



بررسی مقایسه ای عملکرد حذف ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل توسط کربن فعال گرانوله و

خاکستر سبوس برنج

نویسندگان: عبدالمجید قلیزاده^۱، مجید کرمانی^۲، میترا غلامی^۳، مهدی فرزادکیا^۴

۱. مربی گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی، بجنورد

۲. استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تهران

۳. نویسنده مسئول: دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تهران Email:gholamim@tums.ac.ir

تلفن: ۰۹۱۲۳۹۰۶۳۰۸

۴. دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تهران

طوع بهداشت

چکیده

سابقه و اهداف: آلودگی فاضلابها بدلیل حضور آلایندههای مختلف نظیر رنگها، هیدروکربنهای هالوژنه، ترکیبات فنلی و غیره می باشد. خاکستر سبوس برنج یک جاذب ارزان قیمت، جدید و با تولید قابل توجه در کشور است و هدف این مطالعه مقایسه کارایی جاذب ارزان قیمت خاکستر سبوس برنج و گران قیمت کربن فعال گرانوله در حذف ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل از محیطهای آبی است.

روش بررسی: آزمایشات بصورت ناپیوسته با بررسی تاثیر فاکتورهایی نظیر pH، زمان تماس، غلظت اولیه ترکیب فنلی و دوز جاذب روی جذب انجام شد. سنجش ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل توسط اسپکتروفتومتری، در طول موجهای ۲۷۴ و ۲۸۰ نانومتر انجام گرفت. در نهایت آنالیز دادهها با استفاده از مدلهای ایزوترم و سینتیک صورت پذیرفت.

یافتهها: حذف هردو ترکیب توسط کربن فعال بیشتر بود اما خاکستر سبوس برنج هم حذف قابل قبولی نشان داد. pH بهینه حذف دو ترکیب روی خاکستر سبوس برنج ۵ و کربن فعال ۷ بدست آمد. جذب با افزایش غلظت آلاینده و کاهش دوز جاذب کاهش یافت. مطالعات سینتیک جذب، تبعیت از مدل شبه درجه دوم روی هردو جاذب را آشکار ساخت. دادههای ایزوترم نیز نشان داد جذب این ترکیبات روی خاکستر سبوس برنج با مدل فروندلیچ و روی کربن فعال برای ۲-کلروفنل با مدل لانگمویر و ۴-کلروفنل با مدل فروندلیچ سازگار است.

نتیجه گیری: هر دو جاذب کربن فعال و خاکستر سبوس برنج ظرفیت جذب مناسب داشتند و می توان با بهینه سازی فاکتورهای موثر بر جذب، از خاکستر سبوس برنج به عنوان جایگزینی کارآمد و ارزان قیمت در حذف این ترکیبات فنلی استفاده کرد.

واژه های کلیدی: جذب، خاکستر سبوس برنج، کربن فعال، ترکیبات فنلی، ایزوترم جذب

فصلنامه علمی پژوهشی

دانشکده بهداشت یزد

سال یازدهم

شماره: سوم

پاییز ۱۳۹۱

شماره مسلسل: ۳۶

تاریخ وصول: ۱۳۹۰/۱۱/۱۷

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۴/۳



مقدمه

ترکیبات فنلی در غلظت های مختلف از بسیاری از صنایع نظیر صنایع پتروشیمی، صنایع تولید زغال، لاستیک سازی، کاغذ، پلاستیک، پالایشگاه ها و همچنین تولید رزین های فنلی وارد محیط زیست می گردند (۱،۲). این ترکیبات هم چنین می توانند به وسیله تجزیه آفت کش های کلره از واکنش آب با فنل موجود در محیط و در طول سوزاندن مواد آلی در حضور کلر تولید شوند (۳). حلالیت ترکیبات فنلی به نوع ماده بستگی دارد. برای مثال حلالیت فنل غیر اشباع در آب ۷۷/۹ گرم در لیتر، و ۲-کلروفنل ۲۰ گرم در لیتر است. با توجه به ویژگی های فنل نظیر حلالیت در آب و پایداری آن در محیط زیست، این ترکیبات به مدت طولانی در محیط باقی مانده و از طریق منابع آب قادر به انتقال تا مسافت های طولانی هستند (۴).

این ترکیبات به دلیل سمیت و تجزیه ناپذیری، حتی در غلظت های پایین به عنوان آلاینده های دارای اولویت زیست محیطی شناخته می شوند (۵)، که سبب وضع استانداردهای سختگیرانه ای برای آنها شده است. آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA) برای این ترکیبات، استاندارد ۱۱ mg/L را ارائه داده است (۶). بنابراین، فاضلاب های آلوده به ترکیبات فنلی باید قبل از تخلیه به منابع پذیرنده تصفیه گردند.

تصفیه بیولوژیکی، استخراج در حلال، اکسیداسیون شیمیایی و روشهای الکتروشیمیایی مهمترین روشهای حذف فنل و ترکیبات فنلی از فاضلاب هستند (۷). مشکلاتی نظیر هزینه بالا، راندمان پایین و تولید محصولات جانبی سمی و خطرناک فاکتورهای محدودکننده برای کاربرد بعضی از این روش ها هستند. در میان فرایندهای فیزیکوشیمیایی تکنولوژی جذب به

طور وسیعی در چند سال اخیر مورد مطالعه قرار گرفته است (۸،۹). جذب سطحی تکنیکی مناسب و قوی برای تصفیه پسابهای خانگی و صنعتی می باشد. جذب سطحی فرایندی است که طی آن مولکولهای ماده جذب شونده موجود در یک محلول به سمت سطوح داخلی یک ماده جاذب کشیده شده و تجمع می یابند. این فرایند روشی ساده، اقتصادی، سریع و بدون هیچ تصفیه و ماده شیمیایی می باشد (۱۰). به دلیل محدودیت های نظیر مشکل دسترسی، نداشتن راندمان بالا و غیره، تمایل رو به رشدی در استفاده از جاذب های آسان و با کارایی بالا در جذب وجود دارد (۵).

