بررسی حذف ۲و٤ دی کلروفنل (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: ۱۳۹٤/۳/۲۷

چکیده

زمینه و هدف: ۲و٤ دی کلروفنل (DCP) یکی از ترکیبات بسیار سمی کلروفنل ها می باشد که در مناطق کشاورزی، آب ضدعفونی شده توسط کلر، فاضلاب خروجی صنایع خمیر کاغذ و کارخانه های کاغذ دیده می شود. کلروفنل 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 (۱۰۰min- ۱۵)، pH (۹-۳)، غلظت های اولیهDCP (۱۰۰mg/l- ۱۵) و دوز جاذب کیتوزان (۰/۹g-۰/۱) در راکتور ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت و برای سنجش غلظت DCP از دستگاه اسپکتروفتومتری در طول موج ۲۸۰nm 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=٦/٥، ۱۵mg/l- غلظتDCP و ۰/٥g- غلظت کیتوزان) با ۷٦٪ حذف بدست آمد. pH=۳ بعنوان pH بهینه در فرآیند جذب (۱۵mg/l- غلظتDCP، ۰/٥g- غلظت کیتوزان و ۷٥min- زمان تعادل) با راندمان ۷۹٪ بدست آمد و با افزایش pH راندمان کاهش یافت. درغلظت ۱٥mg/l از DCP (pH=۳، ۰/٥ g- غلظت کیتوزان و ۷٥min- زمان تعادل) بیشترین حذف با راندمان ۷۹٪ مشاهده گردید و دوز ۰/۸gجاذب کیتوزان (pH=۳، ۱٥mg/l- غلظت DCP و ۷٥min- زمان تعادل) با راندمان ۸۷٪ بیشترین حذف DCP را بهمراه داشت. فرآیند جذب از ایزوترم فروندلیخ با ضریب همبستگی ۰/۹٥۹۹ و از مدل سینتیکی شبه درجه دوم با ضریب همبستگی ۹٦٤۹/ ۰پیروی 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: ۲و٤ دی کلروفنل، کیتوزان، فاضلاب صنایع، فرآیند جذب

مقدمه

ترکیبات فنولی یکی از معمولی ترین آلاینده هایی است که شامل مجموعه گسترده ای از مواد شیمیایی آلی فنولی و مشتقات این ترکیب می شوند. اغلب ترکیبات فنلی شامل، فنل، کلروفنل ها، نیتروفنل ها و آمینوفنل ها می باشند[1]. کلروفنل ها یکی از زیرمجموعه های این گروه است که دارای سمیت و COD بالا و زیست تجزیه پذیری پایینی است و اثرات زیان

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

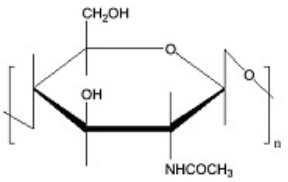
ایمیل: Changani_f@yahoo.com - **شماره تماس:** ۰۲۱-۸۸۹٥٤۹۱٤

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-09-09]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.3.198]

