

جذب زیستی پروکتکول توسط جلبک عدسک آبی: مطالعات ایزوترمی و سینتیک

داود بلارک^۱، ادريس بذرافشان^۱، يوسف مهدوی^۲

۱- عضو هیئت علمی مرکز تحقیقات ارتقاء سلامت، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران

ایمیل: dbalarak2@gmail.com

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

چکیده

زمینه و هدف: پروکتکول به عنوان آلاینده داری تقدم که حتی در غلظت‌های پایین برای موجودات زنده دارای اثرات بسیار مضر می‌باشد طبقه‌بندی می‌شود. بنابراین هدف از این تحقیق بررسی جذب پروکتکول توسط جاذب عدسک آبی اصلاح شده از محلولهای آبی می‌باشد.

روش بررسی: این تحقیق به صورت آزمایشگاهی و بصورت ناپیوسته انجام گرفت. در این مطالعه تاثیر پارامترهای مختلف مثل زمان تماس، pH، غلظت اولیه پروکتکول و دز بیومس بر عملکرد جاذب بررسی شد. نمونه‌ها با دو بار تکرار مورد آزمون قرار گرفتند و مدل‌های مختلف ایزوترم و سرعت واکنش جذب از طریق مقایسه ضریب رگرسیون تحلیل شد. در نهایت غلظت باقیمانده پروکتکول به روش HPLC سنجش گردید.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که سطح ویژه جاذب ۳۰ مترمربع بر گرم می‌باشد. حداکثر جذب پروکتکول در pH برابر با ۳ و دز جاذب ۴ گرم در لیتر و زمان تماس ۹۰ دقیقه بدست آمد. با افزایش غلظت بیس فنل از ۲۵ تا ۲۰۰ میلی گرم در لیتر، کارایی حذف، از حدود ۹۸٫۲٪ به ۷۱٫۴٪ کاهش یافت. نتایج مطالعه جذب بیشترین همبستگی را با مدل لانگمیر و سنتیک درجه دو نشان داد.

نتیجه گیری: بطور کلی از گیاه عدسک آبی می‌توان به عنوان جاذب ارزان قیمت و بسیار موثر در تصفیه فاضلاب‌های صنعتی و یا محلول‌های آبی حاوی ترکیبات فنلی استفاده نمود.

واژه‌های کلیدی: عدسک آبی، پروکتکول، مدل ایزوترمی، جذب سطحی، سینتیک.

مقدمه

برای دستیابی به توسعه پایدار، توجه به مدیریت محیط زیست اجتناب ناپذیر است و یکی از مسائل مهمی که سلامت محیط را تهدید می کند ترکیبات مقاوم و سمی می باشند که از طریق فاضلاب های صنعتی وارد محیط زیست می گردند (۱). فل و مشتقات آن یکی از مهمترین آلاینده ناشی از فاضلاب های صنعتی و کشاورزی هستند (۲). ترکیبات فل مثل کتکول به عنوان آلاینده مضر در نظر گرفته شده اند چون در غلظت های پایین نیز برای موجودات زنده مضر هستند و به طور گسترده در محلول های صنعتی یافت می شوند (۳، ۴). کتکول یا پیروکتکول در فعالیت های مانند تولید رنگ، الیاف مصنوعی، رنگ مو، آنتی اکسیدانت، صنعت داروسازی، عکاسی مورد استفاده قرار می گیرد (۵، ۶). اگر پیروکتکول وارد محیط زیست شود به راحتی می تواند در خاک، آب های سطحی و زیرزمینی تجمع یافته و یکی از مهترین نگرانی های زیست محیطی را ایجاد کند (۷، ۸). در انسان و سایر موجودات زنده مواجهه با پیروکتکول می تواند منجر به تخریب استروژن و باعث آسیب به سیستم های عصبی و پیش سازهای آنها شود (۹). حدود بیست میلیون کیلوگرم سالانه پیروکتکول در جهان مصرف می شود (۱۰). با توجه به این که این و کاهش و حذف بیولوژیکی آن مشکل می باشد، لذا استانداردهای سخت گیرانه ای برای تخلیه مواد فل دار به محیط زیست در نظر گرفته شده است. لذا پیروکتکول در طبقه بندی آلاینده دارای اولویت و خطرناک در آژانس بین المللی تحقیقات سرطان (IARC) و در فهرست سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا معرفی شده است (۱۱). با توجه به این مشکلات، حذف ترکیبات فنی از فاضلاب صنایع، یکی از اجزای لازم و ضروری در سیستم های تصفیه فاضلاب این صنایع به شمار می رود. فرایندهای متداول حذف ترکیبات فنی از قبیل اکسیداسیون مرطوب با پراکسید، اکسیداسیون مرطوب با هوا، ازن زنی، روش های الکتروشیمیایی، پرتو دهی و غیره می باشد (۱۲، ۱۳). غالب این روش ها دارای معایبی نظیر هزینه بالای

