

Biosorption of Bisphenol A by Agricultural Waste: A Kinetic and Isothermic Study

Davoud Balarak¹, Mahtab Aghakhani², Yousef Mahdavi³, Ali Joghataei^{2*}

¹Department of Environmental Health, Health Promotion Research Center, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran.

²Student Research Committee, Qom University of Medical Sciences, Qom, Iran.

³Student Research Committee, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran.

***Corresponding Author:**
Ali Joghataei, Student Research Committee, Qom University of Medical Sciences, Qom, Iran.

Email:
joghataei69@yahoo.com

Received: 28 Apr, 2016

Accepted: 2 Jun, 2016

Abstract

Background and Objectives: Bisphenol A is a phenolic compound, which even in low concentration, is harmful and toxic for human and environment and is abundantly found in industrial effluents. In the present study, the removal of bisphenol A by Canola wastes, was investigated.

Methods: In this experimental study, first canola waste was collected and their stem was removed, and then were dried in fur (105°C for 24h) and were sized using ASTM. The changes of pH, adsorbent dosage, contact time, and bisphenol A concentration, were assessed and the remaining concentration of bisphenol A was analyzed using HPLC. Equilibrium data were investigated by various types of adsorption isotherms and kinetics.

Results: In this study, the specific surface area of adsorbent was 52.5m²/g. The maximum absorption of bisphenol A was obtained at pH=3, adsorbent dosage was 4g/L and contact time was 75 min. The bisphenol A removal efficiency decreased from 98.9% to 65.4% with increasing concentrations of bisphenol A from 25 to 200mg/L. Also, the results of adsorption study showed the highest correlation with the Langmuir isotherm and pseudo second-order kinetic model.

Conclusion: According to the results of the current study, bisphenol adsorbent can be used as an effective and low-cost adsorbent to treat the industrial wastewater and/or aqueous solution containing phenolic compounds.

Keywords: Bisphenol A; Adsorption; Canola oil.

جذب زیستی بیس فنل A توسط زائدات کشاورزی: بررسی ایزوترمی و سینتیکی

داود بلارک^۱، مهتاب آقاخانی^۲، یوسف مهدوی^۳، علی جغتایی^{*۲}

چکیده

زمینه و هدف: بیس فنل A از ترکیبات فنل می باشد که حتی در غلظت های بسیار کم برای انسان و محیط زیست، خطرناک و سمی بوده و در فاضلاب های صنعتی به فراوانی یافت می شود. در مطالعه حاضر، حذف بیس فنل A به وسیله زائدات گیاه کلزا بررسی گردید.

روش بررسی: در این مطالعه تجربی، ابتدا زائدات کلزا، جمع آوری و ساقه آنها جداسازی شد، سپس در فور (دمای ۱۰۵ درجه سانتیگراد، به مدت ۲۴ ساعت)، خشک و با استفاده از الک های استاندارد ASTM، سایزبندی شدند. تغییرات pH، دوز جذب، زمان تماس و غلظت بیس فنل مورد بررسی قرار گرفت و غلظت باقی مانده بیس فنل A با استفاده با HPLC آنالیز گردید. داده های تعادلی به وسیله انواع ایزوترم ها و سینتیک های جذب بررسی شدند.

یافته ها: در این مطالعه، سطح ویژه جذب، ۵۲/۵ مترمربع بر گرم بود. حداکثر جذب بیس فنل A در pH برابر با ۳ و دوز جذب، ۴ گرم بر لیتر و زمان تماس، ۷۵ دقیقه به دست آمد. با افزایش غلظت بیس فنل از ۲۰۰-۲۵ میلی گرم بر لیتر، کارایی حذف، از حدود ۹۸/۹٪ به ۶۵/۴٪ کاهش یافت. همچنین نتایج مطالعه جذب، بیشترین همبستگی را با مدل لانگمیر و سنتیک درجه ۲ نشان داد.

نتیجه گیری: با توجه به نتایج مطالعه حاضر، از جاذب بیس فنل می توان به عنوان یک جاذب مؤثر و ارزان قیمت برای تصفیه فاضلاب های صنعتی و یا محلول های آبی حاوی ترکیبات فنلی استفاده کرد.

کلید واژه ها: بیس فنل A؛ جذب سطحی؛ روغن کلزا.

^۱گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات ارتقای سلامت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران.

^۲کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی قم، قم، ایران.

^۳کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران.

*نویسنده مسئول مکاتبات:

علی جغتایی، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی قم، قم، ایران؛

آدرس پست الکترونیکی:

joghataei69@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۹۵/۲/۸

تاریخ پذیرش: ۹۵/۳/۱۲

لطفاً به این مقاله به صورت زیر استناد نمایید:

Balarak D, Aghakhani M, Mahdavi Y, Joghataei A. Biosorption of bisphenol a by agricultural waste: A kinetic and isothermic study.
Qom Univ Med Sci J 2017;11(4):90-101.[Full Text in Persian]

مقدمه

فنل و ترکیبات فنل، به عنوان آلاینده مضر شناخته شده‌اند؛ زیرا این ترکیبات در غلظت‌های پایین نیز برای موجودات زنده مضر بوده و به‌طور گسترده در محلول‌های صنعتی یافت می‌شوند (۲،۱). بیس فنل A (با وزن مولکولی ۲۲۸/۲۹ گرم برمول)، یکی از ترکیبات آلی موجود در فاضلاب‌های صنعتی است که دارای هیدروکربن آروماتیک و از مشتقات دی‌فنیل متان بوده و حلالیت کمی در آب دارد و در طبیعت بسیار سمی است (۴،۳). این ماده بی‌رنگ، رطوبت‌پذیر و کریستالی است که در اثر اکسیداسیون در هوا به رنگ صورتی درمی‌آید و پس از حل شدن در آب، خاصیت بسیار کم اسیدی به آب می‌دهد (۵).

