

بررسی حذف ۲و۴ دی کلروفنل (DCP) با استفاده از کیتوزان از محیط های آبی

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

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

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

چکیده

زمینه و هدف: ۲و۴ دی کلروفنل (DCP) یکی از ترکیبات بسیار سمی کلروفنل ها می باشد که در مناطق کشاورزی، آب ضدغوفونی 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 (۰-۱۵ min)، pH (۳-۹)، غلظت های اولیه DCP (۰-۱۰۰ mg/l) و دوز جاذب کیتوزان (۰/۱-۱/۰ 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=۶/۰) - غلظت DCP ۰/۵ mg/l - غلظت کیتوزان) با ۷۶٪ حذف بدست آمد. pH=۳ بعنوان pH بهینه در فرآیند جذب (۰/۵ mg/l) - غلظت DCP ۰/۵ g - غلظت کیتوزان و زمان تعادل) با راندمان ۷۹٪ بدست آمد و با افزایش pH راندمان کاهش یافت. در غلظت ۰/۵ g pH=۳ (DCP ۱۵ mg/l) از غلظت کیتوزان و زمان تعادل) بیشترین حذف با راندمان ۷۹٪ مشاهده گردید و دوز ۰/۸ g دوز جاذب کیتوزان (۳=۰/۵ g pH=۳ - غلظت DCP ۰/۱۵ mg/l - زمان تعادل) با راندمان ۸۷٪ بیشترین حذف DCP را بهمراه داشت. فرآیند جذب از ایزوترم فروندلیخ با ضریب همبستگی ۹۰۹۹٪ و از مدل سینتیکی شبه درجه دوم با ضریب همبستگی 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 کلروفنل، کیتوزان، فاضلاب صنایع، فرآیند جذب

مقدمه

مشتقات این ترکیب می شوند. اغلب ترکیبات فنلی شامل، فنل، کلروفنل ها، نیتروفنل ها و آمینوفنل ها می باشند^۱. کلروفنل 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: ۰۲۱-۸۸۹۵۶۴۹۱۴

می نماید و حداکثر غلظت مجاز آن را در فاضلاب برای تخلیه به منابع آبهای سطحی 1 mg/l توصیه نموده است.^{۱۰}^{۱۱}. تاکنون روش‌های حذف مختلفی از جمله فرآیندهای بیولوژیکی، اکسیداسیون شیمیایی، استخراج توسط حلال‌ها، سورازاندن، اسمز معکوس، روش‌های الکتروشیمیایی و پرتو افکنی برای حذف مقادیر اضافی فلز و ترکیبات فلزی به کار رفته است.^{۱۲}. اکثر این روش‌ها دارای معایبی نظیر هزینه بالا، راندمان پایین، نیاز به پیش تصفیه قبل از فرآیند تصفیه اصلی و تولید آلاینده‌های مازاد می‌باشند.^{۱۳}. فرآیند جذب در مقایسه با تکنیک‌های دیگر تصفیه از نظر هزینه اولیه، استفاده مجدد از پساب، سادگی و انعطاف‌پذیری در طراحی، بهره برداری آسان و غیر حساس بودن به آلاینده‌ها و ترکیبات سمی، دارای برتری می‌باشد. تولید پساب با کیفیت بالا و عدم ایجاد مواد خطرناک مانند ازن و رادیکالهای آزاد از مزایای دیگر این روش بحساب می‌آید.^{۱۴}^{۱۵}. امروزه محققین بدنیال جاذب‌های طبیعی مانند سبوس برنج، پوست نارگیل، خاکستر، خاک اره، خاک رس و ... برای فرآیند جذب می‌باشند که از نظر اقتصادی به صرفه باشد و دارای راندمان بالا در جذب باشد.^{۱۶}. کیتوزان یک جاذب و پلی‌الکترولیت کاتیونی طبیعی با وزن مولکولی بالا می‌باشد که دارای گروه‌های شیمیایی هیدروکسیل، کربوکسیل، آمین و آمیدی می‌باشد.^{۱۷}. این جاذب از ضایعات خرچنگ و میگو به وسیله دی استیلاسیون کیتین تهیه می‌شود.^{۱۸}.

