی انجام دادند که با نتایج این مطالعه مشابهت دارد.^{۳۶ و ۳۷}

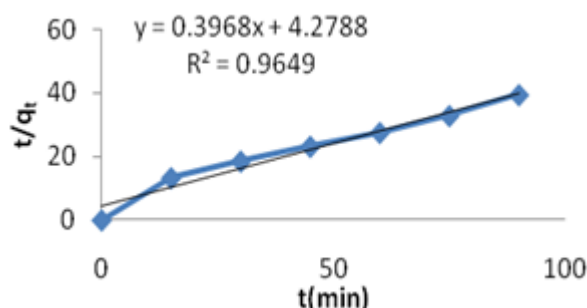
با توجه به نتایج بررسی مدل های سینتیکی جذب، ضریب همبستگی در سینتیک شبه درجه اول ۰/۹۵۴۴ و در سینتیک شبه درجه دوم ۰/۹۶۴۹ می باشد و q_e محاسبه شده از رابطه شبه درجه دوم با مقدار q_{exp} بدست آمده از آزمایش، دارای اختلاف کمتری می باشد که می توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب از سینتیک شبه درجه دوم پیروی می کند.

با پیروی فرآیند جذب از سینتیک درجه دوم می توان نتیجه



نمودار ۸: مدل سینتیکی شبه درجه اول برای جذب ۴ و ۲ دی کلروفلن توسط کیتوزان

بررسی حذف ۴و۲ دی کلروفلنل (DCP) با استفاده از کیتوزان از محیط های آبی



نمودار ۹: مدل سینتیکی شبه درجه دوم برای جذب ۴و۲ دی کلروفلنل توسط کیتوزان

جدول ۴: ثابت های جذب سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم

شبه درجه ۲				شبه درجه ۱			
$q_{exp}(mg/g)$	R^2	$q_e(mg/g)$	K_2	R^2	$q_e(mg/g)$	K_1	جذب شونده
۲/۲۸	۰/۹۶۴۹	۲/۵۱	۰/۰۳۶۸	۰/۹۵۴۴	۲/۶۷	۰/۰۵۳۴	۴و۲ دی کلروفلنل

کیتوزان به عنوان یک جاذب تجزیه پذیر و ارزان قیمت با راندمان قابل قبول درحذف ۴و۲ دی کلروفلنل از فاضلاب صنایع، استفاده نمود.

نتیجه گیری

باتوجه به نتایج مطالعه انجام شده بر روی حذف ۴و۲ دی کلروفلنل توسط کیتوزان، و ضرورت کاهش این آلاینده در خروجی فاضلاب ها صنایع تا حد استاندارد، می توان از

منابع

1. Mota JA, Chagas RA, Vieira EF, Cestari AR . Synthesis and characterization of a novel fish scale-immobilized chitosan adsorbent—Preliminary features of dichlorophenol sorption by solution calorimetry. J Hazard Mater 2012; 229: 346-353.
2. Renchao L, Xiaoying J, Mallavarapu M, Ravendra N, et al. Heterogeneous Fenton oxidation of 2, 4-dichlorophenol using iron-based nanoparticles and persulfate system. Chem Eng J 2015; 264: 587-594.
3. Chaliha S, Bhattacharyya KG, Wet oxidative method for removal of 2, 4, 6-trichlorophenol in water using Fe (III), Co (II), Ni (II) supported MCM41 catalysts. J Hazard Mater 2008; 150(3): 728-736.
4. Imtyaz H, Yongqing Zh , Shaobin H, Xiaozhe D. Degradation of p-chloroaniline by persulfate activated with zero-valent iron. Degradation of p-chloroaniline by persulfate activated with zero-valent iron. Chem Eng J 2012; 203: 269-276.
5. Raoov M, Mohamad S, Abas MR. Removal of 2, 4-dichlorophenol using cyclodextrin-ionic liquid polymer as a macroporous material: characterization, adsorption isotherm, kinetic study, thermodynamics. J Hazard Mater 2013; 263: 501-516.
6. Shaarani F.W , Hameed B.H. Batch adsorption of 2, 4-dichlorophenol onto activated carbon derived from agricultural waste. Desalination 2010; 255(1): 159-164.
7. Nasser A, Mingelgrin U. Birnessite-induced mechanochemical degradation of 2, 4-dichlorophenol. J Chemosphere 2014; 107: 175-179.
8. Al-Jiboury K.F.C. Adsorption of Phenol from Industrial Wastewater using Commercial Powdered Activated Carbon. J Selcuk Univ Natur Appl Sci 2013; 114-123.
9. Gholizadeh A, gholami M, kermani M, et al. Kinetic and equilibrium models for biosorption of Phenolic compounds on chemically modified seaweed, Cystoseira indica. J North Khorasan Univ Med Sci 2013; 4:683-693.
10. Siva Kumar N, Kalyani S, Veere M, et al., Biosorption of phenol and o-chlorophenol from aqueous solutions on to chitosan-calcium alginate blended beads. J Hazard Mater 2009; 162(1): 482-489.
11. Hasan Basri S, Duygu O, Ali G, et al. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto