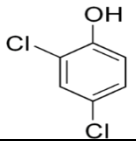
باری بر روی موجودات زنـده و سـلامتی انسـان در غلظتهـای پایین ایجاد می کند.[۲-٤] معمـولی تـرین کلروفنـل هـا شـامل ٤ کلروفنل، ۲و٤ دی کلروفنل و ٤،۲و٦ تری کلروفنل می باشند[۵]. ۲و٤ دی کلروفنل(DCP) یکی از ترکیبات بسیار سمی کلروفنل ها می باشد که در درجه حرارت هـوای آزاد، جامـد و بحالـت کریستالهای بدون رنگ و قابلیت انحلال بالایی در الکـل دارد[٦]. بیشترین استفاده از DCP ها در ساختار حشـرکش هـا و آفـت کش ها می باشد و بعنوان یک ترکیب مهم در تولید محصولات ضد حشرات موذی، آنتی سپتیک و گندزداهای بـذرها اسـتفاده می شود[۷]. آلاینـده مقـاوم و مکـررا در منـاطق کشـاورزی، آب ضدعفونی شده توسط کلر، فاضـلاب خروجـی صـنایع خمیـر کاغذ و کارخانه کاغذ دیده می شود[۲]. از آن جایی که کلروفنـل ها باعث آسـیب بـر روی کلیـه هـا، کبـد، پـانکراس، تضـعیف سیستم اعصاب مرکزی و دناتوراسـیون مولکـول پـروتئین مـی شود، سازمان حفاظت محیط زیست(EPA) این ترکیب ها را را بعنوان یک آلاینده پر خطر طبقه بنـدی کـرده اسـت[۵]. سـازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده آمریکا (UEPA)، فنـول و مشتقات آن را بعنوان ۱۱ ترکیب از ۱۲٦ ترکیب شیمیایی درنظر گرفته است که در کلاس آلاینده های با تراز خطرات بالا طبقـه بندی نموده است[۸]. EPA توصیه مـی کنـد غلظـت DCP در آب آشامیدنی نباید از ۰/۰۳ mg/l بیشتر شـود[۹]. سـازمان بهداشـت جهانی (WHO) حد مجاز آن را در آب آشامیدنی ۱µg/l توصیه می نماید و حداکثر غلظت مجاز آن را در فاضلاب برای تخلیه به منابع آبهای سطحی۱ mg/l توصیه نموده است[۱۰ و ۱۱]. تـاکنون روش های حـذف مختلفـی از جملـه فرآینـدهای بیولـوژیکی، اکسیداسیون شیمیایی، استخراج توسـط حـلال هـا، سـوزاندن، اسمز معکوس، روشهای الکتروشـیمیایی و پرتـو افکنـی بـرای حذف مقادیر اضافی فنل و ترکیبات فنلی به کار رفتـه اسـت[۱۲]. اکثر این روش ها دارای معایبی نظیر هزینه بالا، راندمان پـایین، نیاز به پیش تصفیه قبل از فرآیند تصفیه اصلی و تولیـد آلاینـده های مازاد می باشند[۱۳]. فرآیند جذب در مقایسه با تکنیک هـای دیگر تصفیه از نظر هزینه اولیه، استفاده مجدد از پساب، سادگی و انعطاف پذیری در طراحی، بهره برداری آسان و غیر حسـاس بودن به آلاینده ها و ترکیبات سـمی، دارای برتـری مـی باشـد. تولید پساب با کیفیت بالا و عدم ایجاد مواد خطرناک مانند ازن و رادیکالهای آزاد از مزایای دیگر این روش بحساب می آید[۱٤-۱٦]. امروزه محققین بدنبال جـاذب هـای طبیعـی ماننـد سـبوس برنج، پوست نارگیل، خاکستر، خاک اره، خاک رس و .... بـرای فرآیند جذب می باشند که از نظر اقتصادی بـه صـرفه باشـد و دارای راندمان بالا در جذب باشد[۱۷]. کیتوزان یک جاذب و پلـی الکترولیت کاتیونی طبیعی با وزن مولکولی بـالا مـی باشـد کـه دارای گروه های شـیمیایی هیدروکسـیل، کربوکسـیل، آمـین و آمیدی می باشد[۱۸]. این جاذب از ضایعات خرچنگ و میگـو بـه وسیله دی استیلاسیون کیتین تهیه می شود[۱۹].

جدول ۱: خصوصیات کیتوزان و ۲و٤ دی کلروفنل

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

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-09-09]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.3.198]

