sمقاله پژوهشی
مجله دانشگاه علوم پزشکی رفسنجان
دوره ۱۵، آبان ۱۳۹۵، ۸۰۶-۷۹۳

بررسی جذب فنل از محیط‌های آبی توسط گیاه سورگوم و کلزا و تعیین ایزوترم و سینتیک جذب

داود بلارک[۱]، فردوس کرد مصطفی‌پور[۲]، یوسف مهدوی[۳]

دریافت مقاله: ۹٤/۱۲/٥ ارسال مقاله به نویسنده جهت اصلاح: ۹٥/٦/۱٦ دریافت اصلاحیه از نویسنده: ۹٥/۷/۱۹ پذیرش مقاله:۹٥/۸/۱٦

چکیده

زمینه و هدف: فنل یکی از آلاینده‌های آلی موجود در پساب صنایع بوده و به‌شدت برای انسان و محیط زیست سمی است و بنابراین قبل از تخلیه آن به محیط زیست، باید مورد تصفیه قرار گیرد. هدف از این مطالعه بررسی جذب فنل از محیط‌های آبی توسط گیاه سورگوم و کلزا و تعیین ایزوترم و سینتیک جذب می‌باشد.

مواد و روش‌ها: این تحقیق به روش آزمایشگاهی و به‌صورت ناپیوسته انجام گرفت. ابتدا گیاه کلزا و سورگوم جمع‌آوری شد و در فور در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک و با الک ۱۸ تا ۳۰ اینچ دانه‌بندی گردید. تغییرات pH، مقدار جاذب، زمان تماس، غلظت فنل بررسی شد. مدل‌های مختلف ایزوترم و سرعت واکنش جذب از طریق مقایسه ضریب رگرسیون (R^2) تحلیل شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس و دوز جاذب میزان جذب برای هر دو جاذب افزایش می‌یابد، ولی بعد از ۷۵ دقیقه برای گیاه سورگوم و ۹۰ دقیقه برای کلزا، میزان جذب تقریباً ثابت می‌ماند. همچنین میزان جذب برای دوزهای بالاتر از ۵ گرم در لیتر تغییر نمی‌کند. حداکثر جذب فنل در pH برابر با ۳ و غلظت اولیه فنل ۱۰ میلی‌گرم در لیتر به دست آمد که به ترتیب برای بیومس سورگوم و کلزا برابر با ۹۹/۱ و ۹۲/۴٪ می‌باشد. نتایج مطالعه جذب برای هر دو جاذب بیشترین همبستگی را با مدل لانگمیر و سینتیک درجه دو نشان داد

نتیجه‌گیری: به‌طورکلی از گیاهان سورگوم و کلزا می‌توان به‌عنوان جاذب‌هایی مؤثر در تصفیه محلول‌های آبی حاوی فنل استفاده نمود.

واژه‌های کلیدی: کلزا، سورگوم، فنل، ایزوترم، جذب سطحی، سینتیک

۱- مربی و عضو هیئت علمی گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات ارتقاء سلامت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران
۲- دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات ارتقاء سلامت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران
۳- کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران
تلفن: ۰۵۴-۳۳۴۲۵۷۱۵۰، فکس: ۰۵۴-۳۳۴۲۵۷۳۷، پست الکترونیکی:Youse.mahdavi@gmail.com

مقدمه

امروزه حضور فنل و مشتقات آن در آب و فاضلاب به دلیل خطراتی که بر روی سلامت انسان و محیط دارد، به‌عنوان یک نگرانی عمده محسوب می‌شود. فنل به‌صورت طبیعی در نتیجه تجزیه جلبک‌ها و گیاهان وارد محیط می‌شود؛ اما حضور این ماده در آب‌های سطحی عمدتاً در نتیجهٔ آلودگی ناشی از فاضلاب‌ها می‌باشد [۱]. این آلاینده آلی در غلظت‌های گوناگون از طریق فاضلاب صنایع پتروشیمی، تولید رزین و پلاستیک، کاغذ، پالایشگاه نفت، صنعت فولاد و آفت‌کش وارد محیط می‌گردد [۲]. ترکیبات فنل همچنین می‌توانند با کلر حاصل از کلرینه کردن آب، ترکیبات فنلی کلردار تولید کنند که این عملیات باعث ایجاد طعم و بوی نامطلوب در آب می‌شود [۳].

ترکیبات فنل سمی و سرطان‌زا بوده و لذا فنل به‌عنوان آلاینده دارای تقدم و اولویت توسط سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا معرفی شده است [۵-۴]. آلاینده‌های دارای تقدم ترکیبات آلی یا معدنی با اثرات شناخته‌شده یا مشکوک سرطان‌زایی، جهش‌زایی، آسیب‌رسانی به جنین یا سم‌زایی بسیار شدید می‌باشند، بنابراین، تشخیص و تعیین میزان ترکیبات فنلی در محیط زیست و به‌ویژه منابع آب و پایش زیست‌محیطی متعاقب آن، اهمیت زیادی در کنترل انتشار این مواد و کاهش اثرات این آلاینده بر محیط زیست دارد [۶]. به همین جهت سازمان بهداشت جهانی، غلظت ۰/۰۰۱ میلی‌گرم در لیتر برای فنل در آب‌های آشامیدنی را به‌عنوان حداکثر غلظت مجاز در نظر گرفته است [۷]. حداکثر غلظت مجاز تخلیه فنل به آب‌های سطحی مصارف کشاورزی و آبیاری در ایران برابر ۱ میلی‌گرم در لیتر است [۸]. با توجه به این مشکلات، حذف این نوع از ترکیبات آلی از فاضلاب صنایع شیمیایی و پتروشیمی، یکی از اجزای لازم و ضروری در سیستم‌های تصفیه فاضلاب این صنایع به شمار می‌رود.