باری بر روی موجودات زنده و سلامتی انسان در غلظتهاي پايانين ايجاد مي كند.^{۱۹}^{۲۰} معمولي ترين كلروفنل‌ها شامل ۴ كلروفنل، ۲ و ۴ دی كلروفنل و ۴، ۶ و ۶ ترى كلروفنل می‌باشند.^{۲۱} ۲ دی كلروفنل (DCP) يكى از ترکيبات بسيار سمی كلروفنل‌ها می‌باشد که در درجه حرارت هوای آزاد، جامد و بحالت كريستالهای بدون رنگ و قابلیت اتحال بالای در الکل دارد.^{۲۲} بيشترین استفاده از DCP‌ها در ساختار حشرکش‌ها و آفت‌کش‌ها می‌باشد و بعنوان يك ترکيب مهم در توليد محصولات ضد حشرات موذی، آنتی سپتیک و گندزداهای بذرها استفاده می‌شود.^{۲۳} آلاینده مقاوم و مکررا در مناطق کشاورزی، آب ضد عفونی شده توسط کلر، فاضلاب خروجی صنایع خمیر کاغذ و کارخانه کاغذ دیده می‌شود.^{۲۴} از آن جایی که كلروفنل‌ها باعث آسيب بر روی كليه‌ها، كبد، پانکراس، تضعييف سистем اعصاب مرکزي و دناتوراسيون مولکول پروتئين می‌شود، سازمان حفاظت محیط زیست (EPA) اين ترکيب‌ها را را بعنوان يك آلاینده پر خطر طبقه‌بندي کرده است.^{۲۵} سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده آمریکا (UEPA)، فنول و مشتقان آن را بعنوان ۱۱ ترکيب از ۱۲۶ ترکيب شیمیایی درنظر گرفته است که در کلاس آلاینده‌های با تراز خطرات بالا طبقه‌بندي نموده است.^{۲۶} EPA توصیه می‌کند غلظت DCP در آب آشامیدنی نباید از 0.03 mg/l بيشتر شود.^{۲۷} سازمان بهداشت جهانی (WHO) حد مجاز آن را در آب آشامیدنی $1\mu\text{g/l}$ توصیه

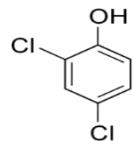
جدول ۱: خصوصیات کیتوزان و ۲ و ۴ دی کلروفنل

نام	ساختار شیمیایی	رابطه شیمیایی	جرم مولکولی
Chitosan CAS Number: 9012-76-4		$(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_5)_n$	110-150 g/mol