2,4Dichlorophenol CAS Number: 120-83-2		C6H4Cl2O	163 g/mol

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

مواد و روش‌ها

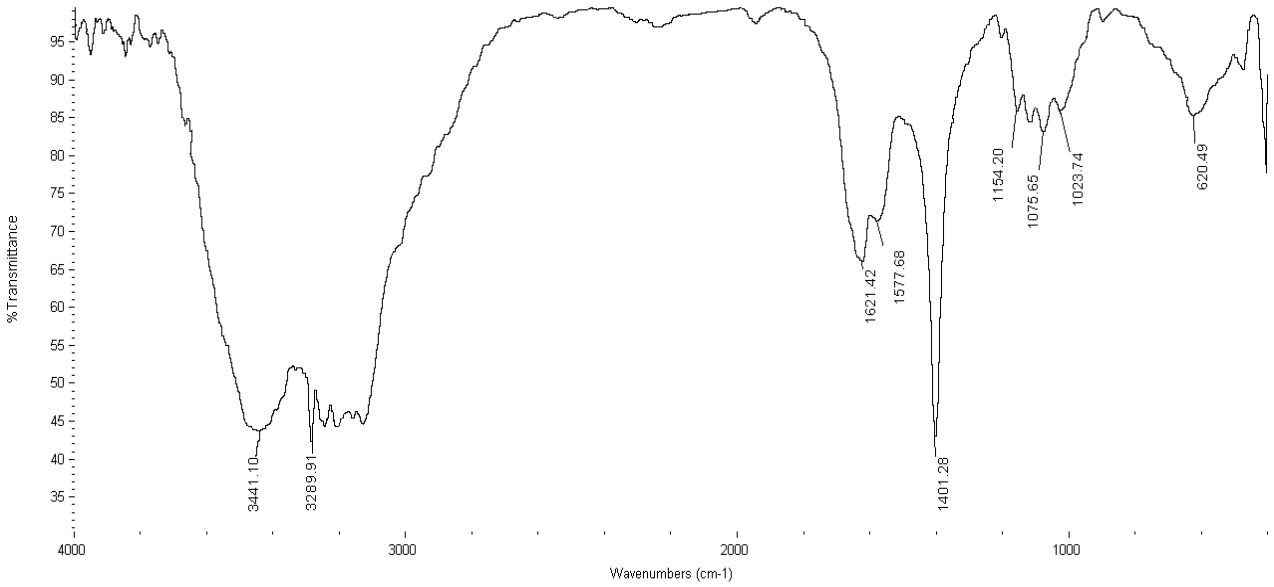
مطالعه از نوع مطالعه تجربی در دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران طی سال ۱۳۹۳ بر روی نمونه های فاضلاب آماده شده مشابه فاضلاب های صنعتی برای بررسی کارایی جذب ترکیب DCP توسط کیتوزان انجام گرفت. اسید و باز مصرفی با درجه خلوص ۹۹٪ و DCP با درجه خلوص ۹۸٪ از شرکت مرک تهیه شد. برای ساخت غلظت های مختلف آلاینده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

روش آماده‌سازی کیتوزان

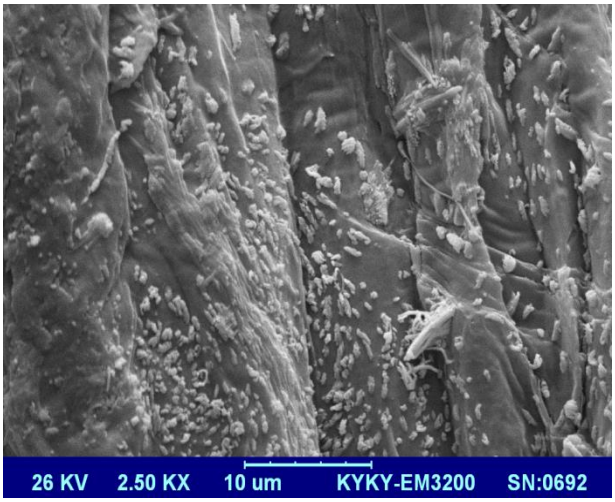
پس از شستشوی پوسته میگو با مقدار کافی آب، آن را در دمای محیط در حضور نور خورشید به مدت یک هفته قرار داده تا کاملا خشک گردد و توسط آسیاب پوسته میگو را به حالت پودری در آوردیم تا برای مراحل استخراج کیتین و کیتوزان آماده شود. ابتدا به منظور معدنی زدایی، پودر میگو را به نسبت (w/v) ۱/۱٤ در اسید کلردریک یک نرمال به مدت ۳٦ساعت قرار داده شد. سپس با آب دو بار تقطیر محصول تولیدی را شستشو داده و به مدت ۲٤ ساعت در معرض دمای محیط قرار گرفت تا کاملا خشک شود. در مرحله پروتئین زایی، ماده بدست آمده از مرحله قبل را با نسبت (w/v)۱/۱۲در سود ۵ درصد به مدت ۲٤ساعت 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 (w/v)۱/۱٤ اضافه گردید و 72ساعت در دمای محیط قرار دادیم. ترکیب حاصله با آب دو بار تقطیر شستشو داده شد و محصول تولیدی کیتوزان حاصل گردید[۲۰].