در طی دو دهه اخیر تحقیقات زیادی در ارتباط با جذب مواد آلی صورت گرفته است. فرایندهای متداول حذف ترکیبات فنلی شامل جذب سطحی، اکسیداسیون مرطوب با پراکسید، اکسیداسیون مرطوب با هوا، اُزن‌زنی، روش‌های الکتروشیمیایی و پرتودهی می‌گردد؛ اما این روش‌ها هزینه‌بر و در مواردی دارای راندمانی پایین هستند [۵-۴]. فرایند جذب سطحی نیز یکی از معمول‌ترین فرایندهای مورداستفاده در تصفیه آب و فاضلاب است. معمولاً فرایند جذب سطحی بر روی کربن فعال انجام می‌گیرد که دارای ظرفیت و سطح جذب بالا است، ولی گران‌قیمت بوده و برای کاربرد آن نیاز به نیروی متخصص می‌باشد [۱۰-۹]؛ بنابراین، استفاده از جاذب‌های ارزان‌قیمت و طبیعی به‌جای کربن فعال تجاری مورد توجه محققان قرار گرفته است. لذا این امر باعث شده که بسیاری از محققان به دنبال جاذب‌های اقتصادی، عملی و مؤثر باشند.

استفاده از گیاهان به‌عنوان جاذب آلاینده‌ها به دو دلیل در سال‌های اخیر نسبت به جاذب‌های دیگر در اولویت قرار گرفته است؛ اولاً اینکه آلاینده را از محیط زیست حذف می‌کند و ثانیاً باعث مصرف پسماندهای گیاهی می‌شود که هر سال محیط زیست هزینه هنگفتی را برای جمع‌آوری و حمل و نقل آنها پرداخت می‌کند. به همین جهت، در سال‌های اخیر استفاده از بیومس عدسک آبی، آزولا، کاه برنج و گندم، گیاه کلزا، گیاه تلخه برای حذف آلاینده‌هایی مثل فلزات سنگین، رنگ و ترکیبات فنلی رو به افزایش

بوده است که نتایج بسیار خوبی به دست داده است [۱۴-۱۱]. استفاده از گیاهان به علت فراوانی بالای آنها، هزینه اندک و برطرف کردن مشکلات زیست‌محیطی ناشی از پسماند گیاهی، جایگزین مناسبی برای جاذب‌های معدنی می‌باشند [۱۵]. وجود ترکیباتی مانند سلولز، لیگنین، سیلیکا و جایگاه‌های سطحی مناسب در پسماندهای گیاهی، آنها را به جاذب‌هایی مؤثر در جذب ترکیبات آلی از محلول آبی تبدیل نموده است [۱۶].

ساقه کلزا (*brassica napus*) یکی از پسماندهای لیگنوسلولزی است که تولید آن در ایران و جهان به دلیل افزایش تولید و مصرف روغن‌های گیاهی در حال افزایش است. مطالعات نشان داده که در سال ۱۳۸۵ مقدار پسماند لیگنوسلولزی حاصل از کشت و برداشت دانه روغنی کلزا به بیش از ۵۸ هزار تن رسیده است که بخش زیادی از آن در مزارع باقی می‌ماند و یا سوزانده می‌شود [۱۷]. گیاه سورگوم یکی از مهم‌ترین گیاهان علوفه‌ای مناطق خشک و نیمه‌خشک دنیاست که کاربرد جهانی دارد. سورگوم زراعی با نام علمی (*Sorghum bicolor*)، گیاهی از خانواده غلات است که در ایران به نام ذرت خوشه‌ای شناخته می‌شود. با توجه به شباهت ظاهری این گیاه با ذرت که باعث شده آمار سطح کشت این دو گیاه با هم مخلوط شود، برای ایجاد تمایز میان این دو از اسم سورگوم که یک اسم جهانی برای این گیاه است، استفاده می‌شود [۱۹-۱۸].

از گیاه سورگوم و کلزا به‌عنوان جاذب برای حذف رنگ، فلزات سنگین و ترکیبات فنلی استفاده شده است که تمام این مطالعات نشان‌دهنده جذب بالای آلاینده‌های مختلف توسط این جاذب‌ها است [۲۱-۱۹]؛ اما ازآنجایی‌که مطالعات بسیار کمی در مورد حذف ترکیبات فنلی توسط این جاذب‌ها صورت گرفته است و همچنین کار مقایسه‌ای در این موارد وجود ندارد. بنابراین، پژوهش حاضر با هدف بررسی امکان استفاده از زائدات گیاه کلزا و سورگوم جهت حذف فنل از محلول‌های آبی انجام شد. در این مطالعه نقش عواملی مانند زمان تماس، pH محلول، غلظت اولیه فنل و میزان جاذب بر کارایی جذب فنل در محلول آبی و نیز تعیین ایزوترم و مدل‌های سینتیکی جذب مورد بررسی قرار گرفتند.

مواد و روش‌ها

این مطالعه به روش تجربی-آزمایشگاهی و به‌صورت ناپیوسته در دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی مازندران در بهار سال ۱۳۹۳ انجام گرفت. تمام مواد شیمیایی مورداستفاده در این مطالعه مانند فنل، اسیدکلریدریک، هیدروکسید سدیم و استونیتریل از شرکت مرک تهیه شد. فنل دارای فرمول شیمیایی C_6H_5OH با درجه خلوص ۹۹٪ و دارای وزن مولکولی ۹۴/۱۱ گرم بر مول بود.

سطح ویژه جاذب‌ها بر اساس جذب گاز ازت و محاسبات آن بر اساس نرم‌افزار Belsorp با دستگاه Gemini 2375 شرکت Micromeritics و در پژوهشگاه مواد و انرژی کرج انجام شد. برای تعیین نقطه شارژ (Point of zero charge) pH_{pzc}، ابتدا ۸ عدد ارلن ۱۰۰ میلی‌لیتری برداشته و مقدار ۳۰ میلی‌لیتر محلول نمک طعام ۰/۰۱ مولار به ارلن‌ها اضافه شد و pH محلول‌ها با استفاده از اسید و سود در محدوده ۲ تا ۱۲ تنظیم گردید. میزان ۰/۵ گرم از سورگوم و کلزای اصلاح‌شده به هر کدام از ارلن‌ها اضافه شد و ارلن‌ها به مدت ۴۸ ساعت بر روی شیکر با سرعت ۱۲۰

دور در دقیقه قرار داده شدند و بعد از سپری شدن زمان فوق، pH نهایی محتویات ارلن‌ها بعد از عبور از صافی قرائت گردید. لازم به ذکر است که از محلول نمک طعام به‌عنوان الکترولیت و از محلول‌های سود و اسید کلریدریک ۰/۱ مولار به‌عنوان عوامل کنترل‌کننده استفاده شد [۱۲].