بررسی حذف ۴ و ۲ دی کلروفنل (DCP) با استفاده از کیتوزان از محیط های آبی

163 g/mol

C6H4Cl2O



2,4Dichlorophenol CAS
Number: 120-83-2

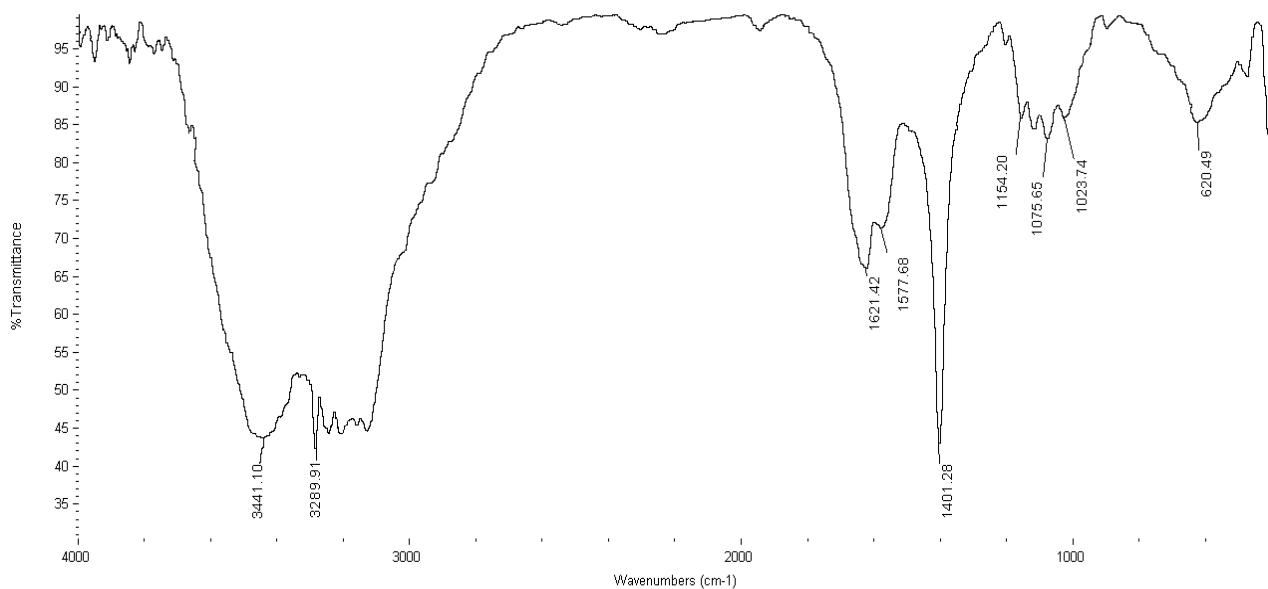
روش آماده سازی کیتوزان

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 (w/v) ۱/۱۴ در اسید کلردریک یک نرمال به مدت ۳۶ ساعت قرار داده شد. سپس با آب دو بار تقطیر محصول تولیدی را شستشوی داده و به مدت ۲۴ ساعت در معرض دمای محیط قرار گرفت تا کاملاً خشک شود. در مرحله پرتوئین زایی، ماده بدست آمده از مرحله قبل را با نسبت (w/v) ۱۲/۱ در سود ۵ درصد به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد قرار دادیم تا پرتوئین موجود در ماده حذف و کیتین تولید شود. برای تولید کیتوزان، کیتین خشک شده را در سود ۷۰ درصد به نسبت (w/v) ۱/۱۴ اضافه گردید و ۷۲ ساعت در دمای محیط قرار دادیم. ترکیب حاصله با آب دو بار تقطیر شستشوی داده شد و محصول تولیدی کیتوزان حاصل گردید.^{۲۰}.

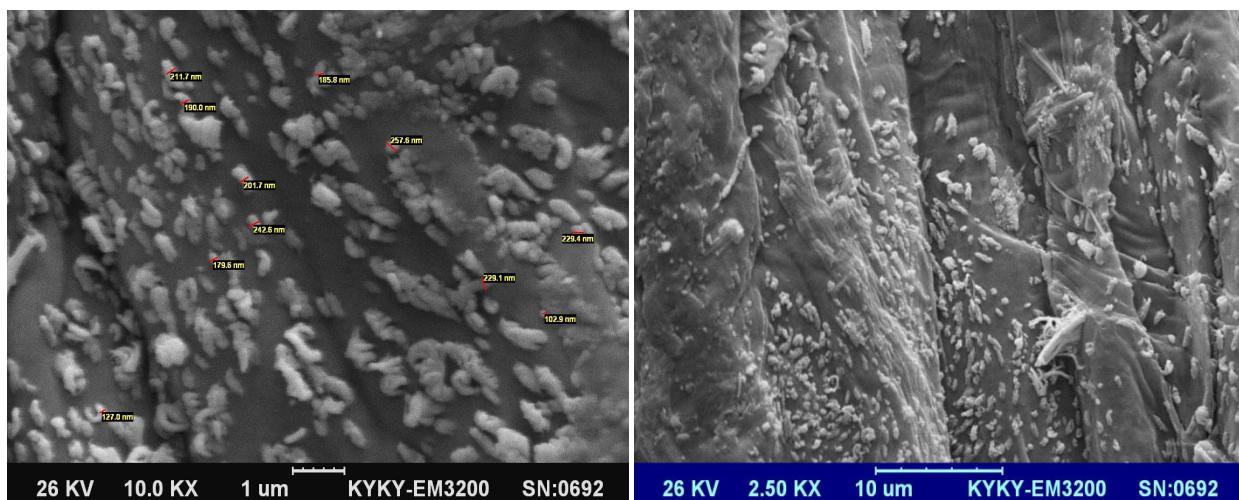
ما در این تحقیق در نظر داریم که از کیتوزان بعنوان یک جاذب طبیعی غیرسمی و تجزیه پذیر که از طریق مکانیسم های خشی سازی بار، جذب و پل زنی بین ذرات عمل جذب را انجام می دهد، برای جذب DCP در فاضلاب صنایع استفاده کنیم.^{۱۸}.

مواد و 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 غلطت های مختلف آلاینده از محلول استوک DCP که با حل نمودن ۱ گرم از این ترکیب در یک لیتر آب دو بار تقطیر تهیه می شود، استفاده گردید.