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-09-09]

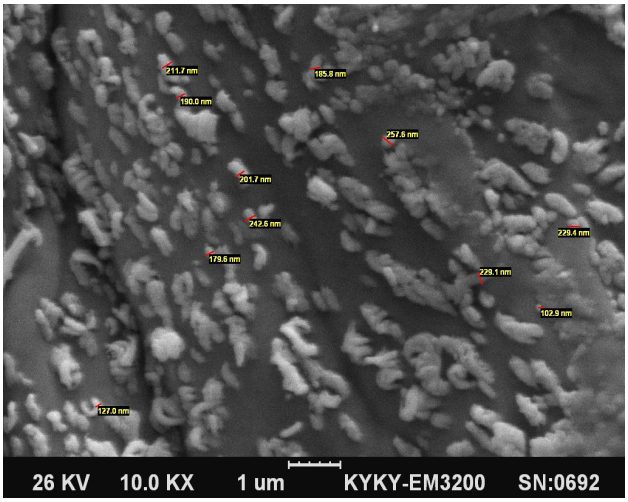
[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.3.198]



شکل ۱: عکس FT-IR ترکیب کیتوزان



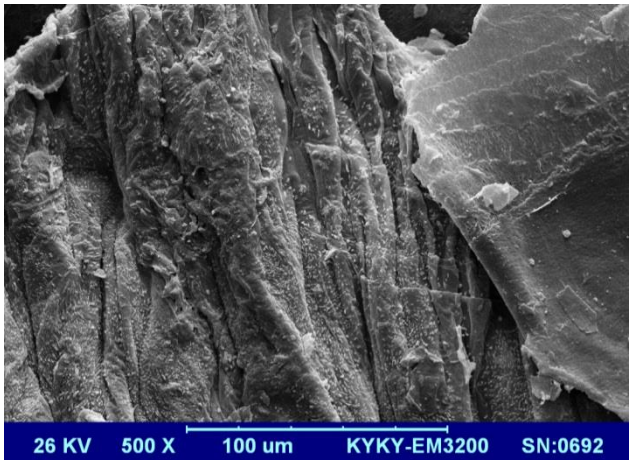
شکل ۲: عکس SEM با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰



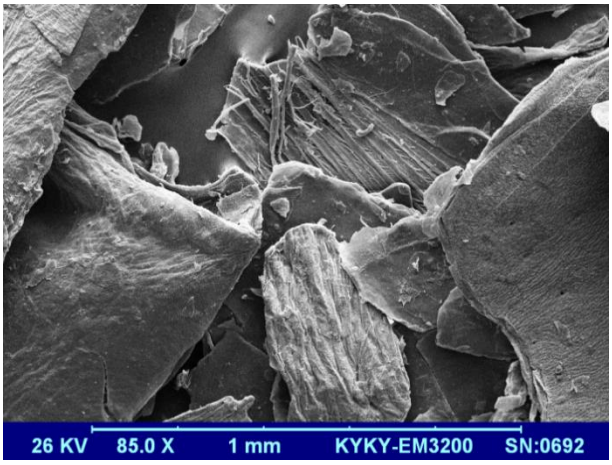
شکل ۳: عکس SEM با بزرگنمایی ۲۵۰۰

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-09-09]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.3.198]



شکل ٤: عکس SEM با بزرگنمایی ۵۰۰



شکل ۵: عکس SEM با بزرگنمایی ۸۵

عکس (عکس۱) FT-IR Spectrometer در دانشکده داروسازی دانشگاه علوم پزشکی تهران از کیتوزان گرفته شد که نشان دهنده حضور گروه های عاملی آمینی (طول موج۱۶۲۱.۴۲و۳۲۸۹.۹۱) و هیدروکسیلی (طول موج۱۴۰۱.۲۸و۳۴۴۱.۱۰) در کیتوزان می باشد[۲۱]. عکس های (عکس۲، ۳، ٤و ۵) گرفته شده توسط Scanning (SEM) Electro Microscope ساخت کارخانه KYKY مدل EM3200، مشخصات و خصوصیات ساختاری جاذب کیتوزان را نشان می‌دهد.