بیس فنل A، به‌طور گسترده در ساخت پلاستیک‌های پلی‌کربناته، اپوکسی رزین، در صنایع بسته‌بندی مواد غذایی، بطری و لوله‌های آب، رنگ‌های پودری، لنت‌های اتوماتیک، تولید پنجره‌های نوری، کاغذهای حرارتی، تجهیزات پزشکی و محصولات مختلف صنعتی استفاده می‌شود (۷،۶). از عوارض در معرض قرارگیری با بیس فنل می‌توان به کاهش اسپرم، سرطان پستان، سرطان پروستات، کاهش باروری و اختلال هورمونی اشاره کرد (۸). از آنجا که بیس فنل A همچون ترکیبات فنل، ماده‌ای سمی بوده و در عین حال، کاهش و حذف بیولوژیکی آن نیز بسیار مشکل است، لذا در فهرست‌های آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان (IARC) و سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا، جزء آلاینده‌های دارای اولویت و خطرناک معرفی شده و حدود سخت‌گیرانه‌ای برای تخلیه آن به محیط زیست در نظر گرفته شده است (۹). به‌طور کلی، غلظت بیس فنل A در آب‌های سطحی از ۰/۱-۰/۰۵ گرم برلیتر متفاوت است، ولی در برخی رودخانه‌ها به‌علت ورود فاضلاب‌های صنعتی تا حد ۰/۴ گرم برلیتر بالا می‌باشد (۱۱،۱۰). بیش از یک میلیون تن از بیس فنل A، سالانه در جهان تولید می‌شود که حدود ۰/۵ میلیون تن آن در اروپا است (۱۳،۱۲). بنابراین، به‌منظور حفظ سلامت انسان و محیط‌زیست؛ بهره‌گیری از روش‌های ارزان‌قیمت و اقتصادی در حذف بیس فنل از فاضلاب‌های صنعتی، از اهمیت ویژه‌ای در کشورهای در حال توسعه برخوردار است. امروزه، از روش‌های مختلفی برای تصفیه آب و فاضلاب حاوی ترکیبات فنل استفاده می‌شود.

این روش‌ها شامل: روش‌های بیولوژیک، فرآیندهای غشایی، فرآیندهای اکسیداسیون شیمیایی و بیولوژیکی، روش‌های الکتروشیمیایی، پرتودهی و جذب سطحی و ... می‌باشد (۱۵،۱۴). اما غالب این روش‌ها دارای معایبی چون هزینه بالای تصفیه، نیاز به تصفیه اضافی، تشکیل فرآورده‌های جانبی خطرناک، راندمان پایین و قابلیت کاربرد برای غلظت‌های محدودی از آلاینده‌ها هستند (۱۷،۱۶). یکی از فرآیندهای مؤثر برای حذف ترکیبات فنلی، جذب است که یک روش کم‌هزینه و مؤثر بوده و انعطاف‌پذیری و سهولت طراحی، بهره‌برداری آسان و حساس نبودن به آلاینده‌های سمی از مزایای آن می‌باشد (۱۹،۱۸). در سالهای اخیر، استفاده از گیاهان به‌عنوان جاذب برای جذب آلاینده‌ها، به‌علت داشتن دو برتری نسبت به جاذب‌های دیگر، در اولویت قرار گرفته است: اولاً گیاهان، آلاینده را از محیط زیست حذف کرده و دوماً باعث مصرف پسماندهای گیاهی می‌شوند که هر سال محیط زیست هزینه هنگفتی را برای جمع‌آوری و حمل‌ونقل آنها پرداخت می‌کند (۲۱،۲۰). به‌همین جهت در سالهای اخیر استفاده از بیومس عدسک آبی، آذولا، کاه برنج و گندم، گیاه کانولا، گیاه تلخه (جهت حذف آلاینده‌ها) رو به افزایش بوده که نتایج بسیار خوبی را نیز به همراه داشته است (۲۳،۲۲). ساقه کلزا یکی از پسماندهای لیگوسلولزی است که تولید آن در ایران و جهان به دلیل افزایش تولید و مصرف روغن‌های گیاهی در حال افزایش است. تحقیقات نشان می‌دهد میزان پسماندهای حاصل از کشت و برداشت گیاه کلزا در مزارع کشور در سال ۱۳۸۵ بیش از ۵۸ هزار تن بوده که بخش قابل توجهی از آن به‌عنوان پسماندهای کشاورزی در خاک مناطق کشاورزی باقی مانده و یا سوزانده می‌شود (۲۴). گیاه کلزا با نام دیگر کانولا و اسم علمی *Canola napus* در کارخانجات تولید مواد غذایی و روغن نباتی، کاربرد فراوان دارد (۲۱). وجود ترکیباتی مانند سلولز، لیگنین، سیلیکا و جایگاه‌های سطحی مناسب در این گیاه، آن را به یک جاذب مؤثر در جذب ترکیبات آلی از محلول آبی تبدیل کرده است (۲۲). پژوهش حاضر با هدف بررسی امکان استفاده از زائدات گیاه کلزا جهت حذف بیس فنل A از محلول‌های آبی انجام شد. در این مطالعه عواملی چون زمان تماس، pH محلول، غلظت بیس فنل A و دوز جاذب بر

سرانجام جاذب آماده شده تا زمان استفاده در دیسکاتور نگهداری شد. جهت تعیین ظرفیت جذب و راندمان حذف، از رابطه ۱ و ۲ استفاده شد (۲۶،۲۵).

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

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

در این رابطه R راندمان، q_e ظرفیت جذب برحسب میلی گرم به ازای هر گرم جاذب، C_o غلظت اولیه بیس فنل A برحسب میلی گرم برلیتر، C_e غلظت بیس فنل A در زمان t برحسب میلی گرم برلیتر، M جرم جاذب برحسب گرم، V حجم نمونه برحسب لیتر می باشد.

آزمایشها به صورت ناپیوسته و با تغییر ۴ فاکتور زمان تماس (۱۲۰، ۹۰، ۷۵، ۶۰، ۴۵، ۳۰، ۲۰، ۱۰ و ۱۵ دقیقه)، pH (۳-۱۱)، غلظت اولیه بیس فنل A (۱۵۰، ۱۰۰، ۵۰، ۲۵، ۱۰ و ۲۰۰ میلی گرم برلیتر) و دوز جاذب (۵/۶، ۴/۵، ۳/۴، ۲/۳، ۱/۲، ۱/۴ و ۸ گرم برلیتر) صورت گرفت. به منظور تعیین زمان تماس بر میزان ظرفیت جذب، مقدار ۴ گرم جاذب به محلول بیس فنل A با غلظت ۲۵ میلی گرم برلیتر و pH برابر با ۳ اضافه گردید. سپس نمونه ها بر روی شیکر گذاشته شدند و سرعت اختلاط (۱۸۰ دور در دقیقه) تنظیم شد. در ادامه، در زمان تماس های مختلف مورد نظر، نمونه از روی شیکر برداشته شد و با ۳۶۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفوژ گردید. نمونه صاف شده جهت سنجش مقدار بیس فنل A باقی مانده مورد استفاده قرار گرفت. به منظور تعیین اثر pH در عملکرد جاذب، مقدار ۴ گرم جاذب در محلول بیس فنل A با غلظت ۲۵ میلی گرم برلیتر در مدت ۷۵ دقیقه و در pH مختلف قرار داده شد و بدین ترتیب pH بهینه نیز به دست آمد. از زمان تماس و pH بهینه جهت به دست آوردن غلظت و دوز جاذب بهینه استفاده گردید. تمام مراحل آزمایش جهت حصول اطمینان از صحت و دقت نتایج در دو مرحله انجام گرفت. تعداد نمونه ها با توجه به بهینه بودن پارامترها و تکرار آزمایشها، ۶۶ نمونه در نظر گرفته شد. برای تمامی داده های به دست آمده با استفاده از نرم افزار نسخه ۱۸، سطح معنی داری و ضریب رگرسیون محاسبه گردید.