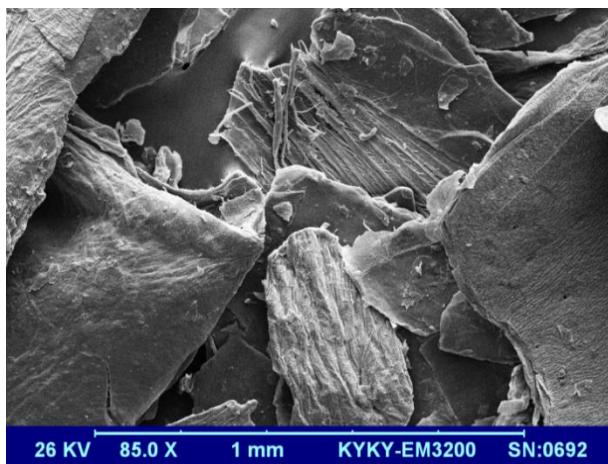
شکل ۱: عکس FT-IR ترکیب کیتوزان



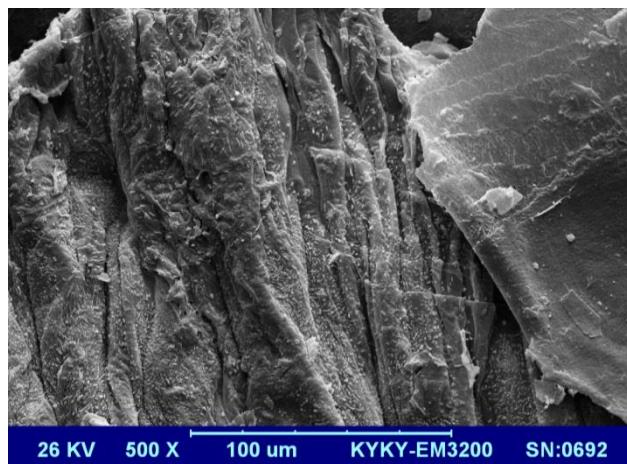
شکل ۳: عکس SEM با بزرگنمایی ۲۵۰۰

شکل ۲: عکس SEM با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰

بررسی حذف دی کلروفنل (DCP) با استفاده از کیتوزان از محیط های آبی



شکل ۵: عکس SEM با بزرگنمایی ۸۵



شکل ۴: عکس SEM با بزرگنمایی ۵۰۰

سنجهش 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 مقدادیر بدست آمده در دوبار تکرار میباشد.

اثرات زمان

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

pH اثرات

اثرات pH محلول در حذف DCP در محدوده از pH های ۳، ۵، ۶.۵ و ۱۱ مورد آزمایش قرار گرفت. pH طبیعی نمونه 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 ۳۲۸۹.۹۱ و ۱۶۲۱.۴۲) و هیدروکسیلی (طول موج ۳۴۴۱.۱۰ و ۱۴۰۱.۲۸) در کیتوزان می باشد.^۱ عکس های (عکس ۲، ۳، ۴ و ۵) گرفته شده توسط Scanning EM3200 Electro Microscope ساخت کارخانه KYKY مدل مشخصات و خصوصیات ساختاری جاذب کیتوزان را نشان می دهد.

مطالعات در سیستم ناپیوسته

آزمایشات انجام شده بصورت ناپیوسته در دمای آزمایشگاه $30\pm 21^{\circ}\text{C}$ 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 سانتریفیوژ Heraeus Labofuge 200 در دور ۲۵۰۰ rpm به مدت ۵ دقیقه قرار داده شد. سپس توسط فیلتر ۰/۴۵ میکرون، کیتوزان بطور کامل جدا گردید برای تعیین غلظت DCP نمونه های بدست آمده از دستگاه PerkinElmer LAMBDA 25 در طول موج ۲۸۰ nm استفاده شد و میزان جذب UV/Vis

فرض بر این است که فرآیند جذب در سطوح یکنواخت و همگن جاذب بصورت تک لایه ای اتفاق می‌افتد و هیچگونه واکنشی بین مولکول‌های ماده جذب شده رخ نمی‌دهد. در این مدل سایت‌های جذب شیوه بهم و با انرژی یکسان درنظر گرفته می‌شوند.^{۷۷} در حالی که در مدل فروندلیخ فرض بر این است فرآیند جذب در سطوح هتروژن و ناهمگون با انرژی های متفاوت سایت‌های جاذب اتفاق می‌افتد و عمل جذب بصورت تک لایه ای نمی‌باشد.^۶ جهت تعیین ظرفیت جذب از رابطه زیر استفاده می‌کنیم.

$$Qe = \frac{(C_0 - Ce)V}{M}$$

در این رابطه Qe ظرفیت جذب در حالت تعادل بر حسب C_0 (mg/g)، Ce (mg/l)، V حجم محلول بر حسب لیتر و M جرم جاذب بر حسب گرم می‌باشد. در جدول ۲ پارامترهای K_F و n ثابت‌های فروندلیخ که به ترتیب ظرفیت جذب و شدت جذب را نشان می‌دهد و q_0 و b پارامترهای مدل لانگمویر را نشان می‌دهد که به ترتیب به حداقل ظرفیت جذب و انرژی جذب مربوط می‌شود.