جاذب های زیادی برای حذف فنل ها و کلروفنل ها از فاضلاب مورد استفاده قرار گرفته اند. کربن فعال یکی از متداولترین آن ها است. این جاذب ظرفیت بالایی برای حذف آلاینده های آلی، ماکرومولکولها، رنگ، طعم و بو مورد استفاده قرار می گیرد. کربن فعال بسیار متخلخل بوده، و معمولاً میزان تخلخل آن ۱/۵ cm³/g می باشد. محتوای خاکستر آن حداکثر ۵ درصد و دارای سایز ذرات ۶-۳ میلی متر است (۱۰). از این جاذب، در بیشتر تصفیه خانه های نقاط مختلف دنیا به صورت مقطعی و فصلی برای کنترل طعم و بو و ترکیبات آلی استفاده می شود (۱۱).

باوجود اینکه کربن فعال یکی از جاذب های سطحی بسیار متداول و شناخته شده می باشد، ولی بدلیل هزینه های بالای تهیه آن و نیاز به صرف هزینه بالا جهت احیاء آن (۶) تلاش شده است تا از جاذب های ارزان قیمت و طبیعی از قبیل بنتونیت (۱۲)، پوست هسته کائوچو (۱۳)، غشاهای پوست تخم مرغ، چیتوزان (۱۴) و ... به منظور حذف آلاینده های آلی



۴- کلروفنل توسط دستگاه اسپکتروفتومتری (UV-visible EC) (CECIL 7400, England) و به ترتیب در طول موج ۲۷۴ و ۲۸۰ نانومتر انجام گرفت (۱۴، ۱۵). برای تهیه محلول سنتتیک، آب دوبار تقطیر دیونیزه شده و جهت جلوگیری از خطا در هر سری از آزمایشات، از دو شاهد استفاده شد. آزمایشات برای هر جاذب به صورت جداگانه انجام شد. هر یک از آزمایشات با دو بار تکرار انجام گرفته، و مقدار میانگین مقادیر به دست آمده به عنوان میزان نهایی لحاظ شد.

در ابتدا تغییرات جذب ۲- کلروفنل و ۴- کلروفنل در زمانهای تماس مختلف (۵، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۱۲۰، ۱۸۰، ۲۴۰ و ۳۰۰ دقیقه)، pH (۲، ۵، ۷، ۹ و ۱۱) و غلظت های مختلف (۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ میلی گرم در لیتر) با انجام آزمایشات سینتیکی مورد بررسی قرار گرفت. قابل ذکر است به منظور تامین هر کدام از پارامترهای مذکور دیگر پارامترهای ثابت نگه داشته شد. زمان تعادلی جذب هر ترکیب روی هر یک از جاذبها، pH بهینه جذب، غلظت بهینه و در نهایت ظرفیت جذب و مدل سینتیکی جذب برای هر یک از جاذب ها به دست آمد و کارایی دو جاذب در جذب ترکیبات انتخابی با هم مقایسه گردیدند. در مرحله دوم، آزمایشات تعادل (ایزوترم) با مقادیر مختلف جاذبها (۰/۴، ۰/۳۴، ۰/۲۸، ۰/۲۲، ۰/۱۶، ۰/۱ گرم) و مقادیر بهینه فاکتورهای زمان، pH و غلظت انجام شد. سپس مدل های جذب لانگمویر و فروندلیچ در مورد نحوه جذب ۲- کلروفنل و ۴- کلروفنل روی هر یک از جاذبها مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت.

برای محاسبه ظرفیت جذب و بازده حذف ۲- کلروفنل و ۴- کلروفنل از رابطه (۱) و (۲) استفاده شد. q_{eq} ظرفیت جذب

استفاده شود. بنابراین استفاده از سبوس برنج به صورت خاکستر جهت جذب سطحی آلاینده های آلی به دلیل دسترسی به مواد ارزان قیمت و بومی اقتصادی بوده و با کاهش حجم می تواند مشکل دفع آن را تا حدودی کاهش دهد (۶). طبق سوابق تحقیق محتوای بالای سیلیکا (تقریباً ۲۰٪) به آن قدرت جذب زیادی می دهد (۱۲).

بنابراین هدف از مطالعه حاضر، مقایسه کارایی خاکستر سبوس برنج به عنوان یک جاذب در دسترس و ارزان قیمت با کربن فعال گرانوله به عنوان یک جاذب تجاری در حذف ۲- کلروفنل و ۴- کلروفنل از محلول آبی است. در این پژوهش، تاثیر فاکتورهای مختلف نظیر زمان تماس، pH اولیه، غلظت اولیه آلاینده و دوز جاذب روی میزان جذب مطالعه گردید. سینتیکی جذب با استفاده از معادلات شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ درون ذره ای تحلیل گردید. همچنین مدل های جذب لانگمویر و فروندلیچ برای آنالیز معادله جذب استفاده شد.