مطالعات در سیستم ناپیوسته

آزمایشات انجام شده بصورت ناپیوسته در دمای آزمایشگاه (^{0}C ۳ ±۲۱) انجام گرفت. حجم تمام محلول های ساخته شده در این مطالعه ۱۰۰mlدر 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 ۰/٤۵میکرون، 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 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

تاثیر متغیر زمان برظرفیت جذب DCP توسط کیتوزان در زمان های ۱۵، ۳۰، ٤۵، ٦۰، 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، ٦.۵، ۹ و ۱۱ مورد آزمایش قرار گرفت.pH طبیعی نمونه ٦.۵ مشاهده شد و ازاسید 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.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-09-09]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.3.198]

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، ٤٥، ۷۵ و ۱۰۰mg/l) مورد بررسی قرار گرفت که زمان تعادل، ظرفیت جذب و مدل های سینیتیکی (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[۲٤]. در حالی که مدل سینتیکی درجه دوم رفتار کلی فرآیند جذب را پیش بینی میکند[۲۵]. پس از تعیین زمان تعادل با آزمایش های سینیتکی، آزمایش های تعادلی برای بررسی رابطه تغییرات دوز جاذب (۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/٤، ۰/۵، ۰/٦، 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[۲٦]. 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 درنظر 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[۵]. جهت تعیین ظرفیت جذب از رابطه زیر استفاده می کنیم.

$$Qe = \frac{(C0 - Ce)V}{M}$$

دراین رابطه Qe ظرفیت جذب در حالت تعادل برحسب (mg/g)، C_0 غلظت اولیه DCP برحسب(mg/l)، Ce 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

ایزوترم لانگمویر	$\frac{Ce}{qe} = \frac{1}{bq0} + \frac{1}{q0}Ce$
ایزوترم فروندلیخ	$\log qe = \log Kf + \frac{1}{n}\log Ce$
سینتیک شبه درجه اول	$\ln(qe - qt) = \ln qe - Kt$
سینتیک شبه درجه دوم	$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k2qe^2} + \frac{1}{qe^2}t$

جدول ۲: وضعیت ایزوترم لانگمویر در R_L های مختلف

وضعیت ایزوترم	مقدار R_L
نامطلوب	$R_L>1$

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-09-09]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.3.198]

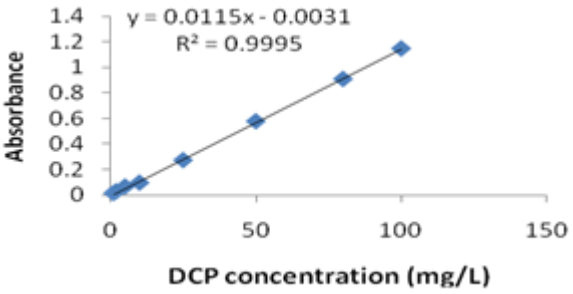
خطی	$R_L=1$
مطلوب	$0<R_L<1$
تغییر ناپذیر	$R_L=0$

در مدل های سینتیکی، qe و qt 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].

$$RL = \frac{1}{1+bC0}$$

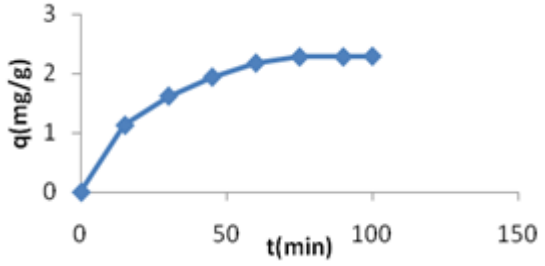
بحث و نتیجه‌گیری

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 بسیارضروری در فرآیند جذب، زمان تعادل می‌باشد که درآزمایشات 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 غلظت باقیمانده ۳/٦ 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 برروی حذف فنل با جاذب اصلاح شده بنتونیت از محول آبی مطالعه ای انجام دادند که زمان ٦۰ دقیقه بعنوان زمان تعادل تعیین گردید[۱۱]. قلیزاده و همکارانش زمان ٦۰ دقیقه و ۱۲۰ دقیقه را در جذب ۲- کلروفنل و ٤- کلروفنل توسط کربن فعال و خاکستر سبوس برنج به ترتیب بدست آوردند[۲۳].