کلزا و سورگوم تازهٔ مورداستفاده به‌عنوان جاذب، از محل مزرعه پژوهشی دانشکده کشاورزی تبریز جمع‌آوری و در آزمایشگاه برای از بین بردن ناخالصی رویی، ۳ بار با آب مقطر (هر بار به مدت ۳۰ دقیقه) شسته شد. سپس زیر نور خورشید و در هوای آزاد خشک گردید. نمونه به‌دست‌آمده به اندازه‌های یکنواخت آسیاب و سپس با الک استاندارد ۱۰ تا ۱۸ مش الک شد. سپس، بیومس خشک‌شده به مدت ۵ ساعت با استفاده از اسید سولفوریک ۰/۱ مولار فعال‌سازی شد. برای از بین بردن اسید، بیومس سه بار با آب مقطر دو بار تقطیر شسته شد و در فور در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد در مدت ۲۴ ساعت خشک گردید و تا زمان استفاده در دسیکاتور نگهداری شد [۱۴].

آزمایش‌ها به‌صورت ناپیوسته و با تغییر ۴ فاکتور زمان تماس (۱۰-۱۵۰ دقیقه) pH (۳-۱۱)، غلظت اولیه فنل (۱۰-۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر) و دوز جاذب (۱-۸ گرم در لیتر) صورت گرفت. به منظور تعیین زمان تماس بر میزان ظرفیت جذب، مقدار ۰/۵ گرم جاذب را در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول فنل با غلظت ۲۵ میلی‌گرم در لیتر و pH برابر با ۳ قرار داده شد سپس نمونه‌ها بر روی شیکر (مدل HS260 ساخت شرکت IKA آلمان) گذاشته و سرعت اختلاط (۱۸۰ دور در دقیقه) تنظیم شد و در زمان تماس‌های مختلف موردنظر، نمونه از روی شیکر برداشته شده و با ۳۶۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ (مدل EBA21 ساخت شرکت Hettich آلمان) شد. نمونه صاف‌شده جهت سنجش مقدار فنل باقی‌مانده مورد استفاده قرار گرفت [۱۴]. به منظور تعیین اثر pH از زمان تماس بهینه به‌دست‌آمده در آزمایش قبلی استفاده شد. تمام مراحل آزمایش جهت حصول اطمینان از صحت و دقت نتایج، در سه مرحله انجام شد و از میانگین اعداد استفاده شد. تعداد نمونه‌های موردنظر در آزمایش با استفاده از روش بهینه‌سازی پارامترها به دست آمد و کل نمونه از جمع تعداد آزمایش‌ها به دست می‌آید که برای یک دور آزمایش برای هر جاذب ۳۳ نمونه به دست می‌آید که با ۳ تکرار برای هر جاذب ۹۹ نمونه خواهد بود. بنابراین تعداد نمونه‌های موردنظر با توجه به بهینه بودن پارامترها و تکرار آزمایش‌ها برای دو جاذب، ۱۹۸ نمونه بود. تمام داده‌های تعادلی با استفاده از نرم‌افزار SPSS نسخه ۱۸ و آزمون آنالیز واریانس یک‌طرفه (One-way) آنالیز شد و در نهایت بین دو جاذب از لحاظ ضریب رگرسیون (R^2) مقایسه صورت گرفت [۱۷].

جهت تعیین ظرفیت جذب و راندمان حذف از رابطه ۱ و ۲ استفاده شد. در این رابطه R راندمان، q_e ظرفیت جذب بر حسب میلی‌گرم به ازای هر گرم جذب، Co غلظت اولیه فنل برحسب میلی‌گرم در لیتر، C_e غلظت فنل در زمان t برحسب میلی‌گرم در لیتر، M جرم جاذب برحسب گرم، و V حجم نمونه برحسب لیتر می‌باشد [۲۲].

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

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

برای اندازه‌گیری غلظت فنل باقیمانده از دستگاه High-performance liquid chromatography (HPLC) (مدل kenaver ساخت کشور آلمان) با ستون C18 (قطر داخلی ۴/۶ و طول ۲۵۰ میلی‌متر) و فاز حامل شامل استونیتریل و بافر با نسبت ۶۰ به ۴۰ استفاده شد. دتکتور UV دستگاه در طول موج ۲۸۰ نانومتر و سرعت حرکت فاز متحرک ۱ میلی‌لیتر در دقیقه تنظیم شد

در این مطالعه، از سه مدل برای بیان ارتباط بین مقدار فنل جذب‌شده و غلظت تعادلی آن در محلول استفاده شد. این سه مدل ایزوترم‌های فروندلیچ، لانگمیر و تکمین بودند. معادلات مربوط به ایزوترم‌ها در زیر آمده است [۲۳-۲۵].

معادله لانگمیر $$= \frac{1}{q_m K_l} + \frac{C_e C_e}{q_n q_e}$$

معادله فروندلیچ $$\text{Log } q_e = \frac{1}{n} \log Ce + \log K_F$$

معادله تکمین $$= B \ln (k_t) + B \ln (C_e q_e)$$

در این روابط KF و n ثابت‌های فروندلیچ، q_e و q_m به ترتیب ظرفیت جذب و حداکثر ظرفیت جذب بر حسب میلی‌گرم به ازای هر گرم جاذب، C_0 غلظت اولیه فنل برحسب میلی‌گرم در لیتر، C_e غلظت فنل در زمان t برحسب میلی‌گرم در لیتر، M جرم جاذب برحسب گرم، K_L ثابت لانگمیر، k_t حداکثر انرژی جذب و B ثابت تکمین در ارتباط با گرمای جذب است.

تعیین سینتیک جذب: مدل‌های سینتیکی برای شفاف‌سازی مکانیسم و سرعت واکنش در فرایند جذب سطحی پیشنهاد می‌شوند. این مدل‌ها به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی جاذب و فرایند انتقال جرم وابسته هستند. سه مدل سینتیکی درجه اول، درجه دوم، پخش بین‌ذره‌ای در این مطالعه استفاده شدند که معادلات مربوط به آنها در زیر آمده است [۲۶].