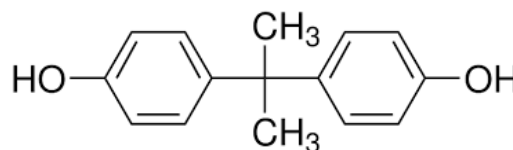
چندین مدل مختلف برای تشریح داده های حاصل از آزمایشهای جذب در منابع علمی وجود دارد که مهم ترین آنها ایزوترم های جذب است.

کارایی جذب بیس فنل، همچنین ایزوترم و مدل های سینتیکی جذب مورد بررسی قرار گرفت.

روش بررسی

این مطالعه به صورت تجربی در سیستم ناپیوسته و در مقیاس آزمایشگاهی انجام گرفت. در این مطالعه، از ضایعات کشاورزی کلزا به عنوان جاذب در حذف بیس فنل A استفاده شد. تمام مواد مورد استفاده مانند بیس فنل A، اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم از شرکت مرک تهیه گردید.

بیس فنل A با فرمول شیمیایی، $C_{15}H_{16}O_2$ از مشتقات دی فنیل متان با درجه خلوص ۹۹٪ و وزن مولکولی ۲۲۸/۲۹ گرم برمول می باشد. ساختار بیس فنل A مورد استفاده در شکل شماره ۱ آمده است.



شکل شماره ۱: ساختار بیس فنل A.

در این مطالعه، محلول استوک ۱۰۰۰ میلی گرم برلیتر بیس فنل A، با انحلال یک گرم از ماده در یک لیتر آب ۲ بار تقطیر تهیه گردید (۲۱). سپس محلول های نمونه به حجم ۱۰۰ میلی لیتر با غلظت های مشخص بیس فنل A از طریق رقیق کردن محلول استوک در ارلن های ۲۰۰ میلی لیتری، آماده شدند. جهت تنظیم pH از محلول اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم ۰/۱ نرمال استفاده شد. ابتدا گیاه کلزا از شمال کشور، جمع آوری و به آزمایشگاه دانشکده بهداشت منتقل گردید، سپس به منظور جداسازی مواد زائد چسبیده به آن، عمل شست و شو انجام شد. در مرحله بعد، زیر نور آفتاب قرار گرفت تا رطوبت آن به طور کامل از بین برود. جاذب خشک شده، آسیاب و سپس برای دانه بندی از الک های استاندارد با مش ۱۸-۱۰ استفاده گردید. در مرحله بعد با استفاده از هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار برای مدت ۶ ساعت، بیومس خشک شده اصلاح شد. برای از بین بردن اسید، با آب مقطر ۲ بار تقطیر، ۳ بار شسته شد و در آخرین مرحله در فور (۱۰۳ درجه سانتیگراد، به مدت ۳ ساعت) خشک گردید.

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

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

$$q_t = k_{\text{dif}} t^{0.5} + c$$

برای اندازه گیری غلظت بیس فنل A باقی مانده، از دستگاه HPLC (مدل Kenaver ساخت کشور آلمان) با ستون C18 (قطر داخلی ۴/۶ و طول ۲۵۰ میلی متر) و فاز حامل آمونیوم استات و متانول با نسبت ۵۰ به ۵۰ استفاده شد. دتکتور UV دستگاه در طول موج ۲۲۵ نانومتر و سرعت حرکت فاز متحرک ۰/۹ میلی لیتر در دقیقه تنظیم گردید (۳۱).

یافته‌ها

سطح ویژه جاذب مورد استفاده، ۵۲/۵ مترمربع به ازای هر گرم بود که نشان داد جاذب از سطح ویژه و سطح تماس خوبی برخوردار است. میکروگراف SEM جاذب، قبل و بعد از استفاده در شکل شماره ۲ نشان داده شده است و همان طوری که در تصاویر SEM مشخص است، جاذب‌های تهیه شده دارای تخلخل بالا و سطح ناهمگن می‌باشند.

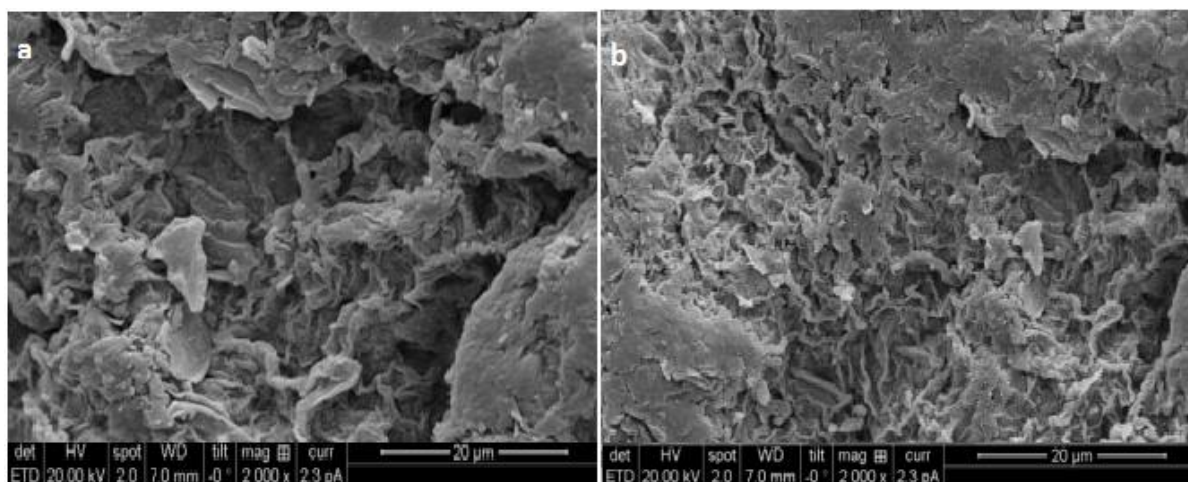
تحلیل ایزوترم جذب، به منظور توسعه یک معادله در جهت نمایش دقیق نتایج و برای مقاصد طراحی سیستم‌های جذب، بسیار مهم است. در این مطالعه، سه مدل برای بیان ارتباط بین مقدار بیس فنل A جذب شده و غلظت تعادلی آن در محلول به کار گرفته شد. این سه مدل شامل: ایزوترم‌های فروندلیچ، لانگمیر و تمکین می‌باشند. معادلات مربوط به ایزوترم‌ها در زیر آمده است (۲۷، ۲۸).