- organomodified Tirebolu bentonite: equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *J Hazard Mater* 2009;172(1): 353-362.
12. Navarro A. E, Portales R. F. , Sun-Ko M.R. , et al. Effect of pH on phenol biosorption by marine seaweeds. *J Hazard Mater* 2008; 156(1): 405-411.
13. Bayramoglu, G., et al., Biosorption of phenol and 2-chlorophenol by *Funaliatrogii* pellets. *J Bioresour Technol* 2009;100(10): 2685-2691.
14. Kakavandi B, Jonidi Jafari A, Rezaei Kalantary R , et al. Synthesis and properties of Fe3O4-activated carbon magnetic nanoparticles for removal of aniline from aqueous solution: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Iranian J Environ Health Sci Eng* 2013;10(1):19.
15. Qadri S, Ganoe A, Haik Y. Removal and recovery of acridine orange from solutions by use of magnetic nanoparticles. *J Hazard Mater* 2009; 169(1): 318-323.
16. Shun Sh, Jinfeng R, Jun Ch, et al. Development of magnetic multiwalled carbon nanotubes combined with near-infrared radiation-assisted desorption for the determination of tissue distribution of doxorubicin liposome injects in rats. *J Chromatogr A* 2011; 1218(29): 4619-4626.
17. Zazouli M. A, Mahdavi Y, arafrashtehpour, M et al. Adsorption of Bisphenol from Industrial Wastewater by Modified Red Mud. *J Health Dev* 2013;1: 1-11.
18. Movahedian A, Mehdinejad MH, Bin B, et al. Alum coagulation protein efficiency combined with chitosan and *Moringa Avlyfradr* removal of colloidal particles and bacteria from a cost impact cloudy. *J Gorgan Uni Med Sci* 2009; 11(3) 60-69.
19. Monarul I , Shah M, Mahbubur R, et al. Chitin/chitosan: modifications and their unlimited application potential—an overview. *J Trends Food Sci Tech* 2007; 18(3): 117-131.
20. Monarul I , Shah M, Mahbubur R, et al. Preparation of Chitosan from Shrimp Shell and Investigation of Its Properties. *J BASIC APPL Sci* 2011; 11(1):77-80.
21. Organic Chemistry at CU Boulder. 2015. Available from: <http://orgchem.colorado.edu/>
22. Khorramfar S, Mahmoodi N. M, Arami M, et al. Dye removal from colored textile wastewater using *tamarindus indica* hull :Adsorption isotherm and kinetics study. *J Color Sci. Tech* 2009; 3: 81-88.
23. Gholizadeh A, Kermani M , Gholami M, et al. Comparative Investigation of 2-Chlorophenol and 4-Chlorophenol Removal Using Granulated Activated Carbon and Rice Husk Ash. *Iranian J Environ Health Sci* 2012;1(3) 66-79.
24. Shokohi R, Jafari J, Shirzad Siboni M, et al. Removal of Acid Blue 113 (AB113) dye from aqueous solution by adsorption onto activated red mud: a kinetic and equilibrium study. *J of Kurdistan Uni Med Sci* 2011; 16(2): 55-56.
25. Hameed B. Equilibrium and kinetics studies of 2, 4, 6-trichlorophenol adsorption onto activated clay. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Asp* 2007; 307(1): 45-52.
26. Armağan B, Turan M. Equilibrium studies on the adsorption of reactive azo dyes into zeolite. *Desalination* 2004; 170(1): 33-39.
27. Hall K. R , Eagleton L. C , Acrivos A , et al. Pore-and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. *Ind. Eng. Chem. Fundam* 1966;5(2): 212-223.
28. Wang J, Yi Q , Horan N , et al . Bioadsorption of pentachlorophenol (PCP) from aqueous solution by activated sludge biomass. *Bioresour. Technol* 2000; 75(2): 157-161.
29. Shokoohi R , Azizi S , Ghiasian A S , et al. Efficiency of the fungus *Aspergillus niger* biomass in Pentachlorophenol (PCP) absorption from aqueous solutions. *Int J Environ Health Eng* 2014; 7(2): 123-132.
30. Hii S. L, Yong S. Y. Wong C. L. Removal of rhodamine B from aqueous solution by sorption on *Turbinaria conoides* (Phaeophyta). *J APPL PHYCOL* 2009; 21(5): 625-631.
31. Sar A, Tuzen M. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on aluminum biosorption from aqueous solution by brown algae (*Padina pavonica*) biomass. *J Hazard Mater* 2009; 171(1): 973-979.
32. Kermani M, Pourmoghaddas H, Bina B, et al. Removal of phenol from aqueous solutions by rice husk ash and activated carbon. *Pak J Biol Sci* 2006;(9): 1905-1910.
33. Wu J , Yu H. Q. Biosorption of 2, 4-dichlorophenol from aqueous solution by *Phanerochaete chrysosporium* biomass: Isotherms, kinetics and thermodynamics. *J Hazard Mater* 2006;137(1): 498-508.
34. Ho Y S, McKay G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chem Eng J* 1998; 70(2): 115-124.
35. Vipasiri V, Shaomin L, Bo J, et al., Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials. *Chem Eng J* 2009; 148(2): 354-364.
36. Kavitha D , Namasivayam C. Capacity of activated carbon in the removal of acid brilliant blue: determination of equilibrium and kinetic model parameters. *Chem Eng J* 2008; 139(3): 453-461.
37. Wang J. P, Feng H. M, Yu H. Q. Analysis of adsorption characteristics of 2, 4-dichlorophenol from aqueous solutions by activated carbon fiber. *J Hazard Mater* 2007; 144(1): 200-207.