روش بررسی

این مطالعه از نوع تجربی بوده که در آن کارایی جاذب های خاکستر سبوس برنج و کربن فعال در جذب محلول های سنتتیک ۲- کلروفنل و ۴- کلروفنل مورد بررسی قرار گرفته است. خاکستر سبوس برنج، از منطقه شمال ایران و کربن فعال تجاری ساخت شرکت Merck آلمان مورد استفاده قرار گرفتند. آزمایشات در تمام مراحل کار به صورت ناپیوسته روی یک همزن چرخشی (شیکر) و در دمای آزمایشگاه (C) $25 \pm$ انجام شد. pH محلولهای مورد آزمایش توسط اسید کلریدریک یا هیدروکسید سدیم ۰/۱ نرمال تنظیم گردید (pH متر مدل HQ40d, USA). اندازه گیری مقادیر ۲- کلروفنل و



$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t \quad (۴)$$

که K_2 ضریب سینتیک شبه درجه دوم است.

جذب ممکن است به وسیله فرایند نفوذ درون ذره ای نیز کنترل شود که به صورت زیر است (۸،۲۰):

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (۵)$$

که K_p ثابت سرعت نفوذ درون ذره ای برحسب $mg/g.min^{1/2}$ و C ثابت نفوذ درون ذره ای است.

مدل های ایزوترم زیادی برای تحلیل داده های تجربی و توصیف تعادل در جذب مانند لانگمویر، فروندلیچ و تمکین وجود دارد. این مدل ها برای ارائه دیدگاهی راجع به مکانیسم جذب، خواص سطحی، تمایل جاذب و توصیف داده های تجربی جذب به کار می روند (۲۱).

ایزوترم فروندلیچ با فرض یک سطح ناهمگن با توزیع غیر یکنواختی از گرمای جذب در روی سطح بدست می آید. طبق مدل فروندلیچ فرایند جذب توسط معادله زیر تعریف می شود (۲۲):

$$\log(q_{eq}) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log(C_{eq}) \quad (۶)$$

که در آن K_f ظرفیت جذب در غلظت واحد، $1/n$ شدت جذب سطحی و C_{eq} غلظت تعادلی بر حسب میلی گرم بر لیتر است. $1/n$ بیانگر چگونگی فرایند است که اگر $1/n=0$ باشد فرایند نامطلوب و برگشت ناپذیر، $1 < 1/n < 0$ باشد فرایند مطلوب و اگر $1/n > 1$ فرایند نامطلوب است (۲۳).

مدل لانگمویر شامل فرضیاتی است که جذب تک لایه ای، در سطح یکنواخت و حذف اثرات متقابل مولکول های جذب

برحسب میلیگرم ماده فنلی در گرم جاذب، C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و غلظت ماده فنلی در زمان t بر حسب میلی گرم بر لیتر، V حجم محلول بر حسب لیتر و M جرم جاذب بر حسب گرم می باشد (۱۶،۱۷):

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_t)V}{M} \quad (۱)$$

$$R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \quad (۲)$$

به منظور تحلیل و تعیین مکانیسم کنترل فرایندهای جذب سطحی مانند جذب در سطح، واکنش شیمیایی و یا مکانیسم های نفوذ و جذب ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل روی خاکستر سبوس برنج و کربن فعال، مدل های سینتیک شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ درون ذره ای مورد استفاده قرار گرفتند. در مدل سینتیک مرتبه اول فرض بر این است که سرعت تغییرات برداشت جسم حل شونده با زمان به طور مستقیم متناسب با تغییرات در غلظت اشباع و مقدار برداشت جاذب با زمان می باشد. فرم خطی سینتیک مرتبه اول به صورت زیر نشان داده می شود (۸،۱۸):

$$\ln(q_{eq} - q) = \ln q_{eq} - \frac{K_1 t}{2.303} \quad (۳)$$

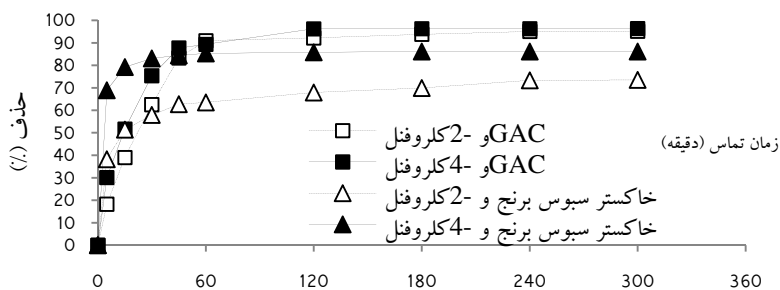
q و q_{eq} مقدار ۲-کلروفنل یا ۴-کلروفنل جذب شده به ازای هر گرم جاذب در زمان t و در حالت تعادل است. K_1 ثابت سینتیک مرتبه اول است.

اما در مدل سینتیک مرتبه دوم فرض بر این است که فرایند جذب قابل کنترل به وسیله جذب شیمیایی است. فرم خطی سینتیک مرتبه دوم برای جذب ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل بر روی خاکستر سبوس برنج و کربن فعال به صورت زیر است (۵،۱۶):



ترتیب ۷۳/۵٪ و ۸۶/۱٪ است این در حالیست که این مقدار برای کربن فعال گرانوله ۹۵/۱٪ و ۹۶/۴٪ است. ۲-کلروفنل رفتار مبهم تری را نسبت به ۴-کلروفنل نشان میدهد. جذب ۴-کلروفنل هم روی کربن فعال و هم روی خاکستر سبوس برنج بسیار سریع بوده و در زمان ۶۰ دقیقه به تعادل میرسد در حالیکه در مورد ۲-کلروفنل زمان تعادل روی کربن فعال گرانوله همان زمان ۶۰ دقیقه بوده ولی روی خاکستر سبوس برنج این زمان ۱۲۰ دقیقه است.