درجه اول $$\text{Log } (q_e - q) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.3}$$

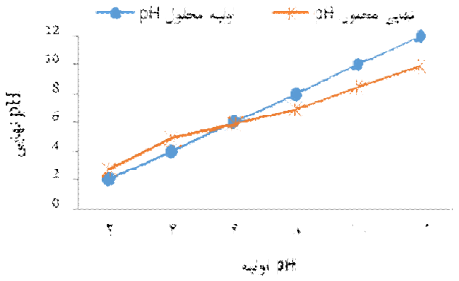
درجه دوم $$= \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \frac{t}{q}$$

پخش بین‌ذره‌ای $$q_t = k_{dif} t^{0.5} + c$$

در این روابط q و q_e به ترتیب ظرفیت جذب در زمان تعادل و زمان t بر حسب میلی‌گرم به ازای هر گرم جاذب، k_1 و k_2 ثابت‌های جذب معادلات درجه یک و دو، و k_{dif} ثابت سرعت نفوذ بین‌ذره‌ای است.

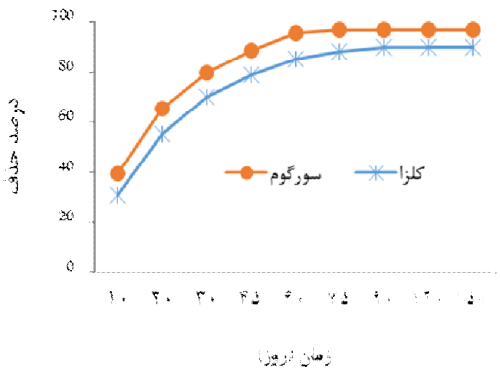
نتایج

بیومس سورگوم و کلزا مورداستفاده دارای سطح ویژه ۷۱/۵±۱۱/۳۴ و ۵۲/۵±۸/۵۵ مترمربع در هر گرم جاذب می‌باشند که در ۳ بار تکرار به دست آمد. pH_{pzc} برای بیومس سورگوم با ۴ بار تکرار، بین ۶/۱±۰/۳۷ متغیر بود و برای بیومس کلزا مقدار موردنظر بین ۵/۹±۰/۴۱ بود. بنابراین pH_{pzc} برای هر دو بیومس مورد نظر تقریباً برابر با ۶ می‌باشد. نمودار ۱، pH_{pzc} مورد نظر برای جاذب‌ها را نشان می‌دهد.



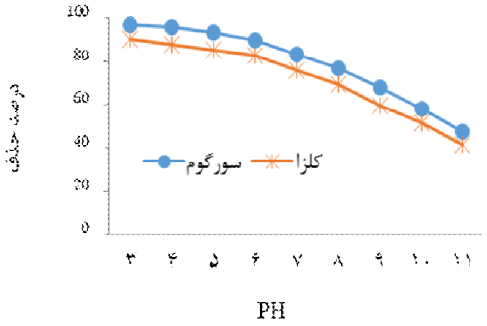
نمودار ۱- منحنی pH_{pzc} برای سورگوم و کانوی اصلاح‌شده (زمان تماس ۴۸ ساعت، میزان جاذب ۰/۵ گرم در لیتر)

نتایج حاصل از مطالعه تأثیر زمان تماس بر میزان جذب در نمودار ۲ نشان داده شده است که راندمان جذب فنل در محلول آبی نمونه توسط زائدات گیاه کلزا و سورگوم با افزایش زمان تماس افزایش می‌یابد. میزان حذف در دقیقه ۱۰ برای جاذب سورگوم در غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر برابر با ۳۹/۵۰٪ و در نمونه ۷۵ دقیقه‌ای برابر با ۹۶/۹۵٪ می‌باشد و برای گیاه کلزا کمتر از گیاه سورگوم و در ۹۰ دقیقه برابر با ۹۰/۱۵ درصد می‌باشد. بنابراین، زمان تماس ۷۵ و ۹۰ دقیقه به‌عنوان زمان تماس بهینه به ترتیب برای گیاه سورگوم و کلزا تعیین شد.



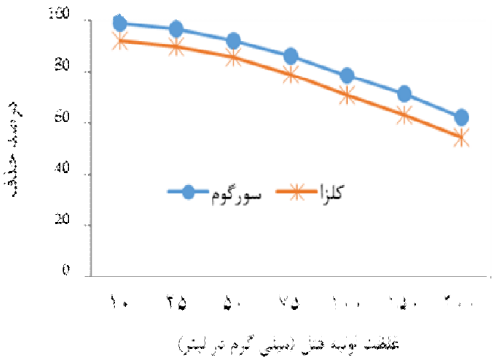
نمودار ۲- تأثیر زمان تماس بر روی کارایی جذب فنل از محلول‌های آبی (دوز جاذب ۵ گرم در لیتر، غلظت فنل ۲۵ میلی‌گرم در لیتر، PH=۳)

تأثیر pH بر روی کارایی جذب فنل در نمودار ۳ نشان داده شده است. این نمودار بیانگر این است که با افزایش pH میزان حذف کاهش می‌یابد و بنابراین، pH بهینه برای جذب فنل ۳ می‌باشد. آنالیز واریانس یک‌طرفه با ۰/۰۵ >P، معنادار بودن کاهش جذب با افزایش pH برای هر دو جاذب را نشان می‌دهد. آنالیز داده‌ها با استفاده از رگرسیون خطی به‌طور معنی‌داری نشان داد با افزایش یک واحد pH درصد حذف برای گیاه کلزا و سورگوم به ترتیب به اندازه ۰/۰۳۲ و ۰/۰۳۶ کاهش می‌یابد ($p \leq ۰/۰۰۱$).

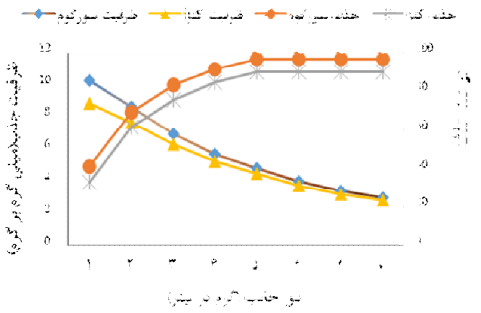


نمودار ۳- تأثیر pH بر روی کارایی جذب فنل از محلول‌های آبی (دوز جاذب ۵ گرم در لیتر، غلظت فنل ۲۵ میلی‌گرم در لیتر، زمان تماس ۷۵ و ۹۰ دقیقه برای سورگوم و کلزا)

تأثیر غلظت اولیه فنل بر روی کارایی حذف فنل در سیستم موردمطالعه با تغییر در غلظت اولیه فنل از ۱۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر انجام شد و همان‌طور که در نمودار ۴ مشاهده می‌شود با افزایش غلظت فنل، میزان حذف کاهش می‌یابد؛ به‌طوری‌که برای غلظت‌های ۱۰ میلی‌گرم در لیتر میزان حذف برای گیاه سورگوم و کلزا به ترتیب برابر با ۹۹/۱۴ و ۹۲/۳۸ درصد است.