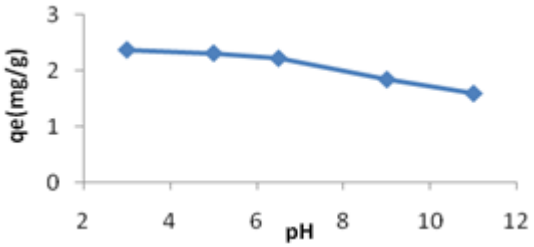
نمودار ۲: تاثیر زمان تماس بر جذب DCP توسط کیتوزان (دوز جاذب **g** ۰/۵، غلظت ۲و٤ دی کلروفنل **mg/l** ۱۵)

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 ۳/۱۵mg/l بدست آمده است. همانطور که در نمودار مشخص است با افزایش pH میزان جذب کاهش پیدا می کند. درpH=۳ گروه آمینی به آسانی پروتونه می شود و باعث جذب الکترواستاتیک بین DCP و کیتوزان خواهد شد. با

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-09-09]

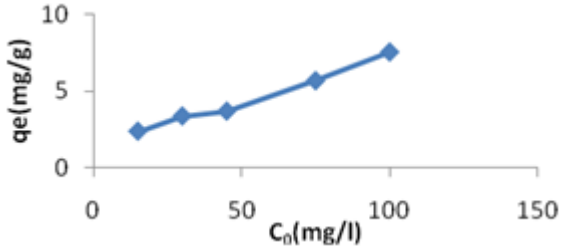
[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.3.198]

افزایش PH محلول میزان OH افزایش پیدا مـی کنـد و ترکیـب DCP هم بشکل نمک در محلول وجود دارد که باعـث رقابـت در کسب مکان های جذب می شود و کاهش راندمان جاذب را در پی دارد [۲۶] . از پارامترهای تاثیر گذار در جذب



نمودار ۳: تاثیر **pH** بـر جـذب ۲و٤ دی کلروفنـل (دوز جـاذب **g** ۰/۵، زمان تماس ۷۵ دقیقه و غلظت ۲و٤ دی کلروفنل **mg/l** ۱۵)

PK_a ترکیب آلاینـده مـی باشـد. PK_a نشـان دهنـده ی pH است که نیمی از ترکیب های محلول در نمونه بصورت بـاردار و نیمی بصورت خنثی می باشـند. در pH هـای بـالاتر از PK , DCP بیشتر بحالت آنیونی و در pH های پایینتر از PK_a، DCP بیشتر بحالت مولکولی تغییر می یابد. ایـن در حـالی اسـت کـه ترکیبات کلروفنلی در شکل مولکولی و یونی آب دوسـت مـی باشند و در شکل آنیونی از حالـت آب دوسـتی ایـن ترکیبـات کاسته می شود. از آنجا که PK_a ترکیـب DCP در حـدود ٤/۰۹ است، فرآیند جذب بایستی در pH های پایین تر از PK_a بعلـت کاهش نیرویه دافعه افزایش بیابد.[۲۸] آقای شکوهی و همکارانش در سال ۱۳۹۳ مطالعه ای در خصوص بررسی کـارایی بیـومس قارچ آسپرژیلوس نیجر در جذب پنتا کلروفنل انجام دادنـد کـه نتایج تحقیقشان افزایش جذب با کاهش pH را به همراه داشت و با نتایج این مطالعه مشابهت داشت.[۲۹] راندمان حذف غلظـت های مختلف DCP در غلظت هـای ۱۵ تـا ۱۰۰ میلـی گـرم در لیتر با زمان تماس ۷۵دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نمودار ٤ می توان نتیجه گرفت کـه بـا افـزایش غلظـت DCP، درصدحذف کاهش پیدا می کند، بطوری که با افـزایش غلظـت DCP از ۱۵ میلی گرم در لیتر به ۱۰۰ میلی گرم در لیتـر میـزان حذف از ۷۹٪ به ۳۷/٦٪ درصد کاهش پیدا می کند که مهمترین علت آن می تواند کاهش سـطوح موجـود بـر روی جـاذب بـا افزایش غلظت DCP باشد.[۳۰و۳۱]



نمودار ٤: تاثیر غلظت ۲و٤دی کلروفنل در فرآینـد جـذب(دوز جـاذب g ۰/۵، زمان تماس ۷۵ دقیقه و pH-۳)