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

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

$$q_e = B_1 \ln(k_i) + B_1 \ln(C_e)$$

مدل‌های سینتیکی برای شفاف سازی مکانیسم و سرعت واکنش در فرآیند جذب سطحی پیشنهاد می‌شوند. این مدل‌ها به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی جاذب و فرآیند انتقال جرم وابسته هستند. در این مطالعه از سه مدل سینتیکی درجه اول، درجه دوم و پخش بین ذره‌ای استفاده شد که معادلات مربوط به آنها در زیر آمده است (۲۹، ۳۰).

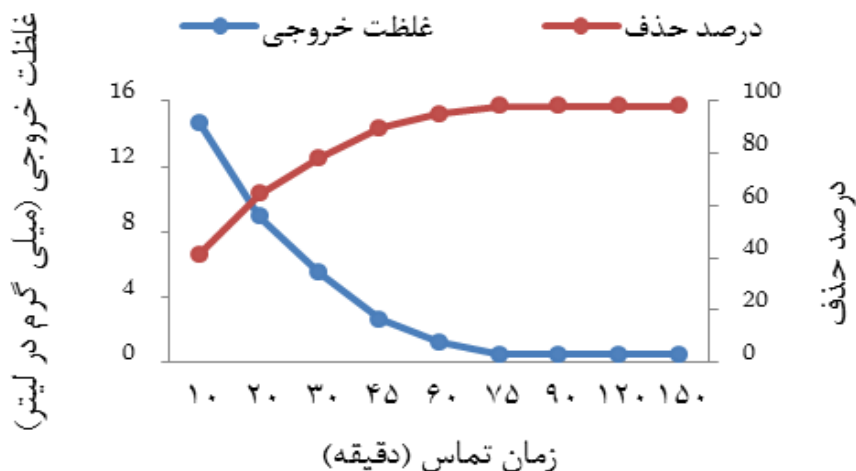


شکل شماره ۲: عکس SEM از جاذب.

(a) قبل از استفاده؛ (b) بعد از استفاده.

بنابراین، ۷۵ دقیقه به عنوان زمان تماس بهینه انتخاب گردید. آنالیز داده‌ها با استفاده از رگرسیون خطی به طور معنی داری نشان داد با افزایش یک واحد زمان تماس، درصد حذف به ترتیب به اندازه ۳۹٪ افزایش می‌یابد ($p \leq 0.001$).

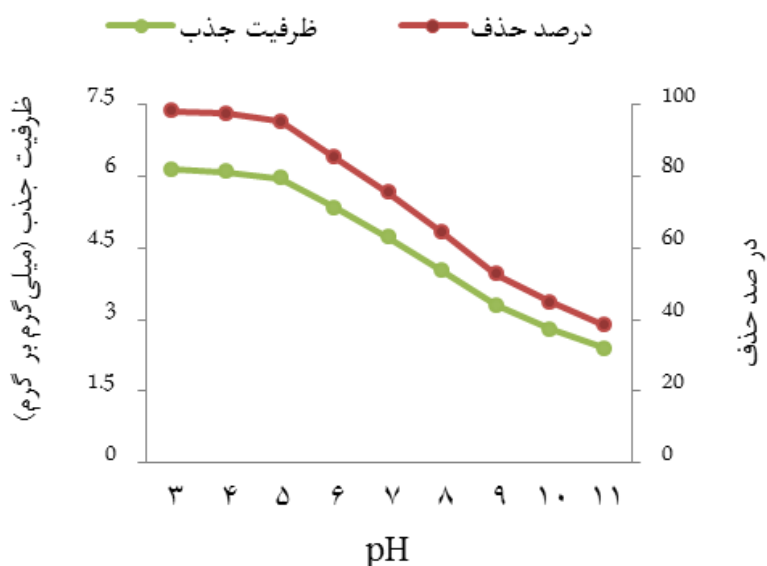
طبق نمودار شماره ۱، راندمان جذب بیس فنل A در محلول آبی نمونه به وسیله زائادات گیاه کلزا با افزایش زمان تماس افزایش می‌یابد؛ به طوری که با افزایش زمان تماس از ۷۵-۱۰ دقیقه، راندمان حذف از ۴۱/۲ به ۹۸/۹٪ می‌رسد. اما با افزایش زمان تماس از ۷۵ دقیقه به بعد، تغییری در راندمان ایجاد نمی‌شود.



نمودار شماره ۱: تأثیر زمان تماس بر روی کارایی حذف (دوز جاذب ۴ گرم بر لیتر، غلظت بیس فنل ۲۵ میلی گرم بر لیتر و $pH=3$).

بنابراین، pH بهینه برای جذب بیس فنل A برابر با ۳ تعیین گردید. آنالیز داده‌ها با استفاده از رگرسیون خطی، به طور معنی داری نشان داد با افزایش یک واحد pH ، درصد حذف به اندازه ۰/۰۲۷ کاهش می‌یابد ($p \leq 0/001$).

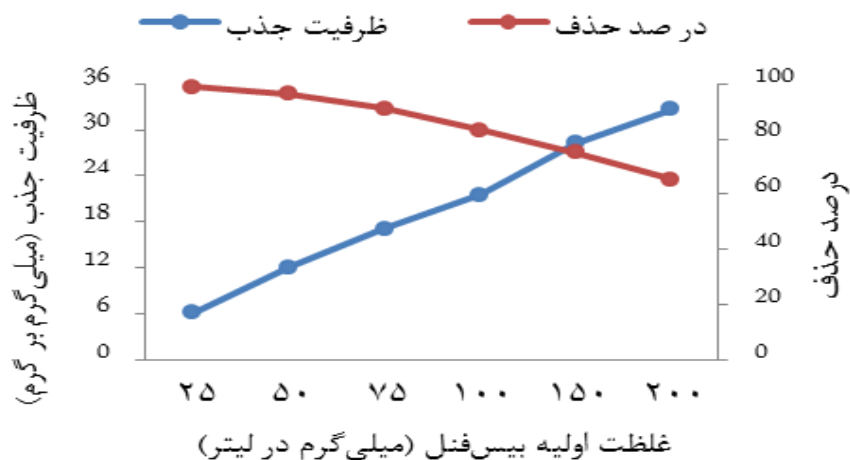
تأثیر pH بر روی کارایی جذب بیس فنل A در سیستم مورد مطالعه با تغییر در pH از ۱۱-۳ انجام شد. طبق نمودار شماره ۲، pH اسیدی میزان حذف بالا بوده و با افزایش pH ، میزان حذف کاهش می‌یابد.



نمودار شماره ۲: تأثیر pH بر روی کارایی حذف (دوز جاذب ۴ گرم در لیتر، غلظت بیس فنل A، ۲۵ میلی گرم بر لیتر و زمان تماس ۷۵ دقیقه).