تصفیه، نیاز به تصفیه اضافی، تشکیل فرآورده های جانبی خطرناک، راندمان پایین و قابلیت کاربرد برای غلظت های محدودی از آلاینده ها می باشند (۱۴، ۱۵). وجود چنین مشکلاتی همواره محققان را بر آن داشته که به دنبال روش هایی با کارایی بالا در این زمینه باشند. تحقیقات زیادی برای کاربرد و استفاده از روش هایی که به سادگی قابل استفاده و کم هزینه باشند صورت گرفته است (۱۶). جذب سطحی یکی از فرایندهای متداول برای جذب آلاینده ها می باشد و یکی از مهمترین جاذب ها در این زمینه کربن فعال است ولی مشکلات ناشی از کاربرد کربن فعال مانند هزینه احیاء، استفاده از آن را با محدودیت مواجه می سازد (۱۷) بنابراین محققین برای استفاده از جاذب ویژگی های، هزینه و کاربرد آسان را برای انتخاب در اولویت قرار دادند و مواد طبیعی مانند کاه برنج و گندم، خاک اره (۱۸)، بیومس آذولا و عدسک (۱۹) و مواد معدنی مانند گل قرمز (۲۰) و بتونیت خاک رس و چیتوسان (۲۱) تعدادی از جاذب های جدید و ارزان هستند و مطالعات نشان داده است عملکرد بالایی در حذف آلاینده ها از محیط زیست دارند. جاذب های گیاهی در دهه اخیر به علت کم هزینه بودن و شرایط پاک سازی محیط از پسماندهای گیاهی، در کشورمان رو به افزایش بوده است (۲۲). در این میان عدسک آبی یا گیاه خزه ای (*Lemna minor*) گیاهی است کوچک و شناور که بیشتر در کشتزارهای آبی به ویژه در شالیزارها و تالابهای کشور یافت می شود. عدسک آبی گیاهی است بسیار مقاوم که در فاضلاب نیز قدرت رشد داشته و هر سه روز مقدار آن دو برابر می شود (۲۳). مبارزه با آن بسیار مشکل و در مزارع برنج گسترش زیادی دارد و با توجه به خصوصیات خاص یک خطر بزرگ برای مزارع که به کشت برنج و سایر محصولات که به آب زیاد نیاز دارد می باشد (۲۴). بنابراین استفاده از عدسک آبی به عنوان جاذب برای جذب آلاینده ها بخاطر داشتن دو اولویت در سال های اخیر نسبت به جاذب های دیگر باید بیشتر در اولویت قرار گیرد اولاً اینکه آلاینده را از محیط زیست حذف کرده و ثانیاً باعث مصرف این گیاه شده که هر سال

بیومس حاصله تا زمان انجام آزمایشات در دسیکاتور نگهداری شد (۱۹).

مشخصات جاذب: سطح ویژه و حجم تخلخل‌های بسته جاذب با کمک آزمایش BET با دستگاه Gemini 2375 شرکت Micromeritics آمریکا و چگالی ذرات با دستگاه پیکنومتر AccuPyc 1330 همان شرکت و در پژوهشگاه مواد و انرژی تعیین شده است. خصوصیات ظاهری بیومس عدسک با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (SEM) ساخت شرکت Philips مدل XL30 انجام شد.

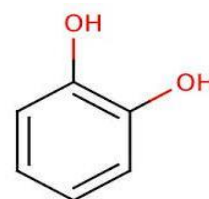
یکی از مهمترین ویژگی‌های هر جاذب Point of zero charge (PZC) pH_{pzc} می‌باشد که در این آزمایش تعیین شد (نمودار ۱). برای تعیین pH_{pzc} از محلول نمک طعام ۰/۱ مولار به عنوان الکترولیت و از محلول‌های سود و اسید کلریدریک ۰/۱ مولار به عنوان عوامل کنترل‌کننده استفاده شد. مقدار ۳۰ میلی لیتر (در هر ارلن) از محلول الکترولیت در ۸ عدد ارلن ۵۰ میلی لیتری ریخته شد و pH محلول‌ها در محدوده ۲ تا ۱۲ با استفاده از اسید و سود تنظیم گردید. میزان ۰/۵ گرم از عدسک اصلاح شده در هر کدام از ارلن‌ها اضافه شد و به مدت ۴۸ ساعت ارلن‌ها 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 (۲۶).