نمودار ٤- تأثیر غلظت اولیه فنل بر روی کارایی جذب فنل از محلول‌های آبی (دوز جاذب ۵ گرم در لیتر، PH=۳، زمان تماس ۷۵ و ۱۲۰ دقیقه برای سورگوم و کلزا،



نمودار ۵- تأثیر دوز جاذب بر روی کارایی جذب فنل از محلول‌های آبی (غلظت فنل ۲۵ میلی‌گرم در لیتر، زمان تماس ۷۵ و ۹۰ دقیقه برای سورگوم و کلزا، PH=۳)

نتایج حاصل از تأثیر دوز جاذب در نمودار ۵ نشان داده شده است و همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش میزان جاذب بر حسب گرم، درصد حذف فنل نیز افزایش می‌یابد؛ به‌طوری‌که در غلظت ۱ گرم در لیتر میزان حذف برای گیاه سورگوم ۴۱/۲۵٪ و برای گیاه کلزا ۳۳/۱۵٪ می‌باشد، اما در غلظت ۵ گرم در لیتر، میزان حذف برای هر دو جاذب، بالای ۹۰٪ می‌باشد. البته در غلظت‌های بالای ۵ گرم در لیتر، شیب حذف فنل بسیار کم و در حد تعادل می‌باشد. با اینکه با افزایش دوز جاذب میزان حذف نیز افزایش می‌یابد، ولی میزان فنل جذب‌شده به ازای هر گرم جاذب یعنی ظرفیت جذب (q_e) کاهش می‌یابد.

نتایج حاصل از مطالعات ایزوترمی در جدول ۱ آمده است و همان‌طوری که مشاهده می‌شود جذب فنل به‌وسیله هر دو جاذب حاصله از سورگوم و کلزا از ایزوترم لانگمیر بهتر از ایزوترم‌های فروندلیچ و تکمین تبعیت می‌کند. نتایج حاصل از مطالعات سینتیکی در جدول ۲ نشان داده شده است و همان‌طور که مشاهده می‌شود سینتیک درجه دو با ضریب رگرسیون بالاتر نسبت به سینتیک درجه یک و پخش بین‌ذره‌ای، تبعیت بیشتری با داده‌های تعادلی دارد.

جدول ۱- پارامترهای محاسبه‌شده برای مدل‌های ایزوترمی جذب فنل از محلول‌های آبی به‌وسیله گیاه سورگوم و کلزا

جاذب	مدل فروندلیچ			مدل لانگمیر			مدل تکمین		
	1/n	k_f	R^2	q_m	K_L	R_L	R^2	K_t	B_1	R^2
سورگوم	۰/۲۹۶	۰/۷۱	۰/۸۸۶	۴/۸۷	۰/۰۲۸	۰/۵۸۸	۰/۹۹۹	۱/۲۴	۰/۶۴	۰/۹۷
کلزا	۰/۳۴۸	۰/۶۳	۰/۹۵۴	۴/۱۱	۰/۰۳۶	۰/۵۲۶	۰/۹۹۴	۱/۹	۰/۸۶	۰/۹۵۱

جدول ۲- نتایج حاصل از بررسی سینتیک‌های مورد مطالعه جذب فنل از محلول‌های آبی به‌وسیله گیاه سورگوم و کلزا

جاذب	Co	سنتیک درجه دو			سنتیک درجه ۱			پخش بین‌ذره‌ای		
		K_2	q_e	R^2	q_e	K_1	R^2	R^2	K_{dif}	C
سورگوم	۲۵	۰/۰۱۷	۵/۱۱	۰/۹۹۹	۳/۶۱	۰/۰۳۴	۰/۹۱۲	۰/۸۸۳	۰/۱۲۴	۲/۷
	۱۰۰	۰/۰۳۹	۱۴/۹۳	۰/۹۹۶	۱۱/۳۲	۰/۰۸۲	۰/۸۹۹	۰/۸۶۱	۰/۲۴۱	۳/۶
کلزا	۲۵	۰/۰۱۱	۴/۵۳	۰/۹۹۵	۲/۸۹	۰/۰۴۲	۰/۹۲۶	۰/۸۷۲	۰/۱۶۱	۱/۸
	۱۰۰	۰/۰۲۸	۱۳/۸۲	۰/۹۹۱	۱۰/۳۶	۰/۱۰۲	۰/۸۸۲	۰/۸۴۹	۰/۳۱۵	۳/۱

بحث

در این مطالعه کارایی و پارامترهای بهینه در جذب فنل توسط پسماندهای کشاورزی مورد بررسی قرار گرفت. یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های جاذب که قبل از شروع آزمایش باید به آن توجه نمود سطح ویژه جاذب است، چون اگر

جاذب مورداستفاده دارای سطح ویژه بالایی باشد، دارای خلل و فرج بیشتر و در نتیجه سطح تماس بالاتری با ماده جذب‌شونده خواهد بود و به احتمال فراوان میزان جذب بالایی را انتظار داریم [۲۸-۲۷]. سطح ویژه کلزا و سورگوم مورداستفاده به ترتیب ۵۲/۵ و ۷۱/۵ مترمربع به ازای هر گرم می‌باشد و نشان‌دهنده این است که جاذب از سطح ویژه و سطح تماس خوبی برخوردار است. مقایسه سطح تماس این جاذب با جاذب‌های گیاهی دیگر نشان می‌دهد که نسبت به جاذب تهیه‌شده از پوسته بادام، گردو، جاذب‌های عدسک آبی و آزولا و کاه برنج، دارای سطح ویژه بیشتری است [۱۴-۱۲].