تأثیر pH بر جذب ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل روی کربن فعال و خاکستر سبوس برنج در pH های ۱۱-۲ مطالعه گردید، که نتایج آن در شکل ۲ ارائه شده است. گستره ظرفیت جذب ۲-کلروفنل روی کربن فعال در pH بین ۲-۱۱ تغییرات کمی نشان داد و از ۴/۰۱ تا ۴/۳۶ و برای ۴-کلروفنل بین ۴/۳ تا ۴/۶ میلی گرم در گرم ادامه یافت، که بیشترین حذف هر دو ترکیب ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل در pH=۷ بود. اما در مورد خاکستر سبوس برنج این رفتار متفاوت بوده و بیشترین حذف ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل در pH=۵ حاصل گردید. مقادیر بالاتر یا پایین تر از pH بهینه منجر به کاهش جذب ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل در هر دو جاذب شد.



شکل ۱: تأثیر زمان های مختلف تماس روی جذب ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل روی کربن فعال و خاکستر سبوس برنج (pH اولیه ۵، mg/L $C_0=50$)

شده را نشان می دهد. معادله لانگمویر به صورت زیر می باشد (۲۴،۲۵):

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{Q^{\circ} b} + \frac{C_{eq}}{Q^{\circ}} \quad (7)$$

Q° و b پارامترهای لانگمویراند که به ترتیب مربوط به حداکثر ظرفیت جذب و انرژی همبستگی جذب اند. مشخصه اساسی ایزوترم لانگمویر ثابت بدون بعدی به نام پارامتر تعادل، (R_L) است (۱۴،۲۶):

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (8)$$

R_L بیانگر نوع ایزوترم است. برای جذب مطلوب $0 < R_L < 1$ ، برای جذب نامطلوب $R_L < 0$ ، و برای جذب غیر قابل برگشت $R_L = 0$ است.

از آنجا که با توجه موضوع مقاله، نتایج نیاز به آنالیز آماری نداشتند، داده های بدست آمده از مراحل مختلف آزمایشات و نتایج حاصل از آنالیز نمونه های جمع آوری شده و سایر پارامترهای اندازه گیری، به کمک نرم افزار Excel مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

یافته ها

نتایج زمان تماس بر جذب ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل روی کربن فعال و خاکستر سبوس برنج در شکل ۱ نشان می دهد. میزان حذف ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل توسط خاکستر سبوس برنج به



روی کربن فعال و خاکستر سبوس برنج شد. افزایش جذب با افزایش میزان جاذب، مربوط به میزان مکانهای جذب بیشتر و مساحت سطح بیشتر در دوزهای بالاتر است.

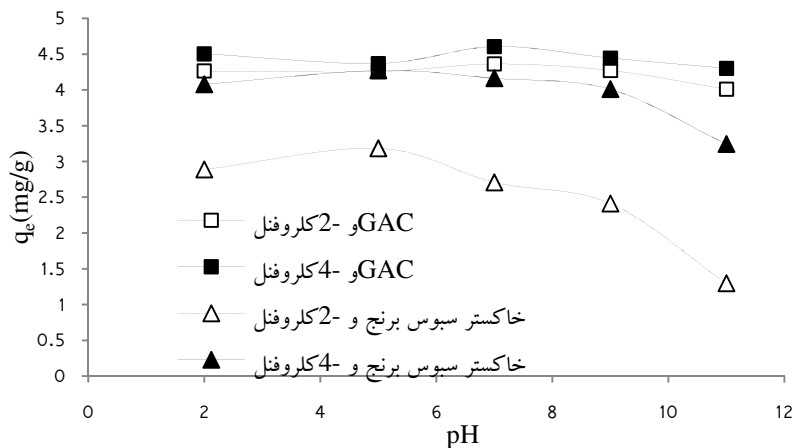
اطلاعات مربوط به ضرایب همبستگی و ثابت های هریک از لانگمویر و فروندلیچ در جدول ۱ داده شده است. ضریب همبستگی مدل های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ جذب ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل روی خاکستر سبوس برنج و کربن فعال گرانوله نشان داد که فرایند جذب ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل بر روی خاکستر سبوس برنج با مدل فروندلیچ تناسب دارد. اما جذب این ترکیبات بر روی کربن فعال کمی متفاوت بوده و فرایند جذب ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل بر روی کربن فعال به ترتیب از ایزوترمهای لانگمویر و فروندلیچ تبعیت می کند.

نتایج مطالعات سینتیکی در جدول ۲ آورده شده است. نتایج نشان داد. مدل سینتیکی شبه درجه دوم نسبت به مدل شبه درجه اول و نفوذ درون ذره ای همبستگی خوبی برای جذب ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل بر روی خاکستر سبوس برنج و کربن فعال گرانوله فراهم می کند.

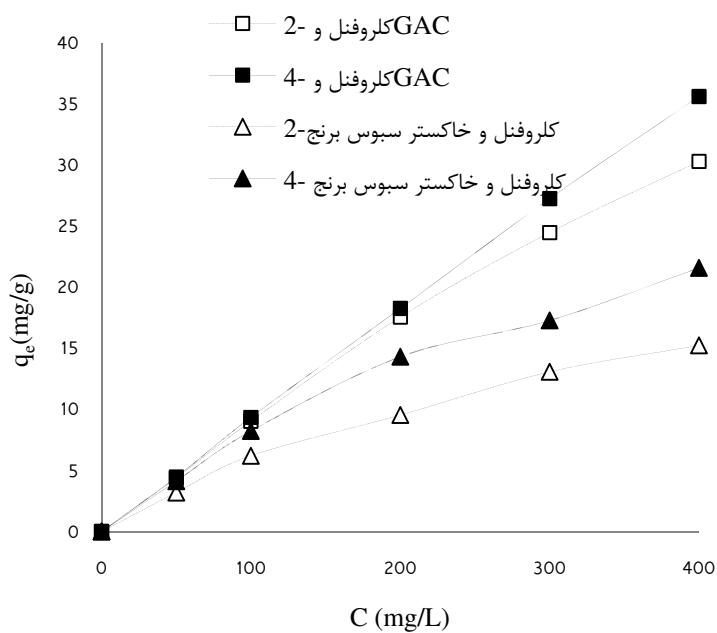
تأثیر غلظت اولیه ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل بر راندمان حذف توسط خاکستر سبوس برنج در محدوده ۴۰۰-۵۰ میلی گرم در لیتر بررسی شد. (شکل ۳)