مطالعات آزمایشگاهی: این تحقیق یک مطالعه تجربی-آزمایشگاهی بود که در سیستم ناپیوسته انجام گردید. محلول استوک پیروکتکول (۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر) مورد استفاده در این مطالعه از حل کردن پیروکتکول (ساخت کارخانه Merck آلمان) در آب دو بار تقطیر تهیه شد سپس از محلول استوک، برای ساخت محلول‌های پیروکتکول با غلظت‌های مختلف استفاده گردید. پارامترهای مورد تحقیق در این آزمایشگاه شامل زمان تماس (۱۰ تا ۱۵۰ دقیقه)، pH (۳-۱۱)، دوز جاذب ۰/۵ تا ۶ گرم در لیتر، غلظت اولیه پیروکتکول ۲۵ تا ۲۰۰ میلی گرم در لیتر، می‌باشد که با توجه به مطالعات قبلی در مورد

خسارت هنگفتی را به کشاورزان وارد می‌کند (۲۵). تاکنون مطالعات بسیار کمی در رابطه با این گیاه برای حذف آلاینده صورت گرفته اما به دلیل دارا بودن فیبر فراوان، پروتئین، سلولس و گروه‌های تابعی خاص، فرآیند جذب را به صورت مطلوبی امکان‌پذیر می‌کند (۲۳). بنابراین با توجه به فراوانی عدسک آبی، هدف از انجام این تحقیق تعیین کارایی عدسک آبی اصلاح شده در حذف پیروکتکول از محلول‌های آبی و تعیین اثر عوامل موثر بر فرآیند شامل بررسی زمان تماس، pH ، غلظت اولیه غلظت ماده جذب شونده و دز جاذب بر روی کارایی حذف پیروکتکول و تعیین بهترین مدل ایزوترمی و سنتیکی جذب سطحی می‌باشد.

روش بررسی

مواد مورد استفاده: در این مطالعه تمام مواد مورد استفاده مثل پیروکتکول، هیدروکلریک اسید و هیدروکسید سدیم از شرکت مرک تهیه شد. پیروکتکول با نام‌های تجاری کتکول یا ۱-۲ دی هیدروکسی بنزن دارای فرمول شیمیایی $C_6H_4(OH)_2$ با درجه خلوص ۹۹٪ و دارای وزن مولکولی ۱۱۰/۱ گرم بر مول می‌باشد. ساختار پیروکتکول در شکل ۱ آمده است.



شکل ۱: ساختار شیمیایی پیروکتکول

آماده‌سازی جاذب: گیاه عدسک از آب بندان‌های شهرساری جمع‌آوری و به آزمایشگاه منتقل، در آزمایشگاه شسته، مواد زائد آن‌ها جداسازی شد. در فور در درجه حرارت ۱۰۵ سانتی گراد به مدت ۶ ساعت خشک گردید. با استفاده از هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار برای مدت ۵ ساعت بیومس خشک شده فعال‌سازی و در مقابل آفتاب خشک گردید. بیومس حاصله در هاون آسیاب و با استفاده از الک ۱۰-۱۸ مش دانه‌بندی شد. در نهایت

موج ۲۸۰ نانومتر و سرعت حرکت فاز منحرک ۱ میلی لیتر در دقیقه تنظیم شد (۲۹).