به ۳۲/۷ میلی گرم به ازای هر گرم جاذب افزایش می‌یابد. آنالیز داده‌ها با استفاده از رگرسیون خطی، به طور معنی داری نشان داد با افزایش یک واحد غلظت بیس فنل، راندمان جذب، ۰/۰۱۷ کاهش می‌یابد ($p \leq 0/001$).

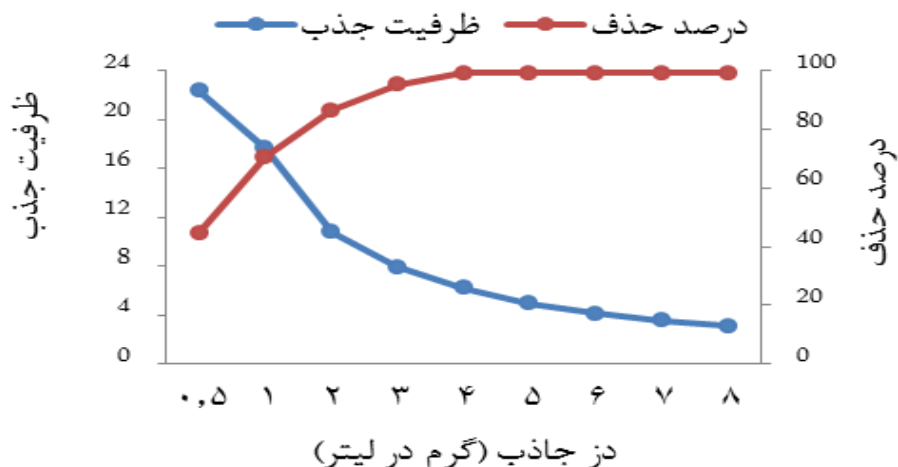
براساس نمودار شماره ۳، هرچه غلظت اولیه بیس فنل بیشتر می‌شود میزان حذف آن کاهش می‌یابد. هنگامی که غلظت اولیه بیس فنل از ۲۵-۲۰۰ میلی گرم بر لیتر افزایش یابد، راندمان حذف از ۹۸/۹٪ به ۶۵/۴٪ کاهش پیدا کرده، ولی ظرفیت جذب از ۶/۱۸



نمودار شماره ۳: تأثیر غلظت اولیه بیس فتل بر روی کارایی حذف (دز جاذب ۴ گرم بر لیتر، زمان تماس ۷۵ دقیقه، pH=۳).

با افزایش دوز جاذب، ظرفیت جذب (q_e) برخلاف راندمان کاهش یافت؛ به طوری که وقتی دوز جاذب از ۸-۰/۵ گرم بر لیتر افزایش یافت، ظرفیت جذب از ۲۲/۳ به ۳/۰۹ میلی گرم به ازای هر گرم جاذب کاهش نشان داد. آنالیز داده‌ها با استفاده از رگرسیون خطی، به طور معنی داری نشان داد با افزایش یک واحد دوز جاذب، راندمان جذب، ۰/۰۶۹ کاهش می‌یابد ($p \leq 0/001$).

تأثیر غلظت اولیه جاذب بر روی کارایی حذف بیس فتل در سیستم مورد مطالعه با تغییر در غلظت اولیه جاذب بر حسب گرم (۸-۰/۵ گرم بر لیتر) انجام شد. طبق نمودار شماره ۴، با افزایش مقدار جاذب، درصد حذف بیس فتل نیز افزایش می‌یابد؛ به طوری که در غلظت ۰/۵ گرم بر لیتر میزان حذف، ۴۴/۶٪ و در غلظت ۴ گرم بر لیتر میزان حذف، ۹۸/۹٪ به دست آمد.



نمودار شماره ۴: تأثیر دوز جاذب بر روی کارایی حذف (pH=۳، غلظت بیس فتل A، ۲۵ میلی گرم بر لیتر، زمان تماس ۷۵ دقیقه).

بر اساس بررسی داده‌های تعادلی، معادلات ایزوترمی و نتایج حاصل از آن می‌توان چنین نتیجه‌گیری کرد که جذب بیس فتل بر روی بیومس مورد مطالعه با توجه به ضریب همبستگی بالای ۰/۹۹۸، از ایزوترم لانگمیر تبعیت می‌کند (جدول شماره ۱).

با توجه به اینکه زمان تماس بهینه برای جاذب مورد مطالعه، ۷۵ دقیقه می‌باشد. بنابراین، مدت زمان ۷۵ دقیقه برای بررسی ایزوترم جذب انتخاب شد.

جدول شماره ۱: پارامترهای محاسبه شده برای مدل های ایزوترمی

مدل فروندلیچ			مدل لانگمیر			مدل تمکین			دوز جاذب (گرم بر لیتر)
n	K_F	R^2	q_m	K_L	R^2	K_t	B_1	R^2	
۳/۵۵	۲/۲	۰/۹۲۴	۱۰/۷۵	۰/۰۱۹	۰/۹۹۹	۴/۳۶	۱/۳۴	۰/۸۲۹	۲
۱/۹۸	۱/۷۵	۰/۸۹۱	۶/۴۲	۰/۰۳۲	۰/۹۹۸	۷/۸۵	۰/۷۵۱	۰/۸۴۳	۴

سینتیک درجه ۲ بهتر از سایر معادلات سینتیک واکنش بوده و ضریب همبستگی برای تمامی غلظت ها، بالاتر از ۰/۹۹۷ می باشد (جدول شماره ۲).

حداکثر مقدار جذب با مدل لانگمیر در دوز جاذب ۲ و ۴ گرم بر لیتر به ترتیب برابر با ۱۰/۷۵ و ۶/۴۲ میلی گرم به ازای گرم جاذب به دست آمد. همچنین بررسی داده های حاصل از سرعت واکنش، بیانگر این موضوع بود که مقدار ضریب همبستگی (R^2) برای

جدول شماره ۲: پارامترهای سینتیکی برای جذب بیس فنل به وسیله بیومس کلزا

پخش بین ذره ای			سینتیک درجه دوم			سینتیک درجه اول			ظرفیت جذب	غلظت
C	R^2	K_{dif}	R^2	q_e	K_2	R^2	K	q_e	(میلی گرم بر گرم)	(میلی گرم بر لیتر)
۳/۱۴	۰/۸۱۲	۰/۲۴۱	۰/۹۹۷	۶/۹۵	۰/۰۰۱۴	۰/۹۱۲	۰/۰۱۷	۴/۴۲	۶/۱۸	۲۵
۴/۶۱	۰/۸۴۳	۰/۴۶۱	۰/۹۹۸	۱۱/۶۴	۰/۰۰۳۶	۰/۹۳۴	۰/۰۴۸	۸/۱۴	۱۲/۰۳	۵۰
۲/۴۵	۰/۸۸۸	۰/۷۳۴	۰/۹۹۹	۲۲/۰۶	۰/۰۰۵۲	۰/۹۸۹	۰/۰۶۴	۱۶/۸۳	۲۱/۵۲	۱۰۰
۱/۲۷	۰/۸۵۱	۰/۹۵۲	۰/۹۹۸	۳۲/۱۳	۰/۰۰۷۹	۰/۹۹۶	۰/۰۸۶	۲۵/۶۶	۳۲/۷۱	۲۰۰