نتایج نشان دهنده این است که جذب به شدت تابعی از غلظت اولیه محلول است به گونه ای که با افزایش غلظت ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل از ۵۰ میلی گرم در لیتر به ۴۰۰ میلی گرم در لیتر روی خاکستر سبوس برنج میزان حذف ۲-کلروفنل از ۶۳/۴۹ به ۳۸/۰۸ و برای ۴-کلروفنل از ۸۴/۷۸ به ۵۳/۶۳ کاهش یافت. در کربن فعال میزان تغییرات راندمان حذف با افزایش غلظت این از ۵۰ میلی گرم در لیتر به ۴۰۰ میلی گرم در لیتر در مورد ۲-کلروفنل از ۹۵/۵۱ به ۷۵/۷۱ و ۴-کلروفنل از ۹۶/۰۳ به ۸۸/۹۶ کاهش یافت. این در حالیست که در هر دو جاذب روند ظرفیت جذب متفاوت بوده و با افزایش غلظت، ظرفیت جذب افزایش یافت.

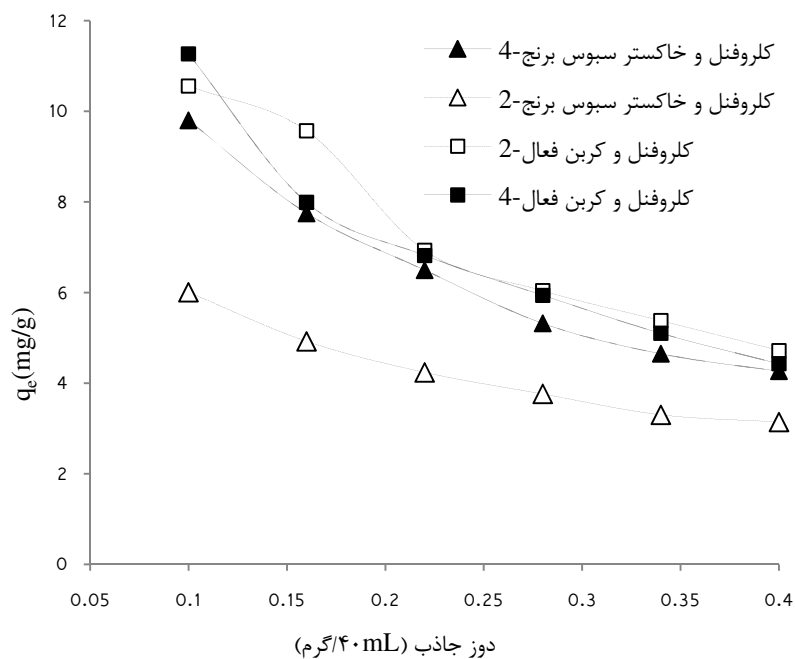
نتایج بررسی مقادیر مختلف جاذب و کارایی آن در جذب ترکیبات فنلی، در شکل ۴ نشان داده شده است. افزایش میزان جاذب سبب افزایش در میزان حذف ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل



شکل ۲: تأثیر pH های مختلف محلول بر ظرفیت جذب ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل روی جاذب های کربن فعال و خاکستر سبوس برنج (زمان بهینه، $C_0=50 \text{ mg/L}$ و دوز جاذب ۰/۴ گرم در ۴۰ میلی لیتر)



شکل ۳: تاثیر غلظت های مختلف ۲- کلروفنل و ۴- کلروفنل بروی جذب خاکستر سیوس برنج و کربن فعال (زمان بهینه، pH، بهینه و دوز جاذب ۰/۴ گرم در ۴۰ میلی لیتر)



شکل ۴: تاثیر دوزهای مختلف جاذب های کربن فعال و خاکستر سیوس برنج (زمان بهینه، $C_0=50$ mg/L و pH بهینه)



جدول ۱: انطباق داده های تعادلی با مدل های لانگمویر و فروندلیچ

خاکستر سیوس برنج							
مدل لانگمویر				مدل فروندلیچ			
R^2	R_L	b (l/mg)	Q° (mg/g)	R^2	1/n	K_f (mg/g)(l/mg) ^{1/n}	جذب شونده
۰/۱۴۷	۰/۹۰۹۰	۰/۰۰۲	۵۱/۸۱۳	۰/۹۶۵۹	۱/۰۶۴۹	۰/۱۳۱۰	۲-کلروفنل
۰/۶۹۳۳	۰/۴۷۶۱	۰/۰۲۲	۲۵/۷۰۶	۰/۹۵۴۲	۰/۷۱۰۸	۰/۹۴۷۳	۴-کلروفنل

کربن فعال							
مدل لانگمویر				مدل فروندلیچ			
R^2	R_L	b (l/mg)	Q (mg/g)	R^2	1/n	K_f (mg/g)(l/mg) ^{1/n}	جذب شونده
۰/۹۰۷۹	۰/۱۰۷۲	۰/۱۶۶۴	۱۲/۷۷۱	۰/۸۶۲۶	۰/۳۶۳۷	۳/۲۸۰	۲-کلروفنل
۰/۷۵۳۸	۰/۳۱۹۴	۰/۰۴۲۶	۲۰/۴۰۸	۰/۹۴۴۱	۰/۶۳۳۵	۱/۴۰۰	۴-کلروفنل