ایزوترم و سینتیک فرآیند جذب

به منظور طراحی سیستم‌های جذب سطحی، آزمایشات تعادلی فرآیند جذب جهت رسم مدل‌های ایزوترمی و سینتیکی ضروری می‌باشد.^{۷۲} در آزمایشات سینتیکی تغییرات جذب DCP با توجه به متغیرهای زمان و غلظت‌های (DCP، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۷۵ و ۱۰۰ mg/l) مورد بررسی قرار گرفت که زمان تعادل، ظرفیت جذب و مدل‌های سینتیکی (شبه درجه اول و شبه درجه دوم) جذب بدست می‌آید.^{۳۳} مدل سینتیک درجه اول در فرآیند جذب در محیط‌های آبی کاربرد زیادی دارد. در این مدل فرض بر این است که نسبت جذب ماده حل شده در زمان با غلظت اثبات متناسب می‌باشد.^{۷۴} در حالی که مدل سینتیکی درجه دوم رفتار کلی فرآیند جذب را پیش‌بینی می‌کند.^{۷۵} پس از تعیین زمان تعادل با آزمایش‌های سینتیکی، آزمایش‌های 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 ایزوترم‌های فروندلیخ و لانگمویر جهت تعیین ارتباط تعادلی ماده جاذب و غلظت DCP استفاده شد.^{۷۳} ایزوترم‌ها جذب نحوه قرارگیری مولکول‌ها را بین فاز مایع و جامد در حالت تعادل نشان می‌دهند.^{۷۶} در مدل لانگمویر

جدول ۲: روابط ایزوترمی و سینتیکی

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

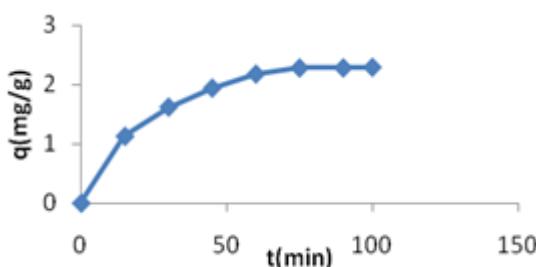
جدول ۲: وضعیت ایزوترم لانگمویر در R_L های مختلف

مقدار R_L	وضعیت ایزوترم
$R_L > 1$	نامطلوب

بررسی حذف $2\text{ و }4$ دی کلروفنل (DCP) با استفاده از کیتوزان از محیط های آبی

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

غلظت باقیمانده $3/6 \text{ mg/l}$ مشاهده گردید. درصد حذف در زمانی های بالاتر از 75 دقیقه دارای تغییرات غیر محسوسی می باشد. علت افزایش جذب با افزایش زمان را می توان بدليل 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 بروی حذف فنل با جاذب اصلاح شده بنتونیت از محول آبی مطالعه ای انجام دادند که زمان 60 دقیقه بعنوان زمان تعادل تعیین گردید.^{۱۱} قلیزاده و همکارانش زمان 60 دقیقه و 120 دقیقه را در جذب $2\text{-}4$ -کلروفنل توسط کربن فعال و خاکستر سبوس برنج به ترتیب بدست آوردند.^{۲۳}



نمودار **۲**: تأثیر زمان تماس بر جذب DCP توسط کیتوزان (دوز جاذب 0.5 g ، غلظت $2\text{ و }4$ دی کلروفنل 15 mg/l)