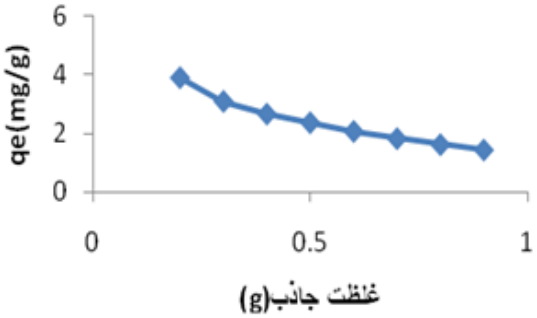
این در حالی است که در غلظت بالاتر ظرفیت جذب یـا همـان q_e افزایش می یابد، بطوری که مقدار جذب از ۱۱/۸۵ mg/l بـه ۳۷.٦ mg/l افزایش پیدا کرده است که می تواند بـدلیل افـزایش احتمال برخورد و تماس بین DCP با جاذب کیتـوزان باشـد.[۳۲] Wu و همکاران در مطالعه ای که برروی حذف DCP در محیط های آبی توسط بیومس قارچ کرایزوسپوریوم انجام دادند که بـا افزایش جذب در واحد جرم جاذب و کـاهش رانـدمان جـذب دست یافتند که با نتایج این مطالعه مشابهت دارد.[۳۳]

تغییرات غلظت جاذب و تاثیر آن بر میزان حـذف DCP در نمودار ٤ نشان داده شده است. همانطور که در شکل مشـخص است با افزایش غلظت میزان جذب افزایش یافته است، بطوری که در غلظت ۰/۸ گرم کیتوزان ۸۷٪ جذب و در غلظت ۲ گـرم 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 جـاذب، سـطح قابـل دسترس برای جذب بسرعت با یون های DCP اشباع میشود و میزان حذف DCP کاهش می یابد.[۳۱] از طرفی دیگر با افـزایش غلظت جاذب سطوح قابل دسترس جـاذب نسـبت بـه مقـدار DCP بیشتر شده و میزان جذب DCP نسـبت بـه واحـد جـرم جاذب کاهش پیدا می کند و مقدار q_e روند کاهشی دارد.[۱۷]

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-09-09]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.3.198]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.3.198] [Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-09-09]



نمودار۵: تاثیر غلظت جاذب در جذب ۲و٤ دی کلروفنل (غلظت ۲و٤ دی کلروفنل ۱۵mg/l، زمان تماس ۷۵ دقیقه و pH-۳)

نتایج بررسی مدل های ایزوترمی لانگمویر و فرندولیخ 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 تعبیت می کند. این درحالی است که ضریب همبستگی مدل لانگمویر ۰/۸۹٦۵ 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 ٦) که به ترتیب مقادیر ۱/۰٦۱۷ و ۱/۵٤۲ 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 ۰/۱٤٤ می‌باشند. 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 ۰/٦٤۸۵ 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 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.[٦و٣٤] 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]

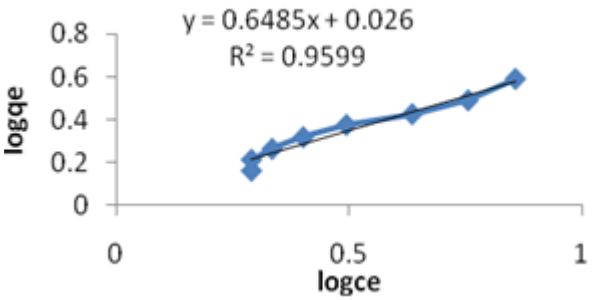
ثابت های k_1 و q_e در مدل سینتیکی شبه درجه اول ، با استفاده از شیب و عرض از مبدا رابطه خطی نمودار $\ln(q_e/q_t)$ نسبت به زمان بدست آمد که به ترتیب مقادیر ۲/٦۷ و ۰/۰۵۳٤ محاسبه گردید و ثابت های q_e و k_2 در مدل سینتیکی شبه درجه دوم با استفاده از شیب و عرض از مبدا رابطه خطی نمودار t/q_t نسبت به زمان بدست آمد که به ترتیب مقادیر ۲/۵۱ و ۰/۰۳٦۸ محاسبه گردید.

جدول۳: ثابت های ایزوترم جذب فروندلیخ و لانگمویر

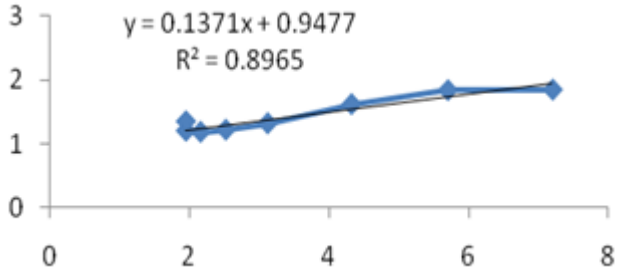
	مدل جذب فروندلیخ			مدل جذب لانگمویر		
جذب شونده	$(K_f mg/g)$	n	R^2	$(mg/g)\ q_0$	(l/mg) b	R_L	R^2
۲و٤دی کلروفنل	۱/۰٦۱۷	۱/۵٤۲	۰/۹۵۹۹	۷/۲۹۹	۰/۱٤٤	۰/۳۱۵٦	۰/۸۹٦۵