جدول ۲: انطباق داده های بدست آمده با مدل های سینتیک جذب

خاکستر سیوس برنج									
نفوذ درون ذره ای			شبه درجه دوم			شبه درجه اول			جذب شونده
R^2	C	K_p	R^2	K_2	q_e (mg/g)	R^2	K1	q_e (mg/g)	
۰/۶۷	۱/۴۶	۰/۱۵	۰/۹۹	۰/۰۳	۳/۶۵	۰/۸۸۴۳	۰/۰۱۹	۱/۹۷	۲-کلروفنل
۰/۳۷	۲/۵۸	۰/۱۴	1	۰/۲۱	۴/۳۶	۰/۸۳۷۵	۰/۰۲۶	۰/۵۸	۴-کلروفنل

کربن فعال									
R^2	C	K_p	R^2	K_2	q_e (mg/g)	R^2	K1	q_e (mg/g)	جذب شونده
۰/۷۴	۱/۰۶	۰/۲۴	۰/۹۹	۰/۰۱	۴/۷۶	۰/۹۳۲	۰/۰۲۶	۱/۲	۲-کلروفنل
۰/۷	۱/۵۶	۰/۲۴	۰/۹۹	۰/۰۲	۵/۰۳	۰/۸۹۷	۰/۰۳۱	۱/۴۱	۴-کلروفنل

بحث و نتیجه گیری

نسبت به ۴-کلروفنل مقدار جذب کمتری نشان داد (۲۴). احتمالاً چنین رفتاری به دلیل حلالیت کمتر ۲-کلروفنل نسبت به ۴-کلروفنل و کربنی که کلر روی آن قرار گرفته است می باشد (۵). pH روی بار الکتریکی سطح جاذب موثر است. میزان بارهای متفاوت در pH های مختلف بر فرایند جذب تاثیر گذارند (۲۲). روی کربن فعال بیشترین حذف ۲-کلروفنل و ۴-

در ابتدای فرایند جذب مکانهای جذب فراوانی در دسترس است و یونهای ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل به آسانی در این مکانها جذب می شوند. در مطالعه که در سال ۲۰۰۹ بر روی حذف ترکیبات فنلی با استفاده از یکی از جاذب های طبیعی انجام شد زمان ۶۰ دقیقه بدست آمد و ۲-کلروفنل رفتار مبهم تری را



کلروفنل در pH=۷ به دست آمد. اما روی خاکستر سبوس برنج pH=۵ مقدار بهینه بود. احتمالاً می توان گفت که در pH پایین غلظت H^+ بالا بوده و از آنجا که در pH پایین کلروفنل ها به صورت یون وجود دارند، بنابراین پروتون ها با یونهای کلروفنل ها برای کسب مکانهای جذب رقابت می کنند (۲۲). همچنین در pH بالا (قلیایی) یون های OH^- با مولکول های فنل برای مکان های جذب رقابت می کنند و نهایتاً راندمان جذب توسط جذب کاهش می یابد (۲۶). کرمانی و همکاران (۱۰) در بررسی حذف فنل روی یک جذب طبیعی بیان داشتند که در محیط های قلیایی فنل ها به شکل نمک درمی آیند و همچنین فنل جذب شده در سطح جذب نیز به شکل فنوکسید سدیم از سطح جذب جدا می شود. در مطالعات دیگر نیز این نتایج مشاهده شده است (۱۴).

با افزایش غلظت ترکیب فنلی، درصد حذف آن کاهش می یابد. در غلظت های کم، میزان ۲- کلروفنل و ۴- کلروفنل در مقایسه با مکان های موجود بر روی سطح جذب کمتر می باشد اما با بالا رفتن غلظت ترکیب فنلی در محلول، مکان های موجود بر روی سطح جذب، بسیار کمتر شده در نتیجه درصد جذب کاهش می یابد (۲۲، ۲۱، ۵). علت افزایش ظرفیت جذب جذبها با افزایش غلظت اولیه کلروفنل به دلیل افزایش احتمال برخورد و تماس بین جاذب و جذب شونده می باشد (۱۰). Nadavala Siva Kumar (۱۴) و Eugenia Rubin (۱۵) نتایج مشابهی در مطالعات خود بدست آوردند.

افزایش جذب با افزایش میزان جاذب مربوط به میزان مکانهای جذب بیشتر و مساحت سطح بیشتر در مقادیر بالاتر است. در مقدار خیلی پایین جاذب، سطح جاذب به سرعت با یون های

کلروفنل ها اشباع شده و میزان کلروفنل باقی مانده در محلول بالا است. بنابراین با افزایش دوز جاذب میزان جذب یونهای کلروفنل ها افزایش می یابد. در میزان جاذب ۰/۱ گرم میزان حذف بسیار پایین بوده، و تعادل سریع تر حاصل شد (۲۲). نتایج مشابهی که در مطالعات M. Kermani و همکاران (۱۰) و Bayramoglu Gulay (۵) بدست آمد، درستی این ادعا را نشان می دهد.