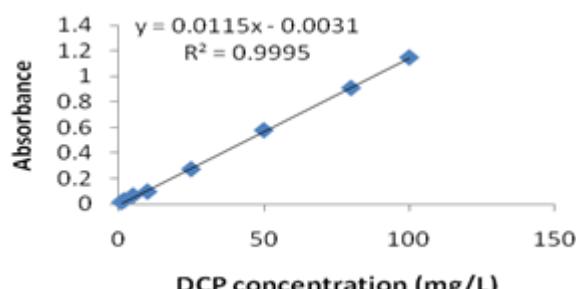
در نمودار **۳** تأثیر pH بر میزان حذف DCP نشان داده شده است که بیشترین درصد حذف در $\text{pH}=3$ با راندمان 79% و غلظت باقیمانده 15 mg/l بدست آمده است. همانطور که در نمودار مشخص است با افزایش pH میزان جذب کاهش پیدا می کند. در $\text{pH}=3$ گروه آمینی به آسانی پروتونه می شود و باعث جذب الکترواستاتیک بین DCP و کیتوزان خواهد شد. با

در مدل های سیتیکی، qt و qe ظرفیت جذب را در حالت تعادل نشان می دهند و k_1 و k_2 نشان دهنده ای ضرایب سرعت جذب می باشند. R_L یکی دیگر از پارامترهای مدل لانگمویر می باشد که وضعیت شب نمودار را نشان می دهد که در این رابطه b ثابت لانگمویر و $C_0(\text{mg/l})$ بیشترین غلظت اولیه DCP می باشد.^۶

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

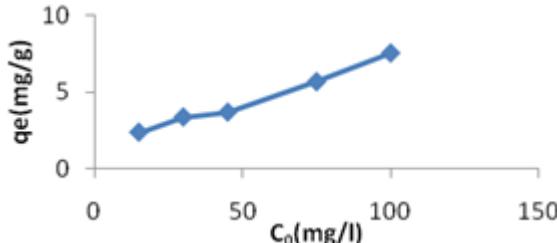
بحث و نتیجه گیری

به منظور تعیین غلظت DCP در اسپکتروفتومتری منحنی کالیبراسیون در غلظت های $2, 5, 10, 25, 50, 80, 100$ و 120 میلی گرم در لیتر رسم گردید که دارای ضریب همبستگی 0.9995 می باشد.



نمودار **۱**: منحنی کالیبراسیون تعیین غلظت DCP در غلظت های $2, 5, 10, 25, 50, 80, 100$ و 120 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** تأثیر زمان تماس بر جذب DCP توسط کیتوزان نشان داده شده است. بیشترین حذف DCP توسط کیتوزان در زمان 75 دقیقه با راندمان 76% و

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

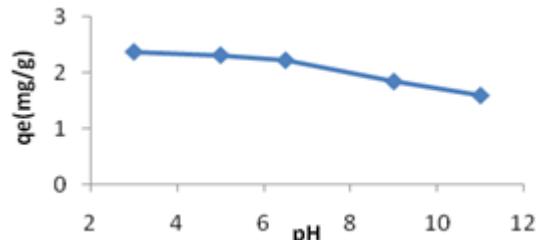


نمودار ۴: تاثیر غلظت ۲۰۴ دی کلروفنل در فرآیند جذب (دوز جاذب ۵/۰، زمان تماس ۷۵ دقیقه و pH-۳)

این در حالی است که در غلظت بالاتر ظرفیت جذب یا همان q_e افزایش می یابد، بطوری که مقدار جذب از ۱/۸۵ mg/l به ۱۱/۸۵ 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 برروی حذف DCP در محیط های آبی توسط بیومس قارچ کرایزوپوریوم 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 دسترس برای جذب، میزان جذب و راندمان حذف افزایش پیدا می کند درحالی که 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 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}

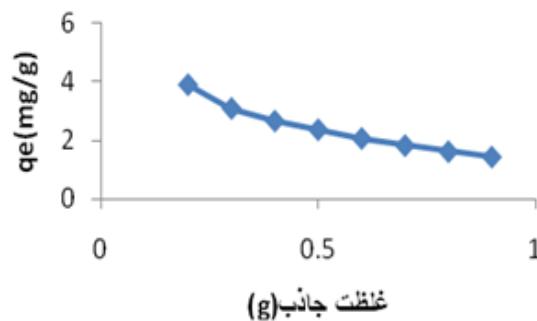
افزایش PH محلول میزان OH افزایش پیدا می کند و ترکیب DCP هم بشکل نمک در محلول وجود دارد که باعث رقابت در کسب مکان های جذب می شود و کاهش راندمان جاذب را در پی دارد.^{۳۴} از پارامترهای تاثیر گذار در جذب



نمودار ۵: تاثیر pH بر جذب ۲۰۴ دی کلروفنل (دوز جاذب ۵/۰، زمان تماس ۷۵ دقیقه و غلظت ۲۰۴ دی کلروفنل ۱۵ mg/l)