نتایج پژوهش حاضر نشان داد که کارایی حذف فنل با افزایش زمان تماس افزایش می‌یابد که به خاطر تماس بیشتر آلاینده با جاذب است. جذب فنل در دقایق اولیه تماس بین جاذب‌ها و فنل با سرعت زیاد انجام می‌گیرد و با گذشت زمان، میزان جذب کاهش می‌یابد که این امر می‌تواند به دلیل کاهش غلظت فنل محلول و کاهش نقاط فعال در سطح جاذب باشد، چون‌که در مراحل اولیه جذب، مکان‌های خالی زیادی در دسترس بوده و با گذشت زمان این مکان‌ها توسط مولکول‌های فنل اشغال می‌شوند [۲۹]. به‌طورکلی، ظرفیت جذب با افزایش زمان تماس افزایش و در یک زمان مشخص ثابت می‌ماند و از آن زمان به بعد، فنل محلول حذف نمی‌گردد، بنابراین وقتی‌که زمان تماس بین جاذب و محلول‌های فنلی افزایش می‌یابد، میزان جذب فنل به‌وسیله جاذب بیشتر می‌شود.

pH محلول نقش مهمی را در کل فرایند و ظرفیت جذب ایفا کرده و نه‌تنها بار سطحی جاذب بلکه درجه یونیزاسیون مواد موجود در محلول، تفکیک گروه‌های عاملی در مکان‌های فعال جاذب و همچنین شیمی محلول را نیز تحت تأثیر قرار می‌دهد و نقشی ضروری در جاذبه الکترواستاتیکی بین جاذب و فنل ایفا می‌کند [۳۱-۳۰]. نتایج این مرحله بیانگر این است که ظرفیت جذب با افزایش pH کاهش یافته است. جذب بیشتر فنل در pH پایین‌تر ممکن است در اثر جذب الکترواستاتیک بین یون‌های فنل با بارهای منفی و سطح جاذب با بار مثبت باشد [۱۱]. علت این پدیده به ساختار آنیونی فنل و pH_{zpc} جاذب‌ها اصلاح‌شده مربوط می‌شود. بررسی‌ها نشان دادند که pH_{zpc} جاذب‌ها برابر با ۶ است و در pH بالاتر از pH_{zpc}، بار الکتریکی غالب در سطح جاذب‌ها به‌صورت بار منفی بوده و با توجه به اینکه بار سطحی فنل در pH بالاتر از ۵/۵، منفی می‌باشد، بنابراین با افزایش pH تعداد بارهای منفی افزایش یافته و نیروی جاذبه الکترواستاتیکی میان جاذب و آلاینده کاهش می‌یابد [۱۴]. همچنین، می‌توان چنین بیان کرد که فنل یک اسید ضعیف بوده و در pH بالا میزان جذب آن در رقابت با OH^- محیط اسیدی بازدارنده بوده و کاهش می‌یابد، چراکه سطوح مثبت جاذب، تمایل چندانی به جذب یون فنل نخواهد داشت و دلیل آن، دفع الکترواستاتیکی است [۳۰]. با مقایسه نتایج مطالعه با نتایج مطالعات مشابه، می‌توان دریافت که برای ترکیبات فنلی بیشترین جذب در pH اسیدی صورت می‌گیرد [۲۱-۲۰].

علت کاهش میزان جذب با افزایش غلظت فنل ممکن است به این دلیل باشد که سطح جاذب دارای مکان‌های جذب محدودی است که با افزایش غلظت فنل میزان سطح در دسترس نسبت به میزان آلاینده‌ای که باید جذب شود کمتر شده و باعث کاهش راندمان و کاهش جذب

فنل از آب می‌گردد [۲۱]. همچنین با افزایش دوز جاذب میزان جذب افزایش می‌یابد. این پدیده به خاطر افزایش سطح فعال جاذب نسبت به مقدار معین آلاینده است [۲۷]. نتایج نشان می‌دهد هرچند با افزایش میزان جاذب راندمان افزایش می‌یابد ولی میزان فنل جذب‌شده به ازای هر گرم جاذب، کاهش می‌یابد و علت این امر به عدم اشباع شدن نقاط فعال در جذب آلاینده ارتباط دارد؛ به‌طوری‌که با افزایش میزان 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 [۳۲].

در مدل ایزوترمی لانگمیر، فرض بر این است که فرایند جذب به‌صورت همگن و تک لایه بر روی جاذب اتفاق می‌افتد، اما در ایزوترم فروندلیچ، یک سطح ناهمگن و غیریکنواخت از گرمای جذب در روی سطح فرایند، جذب را انجام می‌دهد. ایزوترم تکمین نیز هر دو تئوری را تحت پوشش قرار می‌دهد [۳۳-۳۲]. با توجه به ضرایب همبستگی می‌توان نتیجه گرفت که داده‌های تعادلی فرایند جذب فنل بر روی سورگوم و کلزای فعال‌شده از ایزوترم لانگمیر بیشتر از ایزوترم فروندلیخ و ایزوترم تکمین پیروی می‌کند و بنابراین، جذب فنل با استفاده از گیاه سورگوم و کلزا به‌صورت تک‌لایه انجام شده است [۳۴]. مهم‌ترین پارامتر موجود در مدل‌های ایزوترمی، ضریب بدون بعد (R_L) است که از ایزوترم لانگمیر به دست می‌آید و نشان‌دهنده شرایط جذب آلاینده بر روی جاذب است. در مدل لانگمیر اگر این ضریب بزرگ‌تر از ۱ باشد نشان‌دهنده نامناسب بودن جذب، اگر R_L برابر با یک باشد جذب خطی، اگر R_L برابر با صفر باشد جذب غیرقابل‌برگشت و اگر R_L بین صفر و یک باشد نشان‌دهنده جذب مناسب است [۳۵]. در این مطالعه بر اساس غلظت اولیه استفاده‌شده و میزان K_L ایزوترم لانگمیر، میزان عددی این پارامتر برای گیاه سورگوم و کلزا بین صفر و یک قرار داشت که نشان‌دهنده جذب مناسب فنل بوده و تأییدی بر درستی تطبیق داده‌های تعادلی با ایزوترم لانگمیر است. مطالعات سینتیک جذب نشان داد که جذب رنگ فنل برای هر دو غلظت ۲۵ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر از سینتیک شبه درجه دو با ضریب رگرسیون بالای ۰/۹۹ تبعیت می‌کند. غالباً مدل درجه اول جهت مراحل اولیه جذب زیستی مناسب بوده و برای توصیف تمامی مدت زمان جذب زیستی مناسب نیست. مدل درجه دو فرض را بر این قرار داده است که در فرایند جذب دو واکنش اتفاق می‌افتد. واکنش اول که بسیار سریع اتفاق افتاده و واکنش دوم که در زمان مواجهه طولانی‌تر اتفاق می‌افتد [۳۷-۳۶]. همان‌طور که در بررسی تأثیر زمان تماس بر کارایی جذب توضیح داده شد برای هر دو جاذب، ۷۰٪ جذب فنل در ۴۵ دقیقه ابتدایی انجام شد و تا رسیدن به زمان تعادل فقط مقدار کمی حذف (کمتر از ۳۰٪) صورت گرفت که نشان‌دهنده فرایند حذف دومرحله‌ای و تأییدی بر سینتیک جذب درجه دو است. در مطالعه جذب فنل توسط جاذب‌های آزولا و عدسک، نتایج کاملاً مشابه بوده است و داده‌های تعادلی از سینتیک درجه دو پیروی می‌کند [۱۴].