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-09-09]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.3.198]



نمودار ۶: مدل ایزوترم فروندلیخ برای جذب ۲و٤ کلروفنل توسط کیتوزان

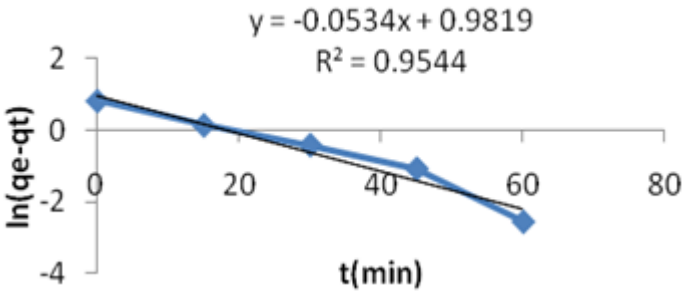


نمودار ۷: مدل ایزوترم لانگمویر برای جذب ۲و٤ دی کلروفنل توسط کیتوزان

با توجه به نتایج بررسی مدل های سینتیکی جذب، ضریب همبستگی در سینتیک شبه درجه اول ۰/۹۵٤٤و در سینتیک شبه درجه دوم ۰/۹٦٤۹ 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 می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب از سینتیک شبه درجه دوم پیروی‌می‌کند.

با پیروی فرآیند جذب از سینتیک درجه دوم می توان نتیجه گرفت که مکانیسم های جذب شیمیایی بوسیله نیروهای والانسی از طریق اشتراک گذاری یا تبادل الکترون، عامل جذب DCP برروی کیتوزان می‌باشد.[۳۵]

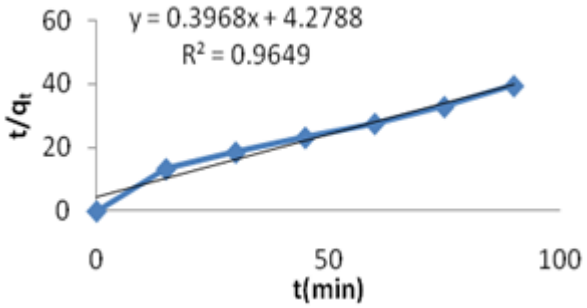
Namasivayamو همکارانش در سال ۲۰۰۳ و Wang و همکارا نش در سال ۲۰۰۷ مطالعاتی انجام دادند که با نتایج این مطالعه مشابهت دارد [۳۶و۳۷].



نمودار ۸: مدل سینتیکی شبه درجه اول برای جذب ۲و٤ دی کلروفنل توسط کیتوزان

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-09-09]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.3.198]



نمودار۹: مدل سینتیکی شبه درجه دوم برای جذب ۲و٤ دی کلروفنل توسط کیتوزان

جدول ٤: ثابت های جذب سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم

	شبه درجه ۱			شبه درجه ۲			
جذب شونده	K_1	q_e(mg/g)	R^2	K_2	q_e(mg/g)	R^2	q_{exp}(mg/g)
۲و٤ دی کلروفنل	۰/۰۵۳٤	۲/٦۷	۰/۹۵٤٤	۰/۰۳٦۸	۲/۵۱	۰/۹٦٤۹	۲/۲۸

نتیجه‌گیری

باتوجه به نتایج مطالعه انجام شده بر روی حذف ۲و٤ دی کلروفنل توسط کیتوزان، و ضرورت کاهش این آلاینده در خروجی فاضلاب ها صنایع تا حد استاندارد، می توان از کیتوزان به عنوان یک جاذب تجزیه پذیر و ارزان قیمت با راندمان قابل قبول درحذف ۲و٤ دی کلروفنل از فاضلاب صنایع، استفاده نمود.

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

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-09-09]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.3.198]

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-Chrorophenol 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. HoY 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.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-09-09]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.3.198]

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 adsorbtion 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, Absorption process

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-09-09]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.3.198]