PK_a ترکیب آلاینده می باشد. PK_a نشان دهنده pH است که نیمی از ترکیب های محلول در نمونه بصورت باردار و نیمی بصورت خشی می باشند. در pH های بالاتر از PK_a، DCP بیشتر بحالت آنیونی و در pH های پاییتر از PK_a، DCP بیشتر بحالت مولکولی تغییر می یابد. این در حالی است که ترکیبات کلروفنلی 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 باستی در pH های پایین تر از PK_a بعلت کاهش نیرویه دافعه افزایش بیابد.^{۳۵} آقای شکوهی و همکارانش در سال ۱۳۹۳ مطالعه ای در خصوص بررسی کارایی بیومس قارچ آسپرژیلوس نیجر در جذب پتا کلروفنل انجام دادند که نتایج تحقیقشان افزایش جذب با کاهش pH را به همراه داشت و با نتایج این مطالعه مشابهت داشت.^{۳۶} راندمان حذف غلظت های مختلف DCP در غلظت های ۱۵ تا ۱۰۰ میلی گرم در لیتر با زمان تماس ۷۵ دقیقه موردن 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٪ درصد کاهش پیدا می کند که مهمترین

بررسی حذف ۲ و ۴ دی کلروفنل (DCP) با استفاده از کیتوزان از محیط های آبی



نمودار ۵: تاثیر غلظت جاذب در جذب ۲ و ۴ دی کلروفنل (pH=۳ و pH=۴)

(غلظت ۲ و ۴ دی کلروفنل 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 فرونالدیخ می باشد.^{۳۴} با توجه به پیروی فرآیند جذب از ایزوترم فرونالدیخ 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

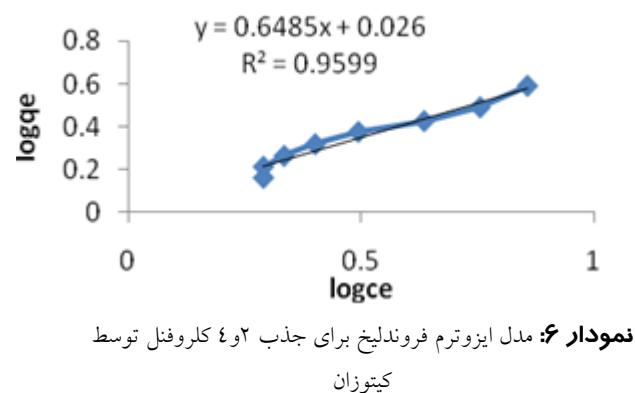
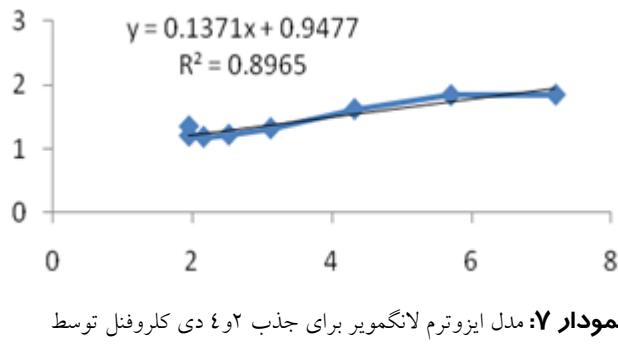
ثابت های k_1 و k_2 در مدل سیتیکی شبه درجه اول ، با استفاده از شیب و عرض از مبدأ رابطه خطی نمودار $\ln(q_e/q_t)$ نسبت به زمان بدست آمد که به ترتیب مقادیر $2/67$ و $0/0534$ محاسبه گردید و ثابت های q_0 و n در مدل سیتیکی شبه درجه دوم با استفاده از شیب و عرض از مبدأ رابطه خطی نمودار q_e/t نسبت به زمان بدست آمد که به ترتیب مقادیر $2/51$ و $0/0368$ محاسبه گردید.

نتایج بررسی مدل های ایزوترمی لانگمویر و فرنالدیخ برای جاذب و آلاندینه در جدول ۳ آمده است. با توجه به ضریب همبستگی R^2 و اطلاعات بدست آمده از مدل های ایزوترم فرونالدیخ و لانگمویر، فرآیند جذب DCP بر روی کیتوزان از مدل فرونالدیخ با ضریب همبستگی $0/9599$ تعیین می کند. این درحالی است که ضریب همبستگی مدل لانگمویر $0/8965$ می باشد.