در ایزوترم های جذب، مقدار ثابت لانگمویر q_{max} و b حاصل از معادله نمودار C_e/q_{eq} در مقابل C_e و مقدار ضریب همبستگی (R^2) آن بدست آمد (جدول ۱). مقدار R_L در گستره بین ۰ تا ۱ است که نمایانگر جذب مطلوب ۲- کلروفنل بر روی کربن فعال است. افزایش غلظت در مقدار C_0 نشان داد که خاکستر سبوس برنج و کربن فعال هر دو جاذبهای مناسبی برای جذب ۲- کلروفنل و ۴- کلروفنل از محلولهای آبی بودند. مقدار ضریب فروندلیچ k_f و $1/n$ از نمودار خطی $\log q_{eq}$ در مقابل $\log C_{eq}$ به همراه ضریب همبستگی آن ها نیز داده شده است. ثابت فروندلیچ $1/n$ نزدیک به مقدار واحد است که نشان می دهد که فرایند جذب تحت شرایط آزمایش مناسب است. همانطور که ذکر شد فرایند جذب ۲- کلروفنل و ۴- کلروفنل روی خاکستر کربن فعال گرانوله به ترتیب با مدل لانگمویر و فروندلیچ تناسب دارد. این امر می تواند به دلیل توزیع یکنواخت یا چند لایه ای مکان های فعال روی سطح خاکستر و کربن فعال است.

ثابت سرعت معادله شبه درجه اول k_1 و مقدار $q_{eq,cal}$ از رسم $\ln(q_{eq}-q_t)$ در مقابل t محاسبه شد. در این مدل، ضریب همبستگی (R^2) تقریباً بسیار پایین بوده که نشان دهنده همبستگی کم آن است. بعلاوه $q_{eq,cal}$ تعیین شده از مدل، تطابق خوبی با



تقریباً متداول در تصفیه محیط های آبی بوده و اینکه به دلیل هزینه بالای تهیه کربن فعال به عنوان یه جاذب تجاری، میتوان جاذبهای جایگزین و ارزان قیمت در دسترس در کشور ما نظیر خاکستر سبوس برنج را پیشنهاد کرد بطوریکه فرایند جذب ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل روی خاکستر سبوس برنج بسیار بالا بوده و با میزان حذف کربن فعال (بالای ۹۰٪) قابل رقابت است.

تقدیر و تشکر

این مقاله حاصل بخشی از پایان نامه و طرح تحقیقاتی تحت عنوان "بررسی مقایسه ای کارایی فرایندهای بیوجذب و جذب سطحی در حذف ترکیبات فنلی از محلول های آبی" مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تهران در سال ۱۳۸۹ به کد ۱۲۵۳۲-۲۷-۰۴-۸۹ می باشد، که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تهران اجرا شده است.

مقدار $q_{eq\ exp}$ ندارد. بنابراین جذب ۲-کلروفنل و ۴-کلروفنل با مدل سینتیک شبه درجه اول مطابقت ندارد. مقدار C حاصل از معادله نفوذ درون ذره ای صفر نبود و ضریب همبستگی آن نیز پایین است. به این ترتیب مدل نفوذ درون ذره ای فاکتور کنترلی در تعیین سینتیک فرایند نمی باشد. ضریب سینتیک شبه درجه دوم k_2 و مقدار $q_{eq\ cal}$ از مدل تعیین، و نتایج آن در جدول ۲ داده شده است. مقدار ضریب همبستگی در این مدل هم برای خاکستر سبوس برنج و هم کربن فعال گرانوله بسیار بالا بوده و مقدار $q_{eq\ cal}$ نزدیک به $q_{eq\ exp}$ است. پیروی فرایند جذب از مدل شبه درجه دوم نشان میدهد که در فرایند جذب دو واکنش به صورت موازی در جذب جذب شونده بر روی جاذب موثرند، اولی سریع بوده و به سرعت به تعادل می رسد و دومی سرعت کمی داشته و زمان طولانی ای ادامه می یابد (۱۶). در نهایت میتوان گفت از آنجا که فرایند جذب یک فرایند

References

- 1-Bayramoglu G, Arica MY. Enzymatic removal of phenol and p-chlorophenol in enzyme reactor: horseradish peroxidase immobilized on magnetic beads. *Journal of hazardous materials* 2008; 156(1-3):148-55.
- 2-Tepe O, Dursun AY. Combined effects of external mass transfer and biodegradation rates on removal of phenol by immobilized *Ralstonia eutropha* in a packed bed reactor. *Journal of hazardous materials* 2008; 151(1):9-16.
- 3-Navarro AE, Portales RF, Sun-Kou MR, et al. Effect of pH on phenol biosorption by marine seaweeds. *Journal of hazardous materials* 2008; 156(1-3):405-11.
- 4-Rappoport Z. *The chemistry of phenols*, 2-Volume Set: England; Wiley-Interscience. 2004:218-232.
- 5-Bayramoglu G, Gursel I, Tunali Y, et al. Biosorption of phenol and 2-chlorophenol by *Funalia trogii* pellets. *Bioresource technology* 2009; 100(10):2685-91.