بحث

یکی از مهم ترین ویژگی های جاذب که قبل از شروع آزمایش باید به آن توجه کرد، سطح ویژه جاذب است؛ زیرا در صورتی که جاذب مورد استفاده دارای سطح ویژه بالایی باشد، دارای خلل و فرج بیشتر و در نتیجه سطح تماس بالاتری با ماده جذب شونده خواهد داشت. جاذب مورد مطالعه دارای سطح جذب، ۵۲/۵ مترمربع در هر گرم بود و مقایسه آن با جاذب های گیاهی دیگر مانند عدسک آبی (۲۳)، آزولا (۱۴)، کاه برنج (۳۲)، پوسته بادام و گردو (۳۳) نشان داد دارای سطح ویژه بالاتری نسبت به این جاذب ها می باشد. با افزایش زمان تماس، میزان جذب افزایش می یابد، ولی بعد از ۷۵ دقیقه تقریباً به تعادل می رسد که زمان تماس بهینه نامیده می شود. در این مطالعه، جذب بیس فنل، بسیار سریع رخ داد؛ به طوری که ۷۸٪ جذب در طی ۳۰ دقیقه ابتدایی اتفاق افتاد و با افزایش مدت زمان تماس، سرعت جذب کاهش یافت. به عبارت دیگر، در مراحل اولیه، تعداد زیادی از مکان های سطحی خالی برای جذب سطحی در دسترس است و با گذشت زمان، اشغال مکان های سطحی خالی باقی مانده مشکل می شود؛ زیرا بین مولکول های بیس فنل جذب شده روی سطح جامد و مولکول هایی که در حالت محلول قرار دارند، دافعه به وجود

می آید (۳۵،۳۴). نتایج این مطالعه با تحقیق دیانتی درباره حذف فنل به وسیله جاذب آزولا کاملاً همخوانی داشت (۱۴). مقدار pH محلول، نقش مهمی را در کل فرآیند و ظرفیت جذب ایفا می کند و نه تنها بار سطحی جاذب؛ بلکه درجه یونیزاسیون مواد موجود در محلول و تفکیک گروه های عاملی در مکان های فعال جاذب، همچنین شیمی محلول را نیز تحت تأثیر قرار می دهد (۱۷). همان طور که در نتایج آمده است با افزایش pH، میزان جذب کاهش می یابد. می توان بیان کرد جذب سطحی گونه های مختلف آنیونی و کاتیونی بر روی چنین جاذب هایی، بر اساس رقابت جذب سطحی یون های H^+ و OH^- با ماده جذب شونده تعریف می شود. سطوح جذب، آنیون ها را در pH پایین و در حضور یون های H^+ بهتر جذب می کنند (۳۶). بیس فنل A یک اسید ضعیف بوده و در pH بالا، مقدار جذب آن در رقابت با OH^- محیط اسیدی، بازدارنده است و کاهش می یابد؛ چرا که سطوح مثبت جاذب، تمایل چندانی به جذب یون بیس فنل A نخواهد داشت که دلیل آن دفع الکترواستاتیکی است (۱۱). در این پژوهش، از نقطه نظر راندمان حذف، با افزایش غلظت اولیه بیس فنل، راندمان حذف کاهش یافت. برخلاف راندمان جذب، میزان بیس فنل جذب شده در واحد جرم جاذب با افزایش غلظت اولیه بیس فنل افزایش نشان داد.

R_L برابر با یک، جذب خطی؛ R_L برابر با صفر، جذب غیرقابل برگشت و R_L بین صفر و یک، نشان‌دهنده جذب مناسب می‌باشد (۴۴). در این مطالعه براساس غلظت اولیه استفاده‌شده و مقدار K_L ایزوترم لانگمیر، مقدار عددی این پارامتر برای بیومس مورد بررسی در غلظت ۲ گرم برلیتر برابر با ۰/۶۷۷ و در غلظت ۴ گرم برلیتر برابر با ۰/۵۵۵ به دست آمد که نشان‌دهنده جذب مناسب بیس فنل A به‌وسیله بیومس مورد مطالعه بود. در این تحقیق جذب به‌صورت تک لایه انجام گرفت. اما در مطالعات جذب فنل توسط Bentonite and Zeolite، جذب با ایزوترم فروندلیچ (چند لایه) بیشتر مطابقت داشت که علت این امر، خلل و فرج درونی جاذب‌ها عنوان شده است (۳۷، ۱۹).

در این مطالعه، رفتار آلاینده‌ها در فرآیند جذب (میزان جذب آلاینده بر روی سطح جاذب و تعیین زمان‌های تعادل جذب) با استفاده از مدل‌های مختلف سینتیک ارزیابی شد. بررسی داده‌های حاصل از این تحقیق، بیانگر این موضوع بود که مقدار ضریب همبستگی (R^2) در هر سه مدل سینتیکی، بالای ۰/۸ است، ولی R^2 برای مدل درجه دوم نسبت به سایر مدل‌ها، بالاتر بود. غالباً مدل درجه اول جهت مراحل اولیه جذب زیستی مناسب بوده و برای توصیف تمامی مدت زمان جذب زیستی مناسب نیست (۴۵). مدل درجه ۲، فرض را بر این قرار داده است که در فرآیند جذب ۲ واکنش اتفاق می‌افتد (۴۶): واکنش اول که بسیار سریع است و واکنش دوم که در زمان مواجهه طولانی‌تر رخ می‌دهد (طبق بررسی تأثیر زمان تماس بر کارایی جذب؛ ۷۸٪ جذب بیس فنل در ۳۰ دقیقه ابتدایی و به‌طور سریع بوده و فرآیند حذف، کاملاً دو مرحله‌ای و تأییدی بر سینتیک جذب درجه ۲ می‌باشد). یافته‌های این تحقیق، با نتایج مطالعه ززولی و همکاران که در زمینه حذف بیس فنل A به‌وسیله جاذب گل قرمز انجام شده، همخوانی داشت (۴).