مقادیر K_f و n در رابطه فرونالدیخ از نمودار خطی $\log q_{eq}$ در مقابل $\log C_{eq}$ بدست آمده است (نمودار ۶) که به ترتیب مقادیر $1/0617$ و $1/0542$ 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 $7/299$ و $0/144$ می باشند. ثابت فرونالدیخ 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 فرونالدیخ می باشد که 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 فرونالدیخ و لانگمویر

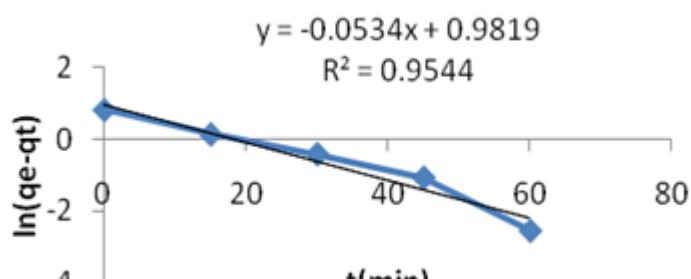
مدل جذب لانگمویر				مدل جذب فرونالدیخ				جذب شونده
R^2	R_L	$(l/mg) b$	$(mg/g) q_0$	R^2	n	$(K_f mg/g)$	۲ و ۴ دی کلروفنل	
$0/8965$	$0/3156$	$0/144$	$7/299$	$0/9599$	$1/0542$	$1/0617$		



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

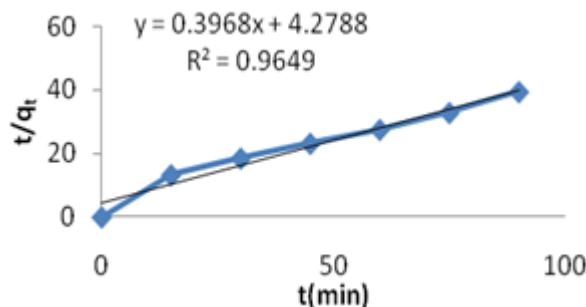
با توجه به نتایج بررسی مدل های سیتیکی جذب، ضریب همبستگی در سیتیک شبه درجه اول ۹۵۴۴ و در سیتیک شبه درجه دوم ۹۶۴۹ می باشد و q_{exp} محاسبه شده از رابطه شبه درجه دوم با مقدار q_{exp} بدست آمده از آزمایش، دارای اختلاف کمتری می باشد که می توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب از سیتیک شبه درجه دوم پیروی می کند.

با پیروی فرآیند جذب از سیتیک درجه دوم می توان نتیجه



نمودار ۸: مدل سیتیکی شبه درجه اول برای جذب ۲ و ۴ دی کلروفنل توسط کیتوزان

بررسی حذف ۲ و ۴ دی کلروفنل (DCP) با استفاده از کیتوزان از محیط های آبی



نمودار ۹: مدل سیتیکی شبه درجه دوم برای جذب ۲ و ۴ دی کلروفنل توسط کیتوزان

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

شبه درجه ۲				شبه درجه ۱				جذب شونده
q _{exp} (mg/g)	R ²	q _e (mg/g)	K ₂	R ²	q _e (mg/g)	K ₁		
۲/۲۸	۰/۹۶۴۹	۲/۵۱	۰/۰۳۷۸	۰/۹۵۴۴	۲/۶۷	۰/۰۵۳۴	۲ و ۴ دی کلروفنل	

کیتوزان به عنوان یک جاذب تجزیه پذیر و ارزان قیمت با راندمان قابل قبول در حذف ۲ و ۴ دی کلروفنل از فاضلاب صنایع، استفاده نمود.

نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج مطالعه انجام شده بر روی حذف ۲ و ۴ دی کلروفنل توسط کیتوزان، و ضرورت کاهش این آلاینده در خروجی فاضلاب ها صنایع تا حد استاندارد، می توان از

منابع

- 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.
- 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.
- Chalih 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.
- Imtyaz H, Yongqing Zh , Shaobin H, Xiaoze 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.
- 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.
- 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.
- Nasser A, Mingelgrin U. Birnessite-induced mechanochemical degradation of 2, 4-dichlorophenol. *J Chemosphere* 2014; 107: 175-179.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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 *Funalia trogii* 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, arafraztehpour,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 . Biodesorption 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.

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