- 6-Hallenbeck WH. Quantitative risk assessment for environmental and occupational health: 2 nd ed. Chicago ,CRC Press. 1993:198-201.
- 7-Ra JS, Oh SY, Lee BC, et al. The effect of suspended particles coated by humic acid on the toxicity of pharmaceuticals, estrogens, and phenolic compounds. *international Environment* 2008; 34(2):184-92.
- 8-Wu J, Yu HQ. Biosorption of 2, 4-dichlorophenol by immobilized white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* from aqueous solutions. *Bioresource technology* 2007; 98(2): 253-259.
- 9-Akar T, Ozcan AS, Tunali S, et al. Biosorption of a textile dye (Acid Blue 40) by cone biomass of *Thuja orientalis*: Estimation of equilibrium, thermodynamic and kinetic parameters. *Bioresource technology* 2008; 99(8):3057-65.
- 10-Kermani M, Pourmoghaddas H, Bina B, et al. Removal of phenol from aqueous solutions by rice husk ash and activated carbon. *Pakistan Journal of Biological Sciences* 2006; 9:1905-10.
- 11-Kim YI, Bae BU. Design and evaluation of hydraulic baffled-channel PAC contactor for taste and odor removal from drinking water supplies. *Water research* 2007; 41(10):2256-64.
- 12-Banat FA, Al-Bashir B, Al-Asheh S, et al. Adsorption of phenol by bentonite. *Environmental pollution* 2000; 107(3):391-8.
- 13-Rengaraj S, Moon SH, Sivabalan R, et al. Removal of phenol from aqueous solution and resin manufacturing industry wastewater using an agricultural waste: rubber seed coat. *Journal of hazardous materials* 2002; 89(2-3):185-96.
- 14-Nadavala SK, Swayampakula K, Boddu VM , et al. Biosorption of phenol and o-chlorophenol from aqueous solutions on to chitosan-calcium alginate blended beads. *Journal of hazardous materials* 2009; 162(1):482-9.
- 15-Rubin E, Rodriguez P, Herrero R, et al. Biosorption of phenolic compounds by the brown alga *Sargassum muticum*. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 2006; 81(7): 1093-9.
- 16-Behnamfard A, Salarirad MM. Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon. *Journal of hazardous materials* 2009; 170(1):127-33.
- 17-Moussavi G, Mahmoudi M. Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles. *Journal of hazardous materials* 2009; 168(2-3):806-12.
- 18-Nandi BK, Goswami A, Purkait MK. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. *Journal of hazardous materials* 2009; 161(1): 387-95.



- 19-Ritchie AG. Alternative to the Elovich equation for the kinetics of adsorption of gases on solids. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 1977; 73:1650-3.
- 20-Olgun A, Atar N. Equilibrium and kinetic adsorption study of Basic Yellow 28 and Basic Red 46 by a boron industry waste. *Journal of hazardous materials* 2009; 161(1):148-56.
- 21-Hii SL, Yong SY, Wong CL. Removal of rhodamine B from aqueous solution by sorption on *Turbinaria conoides* (Phaeophyta). *Journal of Applied Phycology* 2009; 21(5):625-31.
- 22-SarI A, Tuzen M. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on aluminum biosorption from aqueous solution by brown algae (*Padina pavonica*) biomass. *Journal of hazardous materials* 2009; 171(1-3):973-9.
- 23-Ghaneian MT, Ghanizadeh G, Gholami M, et al. Applying of egg shell as a natural sorbent to removal of red reactive dye 123 from synthetic textile wastewater. *Tabib shargh* 1388; 11(4):25-34 [Persian]
- 24-Senturk HB, Ozdes D, Gundogdu A, et al. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *Journal of hazardous materials* 2009; 172(1):353-62.
- 25-Nemr AE. Potential of pomegranate husk carbon for Cr (VI) removal from wastewater: Kinetic and isotherm studies. *Journal of hazardous materials* 2009; 161(1):132-41.
- 26-Uddin MT, Islam MS, Abedin MZ. Adsorption of phenol from aqueous solution by water hyacinth ash. *ARPJ Eng Appl Sci* 2007; 2(2):11-7.



Comparative Investigation of 2-Chlorophenol and 4-Chlorophenol Removal Using Granulated Activated Carbon and Rice Husk Ash

Gholizadeh A (Ms.c)¹ Kermani M (Ph.D)² Gholami M(Ph.D)^{*3} FarzadkiaM(Ph.D)⁴

1. Instructor, Department of Environmental Health Engineering, North Khorasan University of Medical Sciences, Bojnurd, Iran
2. Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
3. Corresponding Author: Associated Professor, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
4. Associated Professor, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

Abstract

Background: Industrial wastewaters contain organic pollutant such as dyes, halogenated hydrocarbon, phenolic compounds and so on Rice husk is a cheap material which is new available in our country. The aim of this study is removal efficiency comparing rice husk ash performance with commercial granulated activated carbon in removal of 2-CP and 4-CP from aqueous solutions.

Methods: Experiments were carried out in dual laboratory-bench scale to evaluate the effect of factors including adsorbent dosage, pH, equilibration time and phenolic compound concentration regarding the effect of selected pollutant adsorption for removing this phenolic compound and comparing these methods. Spectrophotometric measurements were carried on in wave lengths of 274 and 280 nm for 2-chlorophenol and 4-chlorophenol respectively. The adsorption parameters were determined using both of isotherm and kinetic models.

Results: The Results showed that the activated carbon efficiency for selected compounds was rather more than rice husk ash. However rice husk ash (RHA) efficiency for these compounds was comparable with activated carbon. It was shown that a rapid equilibration could be achieved at pHs as low as 5 and 7 for RHA and GAC, respectively. The adsorption efficiency decreased with increasing the initial phenolic concentration and decreased with decreasing the adsorbent dosage. The adsorption isotherm studies clearly indicated that the adsorption process is on surface of RHA and fits into the Freundlich model. Also GAC adsorption isotherm for 2-Chlorophenol fit into the Langmuir isotherm and for 4-chlorophenol fit into Freundlich model. The applicability of Ritchie, pseudo first order and pseudo second order kinetic model was also been investigated. It was indicated that both methods were correlated with pseudo second order kinetic model.

Conclusion: Activated carbon and RHA exhibit reasonable adsorption capacity for the phenolic compounds and as to the results, RHA was found to be a useful agricultural waste product for the removal of some phenolic compounds.

Keywords: Adsorption, Rice husk ash, Activated carbon, Phenolic compounds, Isotherm