نتیجه‌گیری

در این مطالعه از زائادات گیاه کلزا به‌عنوان یک جاذب برای حذف بیس فنل A استفاده شد و میزان حذف به پارامترهایی مانند زمان تماس، pH، دوز جاذب و غلظت اولیه ترکیبات فنلی بستگی داشت.

علت افزایش میزان جذب بیس فنل در غلظت‌های بالاتر به این دلیل است که در چنین شرایطی، نیروی انتقال جرم افزایش یافته و همین پدیده بر نیروی مقاومت‌کننده در برابر جذب غلبه می‌کند و باعث ایجاد نیروی رانش قابل توجهی جهت انتقال آلاینده از فاز مایع به سطح مشترک جاذب مایع می‌شود که در نتیجه باعث افزایش میزان جذب در واحد جرم جاذب می‌گردد (۳۷، ۳۶). تعیین مقدار بهینه دوز جاذب، پارامتر دیگری است که به‌علت مسائل اقتصادی باید مورد بحث قرار گیرد. با افزایش دوز جاذب، میزان جذب افزایش می‌یابد و این پدیده به‌علت افزایش سطح فعال جاذب نسبت به مقدار معین آلاینده است (۳۹، ۳۸). نتایج نشان می‌دهد هرچند با افزایش دوز جاذب، راندمان افزایش می‌یابد، ولی میزان بیس فنل A جذب‌شده به‌ازای هر گرم جاذب کاهش پیدا می‌کند که علت این امر به عدم اشباع شدن نقاط فعال در جذب آلاینده ارتباط دارد، به‌طوری‌که با افزایش دوز جاذب، ظرفیت کل نقاط فعال موجود در سطح جاذب به‌طور کامل مورد استفاده قرار نگرفته و همین امر باعث کاهش میزان جذب در واحد جرم جاذب می‌گردد (۴۱، ۴۰). نتایج این مطالعه با نتایج پژوهش بلارک و رحمانی درباره حذف ترکیبات فنلی به‌وسیله جاذب کلزا و پامیس کاملاً مطابقت داشت (۱۷، ۱۸). برای توصیف ظرفیت جذب یک جاذب مشخص، ایزوترم‌های تجربی مفید هستند. علاوه بر این، ایزوترم یک نقش حیاتی برای آنالیز و توصیف سیستم‌های جذب و به‌همان اندازه برای پیش‌بینی مدل‌های آن ایفا می‌کند (۴۲). در این مطالعه، نتایج حاصل از تحقیقات ایزوترمی، بیانگر این واقعیت است که مدل لانگمیر با ضریب همبستگی بالای ۰/۹۹۸، برای تفسیر حالت تعادل جذب بیس فنل A بر روی بیومس مورد مطالعه، مناسب‌تر از ایزوترم فروندلیچ و تمکین می‌باشد. بنابراین، نتایج ایزوترمی نشان می‌دهد بیس فنل A به‌صورت تک‌لایه بر روی سطح جاذب، جذب شده و تمام محل‌های جذب با انرژی جذب یکنواخت و بدون هیچ ارتباطی بین مولکول‌های جذب‌شده یکسان است (۴۳). یکی از پارامترهای مهمی که در معادلات جذب برای پیش‌بینی مناسب بودن یا نبودن جذب بایستی تعیین گردد ضریب بدون بُعد (R_L) بوده که نشان‌دهنده شرایط جذب آلاینده در سطح جاذب است. بنابراین، R_L بزرگتر از ۱، نشان‌دهنده نامناسب بودن جذب؛

نتایج نشان داد حذف بیس فنل A به وسیله بیومس مورد مطالعه با توجه به نتایج، جذب کلزا می تواند به عنوان جاذب مؤثر، ارزان تحت شرایط اسیدی، بهتر صورت می گیرد. همچنین داده های تعادلی، بیشترین مطابقت را با مدل ایزوترمی لانگمیر و مدل سینتیکی درجه ۲ نشان دادند.

و در دسترس برای حذف ترکیبات فنلی از پساب صنایع مورد استفاده قرار گیرد.

References:

1. Daraei H, Manshouri M, Yazdanbakhsh A. Removal of Phenol from aqueous solution using ostrich feathers ash. J Mazandaran Univ Med Sci 2010;20(79):81-7. [Full Text in Persian]
2. Dursun D, Cicek H, Dursun AY. Adsorption of phenol from aqueous solution by using carbonised beet pulp. J Hazard Mater 2005;125(1-3):175-82.
3. Rosenfeldt EJ, Linden KC. Degradation of endocrine disrupting chemicals Bisphenol A, ethinyl estradiol, and estradiol during UV photolysis and advanced oxidation processes. Environ Sci Technol 2004 15;38(20):5476-83.
4. Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y, Barafrashtehpour M, Ebrahimi M. Adsorption of bisphenol from industrial wastewater by modified red mud. J Health Dev 2013;2(1):1-11. [Full Text in Persian]
5. Neamt-u M, Frimme FH. Degradation of endocrine disrupting bisphenol A by 254nm irradiation in different water matrices and effect on yeast cells. Water Res 2006;40(20):3745-50.
6. Yamanaka H, Moriyoshi K, Ohmoto T, Ohe T, Sakai K. Efficient microbial degradation of bisphenol A in the presence of activated carbon. J Biosci Bioeng 2008;105(2):157-60.
7. Zimmers SM, Browne EP, Okeefe PW, Anderton DL. Determination of free Bisphenol A (BPA) concentrations in breast milk of U.S. women using a sensitive LC/MS/MS method. Chemosphere 2014;104:237-43.
8. Zhang Y, Causserand C, Aimar P, Cravedic J. Removal of bisphenol A by a nanofiltration membrane in view of drinking water production. Water Res 2006;40(20):3793-9.
9. Saiyood S, Vangnai AS, Thiravetyan P, Inthorn D. Bisphenol A removal by the Dracaena plant and the role of plant-associating bacteria. J Hazard Mater 2010;178(1-3):777-85.
10. Sui Q, Huang J, Liu Y, Chang X, Ji G, Deng S, et al. Rapid removal of bisphenol A on highly ordered mesoporous carbon. J Environ Sci (China) 2011;23(2):177-82.
11. Kang J, Katayama Y, Kondo F. Biodegradation or metabolism of bisphenol A: From microorganisms to mammals. Toxicology 2006;217(2-3):81-90.
12. Zhou Z, Ping L, Jun L. Application of natural biosorbent and modified peat for bisphenol a removal from aqueous solutions. Carbohydr Polym 2012;88(2):502-8.
13. Tanaka S, Kuramitz H, Nakata Y, Kawasaki M. Electrochemical oxidation of bisphenol a. application to the removal of bisphenol a using a carbon fiber electrode. Chemosphere 2001;45(1):37-43.
14. Diyanati RA, Yousefi Z, Cherati JY, Balarak D. Adsorption of phenol by modified azolla from Aqueous Solution. J Mazandaran Univ Med Sci 2013;22(2):13-21. [Full Text in Persian]
15. Andreescu S, Ispas CR, Ravalli MT, Steere A. Multifunctional biomagnetic capsules for easy removal of phenol and bisphenol A. Water Res 2010;44(6):1961-9.
16. Yoon Y, Flora JR, Park Y, Heo J, Joseph L. Adsorption of bisphenol A and 17 α -ethinyl estradiol on single walled carbon nanotubes from seawater and brackish water. Desalination. 2011;281:68-74.