Evaluation of the Removal of 2,4 Dichlorophenol by Chitosan from Aqueous Solutions

Mehdi Salari, Fazlollah Changani*, Mohamad Darvish Motevali, Saeed Akbari

Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health,
Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

*E-mail: Changani_f@yahoo.com

Received: 17 Mar 2015 ; Accepted: 17 Jun 2015

ABSTRACT

Background: 2,4 dichlorophenol (DCP), one of the most chlorophenol compounds family with highly toxic effect, exists in agricultural areas, chlorinated waters, discharging wastewater of pulp industries and paper factories. Chlorophenols can cause damages to the kidneys, liver, pancreas and weaken the central nervous system (CNS). In the current study we would evaluate the adsorption of DCP by chitosan in aqueous environments.

Materials and Methods: In this study we evaluated the effect of operational parameters such as time (15-90min), pH values (3-9), initial concentration of DCP(15-100mg/l)and the dose of chitosan (0.1-0.9g) in a batch reactor. A spectrophotometer at wavelength of 280nm was used to measure the concentration of DCP. Freundlich and Langmuir isotherm models and Pseudo-first order kinetic models and Pseudo-second-order kinetic was drawn by using of the results obtained in the absorption process.

Results: Equilibrium time in the adsorption process was estimated to be 75 minutes (DCP Concentration -15mg/l, Chitosan Concentration – 0.5g and pH- 6.5) with 76% removal efficiency. PH=3 was calculated as the optimal PH in absorption process (DCP Concentration- 15mg/l, Chitosan Concentration- 0.5g and Time Equilibrium-75 min) with efficiency 79% and the value of efficiency decreased by increasing PH. In 15 mg/l concentration of DCP maximum adsorption with an efficiency of 79% was observed. (Chitosan Concentration – 0.5g, Time Equilibrium -75 min and pH-3) and the maximum 87% adsorption efficiency of DCP was observed at the 0.08mg/l absorbent dose of chitosan. (DCP Concentration - 15mg/l, time equilibrium-75 min and pH=3). Adsorption process follows of Freundlich isotherm with correlation coefficient of 0.9599 and the pseudo second order kinetic model with correlation coefficient of 0.9649.

Conclusion: According to results of the study, chitosan can be used to remove of DCP from industrial wastewater due to of its perfect characteristics such as biodegradability, resurgent ability, low cost and adsorption acceptable efficiency.

Keywords: 2,4 dichlorophenol, Chitosan, Industrial Wastewater, Adsorption process