از محدودیت‌های این مطالعه می‌توان به در دسترس نبودن همیشگی این گیاهان،که در کشور به‌صورت فصلی رشد می‌کنند، اشاره کرد. در نهایت، پیشنهاد می‌شود اثر دما را

بر روی فرایند جذب ترکیبات فنلی بررسی شده و سیستم به‌صورت پیوسته استفاده شود.

نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج به‌دست‌آمده، جاذب سورگوم و کلزا می‌توانند به‌عنوان جاذب‌هایی مؤثر برای حذف فنل از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گیرند. میزان حذف به پارامترهایی مانند زمان تماس، pH، مقدار جاذب و غلظت اولیه فنل بستگی دارد. نتایج نشان داد که تحت شرایط اسیدی، دوز بهینه بیومس سورگوم و کلزا معادل ۵ گرم در لیتر، غلظت اولیه فنل برابر با ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان تماس ۷۵ دقیقه برای جاذب سورگوم و ۹۰ دقیقه برای جاذب کلزا، حذف فنل بهتر صورت می‌گیرد؛ به‌طوری‌که راندمان حذف فنل در این شرایط برای جاذب سورگوم و کلزا به ترتیب برابر با ۹۹/۱ و ۹۲/۴٪ بود. همچنین با توجه به ضرایب همبستگی، می‌توان نتیجه گرفت که داده‌های تعادلی فرایند جذب از ایزوترم لانگمیر و سینتیک درجه دو پیروی می‌کند.

تشکر و قدردانی

این تحقیق با حمایت‌های مادی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی مازندران انجام گردید که بدین‌وسیله نویسندگان تشکر خود را ابراز می‌نمایند.

References

[1] Yapar S, Ozbudak V, Dias A, Lopes A. Effect of adsorbent concentration to the adsorption of phenol on hexadecyl trimethyl ammonium-bentonite. *J Hazard Mater* 2005; 100(1-3): 135-39.

[2] Daraei H, Manshouri M, Yazdanbakhsh AR. Removal of Phenol from Aqueous Solution Using Ostrich Feathers Ash. *J Mazand Uni Med Sci* 2010; 20(79): 81-7. [Farsi]

[3] Rahmani A, Asgari G. Removal of phenol from aqueous solutions Using a pumice modified with copper. *Hamadan Med J* 2010; 17(4); 50-6. [Farsi]

[4] Maleki A, Mahvi AH. Application of agricultural weast in removal of phenol from aqueous solutions. *Hormozgan Med J* 2006; 10(4): 393-9. [Farsi]

[5] Diyanati RA, Yazdani J, Belarak D. Effect of sorbitol on phenol removal rate by lemna minor. *J Mazand Uni Med Sci* 2013; 22(2): 58-64. [Farsi]

[6] Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y. Pyrocatechol Removal From Aqueous Solutions by Using Azolla Filiculoides. *Health Scope* 2013; 2(1): 1-6.

[7] Shokoohi R, Ebrahimzadeh L, Rahmani AR, Ebrahimi SJ, Samarghandi MR. Comparison of the Advanced Oxidation Processes in Phenol Degradation in Laboratory Scale. *Water and Wastewater J* 2009; 4: 30-6. [Farsi]

[8] Institute of Standards and Industrial Research of Iran. ISIRI number 2439. 1st Edition. [farsi]

[9]. Varghese S, Vinod VP. Kinetic and equilibrium charactrerization of phenols adsorpton onto a novel activated carbom in water treatment. *Indian J Chem Technol* 2004; 11: 825-33.

[10] Liu QS, Zheng T, Wang P, Jiang J-P, Li N. Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. *Chemi Engin J* 2010; 157: 348-56.

[11] Zazouli MA, Balarak D. Application of azolla filiculoides biomass for 2-Chlorophenol and 4-Chrorophenol Removal from aqueous solutions. *Iran J Heal Sci* 2013; 1(2): 36-43.

[12] Zazouli MA, Yazdani J, Balarak D, Ebrahimi M, Mahdavi Y. Removal Acid Blue 113 from Aqueous Solution by Canola. *J Mazand Uni Med Sci* 2013; 23(2): 73-81. [Farsi]

[13] Diyanati RA, Balarak D. Survey of efficiency agricultural weast in removal of acid orang 7(AO7) dyes from aqueous solution: kinetic and equilibrium study: *Iran J Heal Sci* 2013; 2(1): 35-40.

[14] Diyanati RA, Yousefi Z, Cherati JY, Balarak D. The ability of Azolla and lemna minor biomass for adsorption of phenol from aqueous solutions. *J Mazand Uni Med Sci* 2013; 23(106): 21-8. [Farsi]

[15] Ghaneian MT, Dehvari M, Yazdi NJ, Mootab M, Jamshidi B. Evaluation of Efficiency of Russian Knapweed Flower Powder in Removal of Reactive Blue 19 from Synthetic Textile Wastewater. *J Raf Uni Med Sci* 2013;12(10):831-42. [Farsi]

[16] Dursun G, Cicek H, Dursun AY. Adsorption of phenol from aqueous solution by using carbonised beet pulp. *J Hazard Mater* 2005(125): 175-82.

[17] Amouei A, Ehrampoush M-H, Ghaneian M-T, Asgharzadeh F, Mousapour A, Parsian H. Removing cadmium from aqueous solutions by the Canola residuals. *J Mazand Uni Med Sci* 2014; 23(110): 154-63. [Farsi]

[18] Zhuang P, Wensheng SHU, Zhian LI, Bin LIO , Jintian LI , Jingsong SH. Removal of metals by

sorghum plants from contaminated land. *J Environ Sci* 2009; 21(10): 1432-7.