17. Balarak D, Mahdavi Y, Jogatayi A. Removal of phenolic compounds using canola stalks waste as a new low cost adsorbent. *Int J Innov Sci Eng Techno* 2015;2(8):735-44.
18. Rahmani A, Asgari G. Removal of phenol from aqueous solutions Using a pumice modified with copper. *Hamadan J Univ Med Sci* 2010;17(4):50-6. [Full Text in Persian]
19. Dong Y, Wu D, Chen X, Lin Y. Adsorption of bisphenol A from water by surfactant-modified zeolite. *J Colloid Interface Sci* 2010;348(2):585-90.
20. Dina M, Bhattia HN, Yasira M, Ashrafa A. Direct dye biosorption by immobilized barley husk. *J Desalin Water Treat* 2016;57(20):45-53.
21. Zazouli MA, Yazdani J, Balarak D, Ebrahimi M, Mahdavi Y. Removal Acid Blue 113 from aqueous solution by canola. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2013;23(2):73-81. [Full Text in Persian]
22. Balarak D, Mahdavi Y. Survey of efficiency agricultural waste as adsorbent for removal of p-cresol from aqueous solution. *Int Res J Pure Appl Chem* 2016;10(2):1-11.
23. Diyanati RA, Yousefi Z, Cherati JY, Balarak D. The ability of Azolla and lemna minor biomass for adsorption of phenol from aqueous solutions. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2013;23(106):21-8. [Full Text in Persian]
24. Diyanati RA, Yousefi Z, Cherati JY, Balarak D. Comparison of phenol adsorption rate by modified Canola and Azolla: An adsorption isotherm and kinetics study. *J Health Dev* 2014;3(3):17-25. [Full Text in Persian]
25. Mansoorian HJ, Jafari AJ, Yari AR, Mahvi AH, Alizadeh M, Sahebhan H. Application of acaciatorilis shuck as of low-cost adsorbent to removal of azo dyes reactive red 198 and blue 19 from aqueous solution. *Arch Hyg Sci* 2014;3(1):18-25.
26. Nadi H, Alizadeh M, Ahmadabadi M, Yari AR, Hashemi S. Removal of reactive dyes (green, orange, and yellow) from aqueous solutions by peanut shell powder as a natural adsorbent. *Arch Hyg Sci* 2013;1(2):11-17.
27. Toor M, Jin B. Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye. *Chemi Eng J* 2011;187:79-88.
28. Gok O, Ozcan AS, Ozcan A. Adsorption behavior of a textile dye of reactive blue 19 from aqueous solutions onto modified bentonite. *Appl Surf Sci* 2010;256(17):5439-43.
29. Greluk M, Hubicki Z. Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of reactive black 5 removal by acid acrylic resins. *Chem Eng J* 2010;162(3):919-26.
30. Rozic Q, Abduthameed R. Adsorption of phenol by activated carbon from Aqueous solution. *Chemosphere* 2005;34(6):254-71.
31. Rezaee M, Yamini Y, Shariati S, Esrafil A, Shamsipur M. Dispersive liquid-liquid microextraction combined with high-performance liquid chromatography-UV detection as a very simple, rapid and sensitive method for the determination of bisphenol A in water samples. *J Chromatogr A* 2009;1216(9):1511-4.
32. Diyanati RA, Balarak D, Ghasemi M. Survey of efficiency agricultural waste in removal of acid orange 7(AO7) dyes from aqueous solution: Kinetic and equilibrium study. *Iran J Health Sci* 2013;2(1):35-40.
33. Pajooheshfar SP. Survey Removal of phenol from contaminated water using activated carbon and carbon skin almonds and walnuts. *Environ Sci Technol* 2009;10(4):219-33.
34. Kuleyin A. Removal of phenol and 4-chlorophenol by surfactant-modified natural zeolite. *Hazard Mater* 2007;144(1-2):307-15.
35. Anbia M, Ghaffari A. Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions using carbon nanoporous adsorbent coated with polymer. *Appl Surface Sci* 2009;255(23):9487-92.

36. Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y. Application of azolla filiculoides biomass for 2-Chlorophenol and 4-Chlorophenol Removal from aqueous solutions. Iran J Heal Sci 2013;1(2):36-43.
37. Banat FA, Al-Bashir B, Al-Asheh S, Hayajneh O. Adsorption of phenol by bentonite. Environ Pollut 2000;107(3):391-8.
38. Maleki A, Mahvi AH. Application of agricultural yeast in removal of phenol from aqueous solutions. Med J Hormozgan Univ 2006;10(4):393-9. [Full Text in Persian]
39. Senturk H, Ozdesa D, Gundogdua A, Durana C, Oylak M. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified tirebolu bentonite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. J Hazard Mater 2009;172(1):353-62.
40. Khosravi R, Fazlzadeh M, Samadi Z, Mostafavi H, Taghizadeh AA, Dorri H. Investigation of phenol adsorption from aqueous solution by carbonized service bark and modified-carbonized service bark by ZnO. J Health Ardabil Univ Med Sci 2013;4(2):21-30.
41. Daraei H, Noorisepehr M, Kamali H, Daraei F. Efficiency of eggshell membrane in removal of Phenol from aqueous solution. J Health Hygiene 2014;5(1):7-17. [Full Text in Persian]
42. Srivastava VC, Swamy MM, Mall ID, Prasad B, Mishra IM. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. Colloids Surfaces A: Physicochem Eng Aspects 2006;272:89-104.
43. Girish CR, Ramachandra Murty V. Studies on adsorption of phenol from wastewater by agricultural waste. J Environ Sci Enging. 2013;55(3):275-82.
44. Rengaraj S, Moon SH, Sivabalan R, Arabindoo B, Murugesan V. Agricultural solid waste for the removal of organics: Adsorption of phenol from water and wastewater by palm seed coat activated carbon. Waste Manag 2002;22(5):543-8.
45. Qadeer R. A study of the adsorption of phenol by activated carbon from aqueous solutions. Turk J Chem 2002;26(2002):357-61.
46. Wang SL, Tzou YM, Lua YH, Sheng G. Removal of 3-chlorophenol from water using rice-straw-based carbon. J Hazard Mater 2007;147(1-2):313-8.