[19] Azarpira H, Mahdavi Y and Balarak D. Removal of Cd(II) by adsorption on agricultural waste biomass. *Der Pharma Chemica* 2016; 8(12): 61-7.

[20] Zazouli MA, Balarak D, Yousef Mahdavi Y. Application of Canola Residuals in Absorption of Reactive Red 198 (RR198) Dye from Aqueous Solutions. *Neysh Uni Med Sci* 2014; 2(3): 56-66. [Farsi]

[21] Diyanati Tilaki RA, Yousefi Z, Yazdani J, Balarak D. Comparison of modified canola and azolla efficiencies in phenol adsorption from aqueous solutions: an adsorption isotherm and kinetics study. *Health & Development* 2014; 3(3): 231-44. [Farsi]

[22] Chanechi M, Daryayi F. Performance Evaluation of forage sorghum and alfalfa intercropping and its effect on population dynamics of weeds. *Sciences Plants Crop Iran* 2008; 39(1): 137-43.

[23] Langmuir I, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J Am Chem Soc* 1918; 40: 1361-403.

[24] Freundlich HMF, Über die adsorption in lösungen. *Z Phys Chem* 1906; 57: 385-470.

[25] Tempkin MI, Pyzhev V, Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. *Acta Phys Chim* 1940; 12: 327-56.

[26] Huang J, Wang X, Jin Q, Liu Y, Wang Y. Removal of phenol from aqueous solution by adsorption onto OTMAC-modified attapulgite. *J Environ Manage* 2007; 84: 229-36.

[27] Wang SL, Tzou YM, Lua YH, Sheng G. Removal of 3-chlorophenol from water using rice-straw-based carbon. *J Hazard Mater* 2007; 147: 313-8.

[28] Bazrafshan E, Zarei AA, Nadi H, Zazouli MA. Adsorptive removal of methyl orange and reactive red 198 dyes by Moringa Peregrina ash. *Indian J Chem Technol* 2014; 21(2); 105-13.

[29] Qadeer R. A Study of the Adsorption of Phenol by Activated Carbon from Aqueous Solutions. *Turk J Chem* 2002; 26: 357-61.

[30] 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: 353-62.

[31] Rozic Q, Abduthameed R. Adsorption of phenol by activated carbon from Aqueous solution. *Chemoshphere* 2005; 34(6): 254-71.

[32] Manshouri M, Yazdanbakhsh A, Daraei H. Determination of the Optimum Parameters of

[35] Abdelwahab O, Amin NK. Adsorption of phenol from aqueous solutions by Luffa cylindrica bers: kinetics, isotherm and thermodynamic studies. *Egy J Aqua Res* 2013; 39(4); 215-23.

[36] Rao JR, Viraraghavan T. Biosorption of phenol from a aqueous solution by Aspergillus niger biomass. *Bioresou Technol* 2002; 85, 165-71.

[37] Achak M, Ha A, Ouazzani N, Sayadi S, Mandi L. Low cost biosorbent "banana peel" for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater: kinetic and equilibrium studies. *J Hazard Mater* 2009; 166(1); 117-25.

Phenol Removal by Ostrich Feathers and Hydrogen Peroxide. *Water and Wastewater* 2010; 2: 119-25 [Farsi]

[33] Suna D, Zhanga X, Wub Y, Liu X. Adsorption of anionic dyes from aqueous solution on fly ash. *J Hazard Mater* 2010; 181; 335-42.

[34] 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 and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2006; 272(1-2); 89-104.

A Survey on Adsorption of Phenol from Aqueous Solutions by Sorghum and Canola and Determination of Adsorption Isotherms and Kinetics

D. Balarak[1], F. Kord Mostafapour[2], Y. Mahdavi[3]

Received:24/02/2016 Sent for Revision:06/09/2016 Received Revised Manuscript:10/10/2016 Accepted:06/11/2016

Background and Objective: Phenol is one of organic pollutants in industrial effluent and it is toxic to human and environment, so it must be removed before being discharged to environment. Therefore, the purpose of this study was investigating adsorption of phenol from aqueous solutions by sorghum and canola and determination of adsorption isotherms and kinetics

Materials and Methods: This study was performed in the laboratory at batch scale. The canola and sorghum plants were collected and were dried in the oven at 105℃ in 24h and were sieved in 18-30 inches mesh. The variation of pH, dose of adsorbent, contact time, and concentration of phenol were investigated. Different models of isotherms and the rate of adsorption reaction were analyzed by comparing the coefficient (R^2) of determination.

Results: The results indicated that by increasing contact time and dose of adsorbent, adsorption amount will increase for both adsorbents, however the adsorption rate remains constant after 75 and 90 for sorghum and canola, respectively. Also adsorption rate remains constant for adsorbent doses higher than 5 g/L. The results showed that phenol removal was highest at a solution pH =3 and an initial phenol concentrantion of 10 mg/L. In these conditions, removal rate for sorghum and canola biomass was equal to 99.1 and 92.4 percent, respectively. The Langmuir equation model and pseudo- second order kinetics provided the best fit for the experimental data to both adsorbents.

conclusion: Overall, the sorghum and canola plants can be used as effective absorbents to treat the aqueous solution containing phenol.

Key words: Canola, Sorghum, Phenol, Isotherm model, Adsorption, Kinetics

Funding: This research was funded by Research Committee of Mazandaran University of Medical Sciences.

Conflict of interest: None declared.

Ethical approval: The Ethics Committee of Mazandaran University of Medical Sciences approved the study.

How to cite this article: Balarak D, Kord Mostafapour F, Mahdavi YA Survey on Adsorption of Phenol from Aqueous Solutions by Sorghum and Canola and Determination of Adsorption Isotherms and Kinetics. *J Rafsanjan Univ Med Sci* 2016; 15(8): 793-806. [Farsi]

1- Lecturer, Faculty member, Dept. of Environmental Health, Health Promotion Research Center, School of Public Health, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran

2- Associate Prof., Dept. of Environmental Health Engineering, Health Promotion Research Center, School of Public Health, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran

3- MSc Student of Environmental Health Engineering, Student Research Committee, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

(Corresponding Author) Tel: (054) 33425715, Fax: (054) 33425737, E-mail: Youse.mahdavi@gmail.com