آزمایشات ایزوترمی: تعداد ۱۰ ارلن ۱۰۰ میلی را کاملاً شسته و داخل هر یک ۱۰۰ میلی لیتر محلول پیروکتکول با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر ریخته شد. سپس ۲ مقدار مختلف از جاذب عدسک (۰/۲ و ۰/۴ گرم) را به ترتیب داخل ارلن ها ریخته و pH هر یک بر روی ۳ تنظیم شد. سپس نمونه ها بر روی شیکر قرار گرفته و پس از سپری شدن زمان معین (زمان تعادل به دست آمده از آزمایش های جذب سینتیک) نمونه ها از روی شیکر برداشت گردیده، سانتریفوژ شده، و مقدار پیروکتکول باقیمانده در محلول اندازه گیری شد. معادله ۳، ۴ و ۵ به ترتیب شکل خطی ایزوترمهای لانگمیر، فروندلیچ و تکمین را نشان می دهد (۳۰، ۳۱). در این معادلات Q_e و Q_m به ترتیب ظرفیت جذب در حالت تعادل و ماکزیم ظرفیت جذب بر حسب میلی گرم بر گرم، C_e غلظت خروجی بر حسب میلی گرم در لیتر، K_L ثابت لانگمیر و K_F و n ثابت های ایزوترم فروندلیچ، B و k_t نیز ثابت های ایزوترم تکمین می باشند. (۳) معادله لانگمیر

$$\frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m Q_e} = \frac{1}{Q_e}$$

(۴) معادله فروندلیچ

$$\log Q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F$$

(۵) معادله تکمین

$$= B \ln(k_t) + B \ln(C_e Q_e)$$

آزمایشات سینتیک: تعداد ۸ ارلن ۱۰۰ میلی

لیتری را برداشته، مقدار ۰/۴ گرم از جاذب عدسک با اندازه مش ۱۰۰ توزین و داخل هر یک از ارلن ها ریخته شد. سپس ۱۰۰ میلی لیتر محلول پیروکتکول با غلظت ۲۵، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر به هر یک از ارلن ها اضافه، و pH آنها روی ۳ تنظیم و محلول ها روی شیکر گذاشته شدند و سرعت شیکر ۱۸۰ دور در دقیقه تنظیم شد و بعد از سپری کردن زمان تماس های مختلف از ۱۰ تا ۱۵۰ دقیقه نمونه ها سانتریفوژ شده و مقدار پیروکتکول باقیمانده اندازه گیری

استفاده از جاذب گیاهی انتخاب شدند: در ابتدا برای بدست آوردن زمان تماس بهینه نمونه پیروکتکول با غلظت ۲۵ میلی گرم در لیتر به ارلن های ۱۰۰ میلی ریخته، سپس دز جاذب ۴ گرم در لیتر به آن اضافه کرده و بر روی شیکر با ۱۸۰ دور در دقیقه قرار گرفت. بدین صورت pH و زمان تماس بهینه تعیین شد و سپس آزمایشات از طریق مقادیر بهینه بدست آمده صورت گرفت. آزمایشات مربوط به زمان تماس در دز جاذب ۴ گرم در لیتر، با غلظت ۲۵ میلی گرم در لیتر پیروکتکول، pH برابر با ۳ انجام شد. سپس برای بدست آوردن pH بهینه، از زمان تماس بهینه و دز جاذب ۴ گرم در لیتر و غلظت ۲۵ میلی گرم در لیتر پیروکتکول استفاده شد. برای تنظیم pH از هیدروکسید سدیم و هیدروکلریدریک اسید ۰/۱ نرمال استفاده شد.

تمام مراحل آزمایش برای پی بردن به خطاهای احتمالی در دو مرحله انجام شد. بنابراین تعداد نمونه های مورد نظر با توجه به بهینه بودن پارامترها و تکرار آزمایشات برای جاذب ۷۰ نمونه می باشد. بعد از اتمام آزمایشات برای کلیه داده های بدست آمده سطح معنی داری با نرم افزار SPSS18 و ضریب رگرسیون محاسبه شد. در نهایت راندمان جذب و میزان جذب با استفاده از روابط ۱ و ۲ تعیین شد (۲۷، ۲۸). در این رابطه R راندمان Q_e ظرفیت جذب بر حسب میلی گرم به ازای هر گرم جاذب، C_0 غلظت اولیه پیروکتکول بر حسب میلی گرم در لیتر، C_e غلظت پیروکتکول در زمان t بر حسب میلی گرم در لیتر، M جرم جاذب بر حسب گرم، V حجم نمونه بر حسب لیتر می باشد.

$$R = \frac{(C_0 - C_e) \times 100}{C_0} \quad (1)$$

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{M} \quad (2)$$

روش آنالیز نمونه ها: برای اندازه گیری غلظت

بیس فنل A باقیمانده از دستگاه HPLC (مدل kenaver ساخت کشور آلمان) با ستون C18 (قطر داخلی ۴/۶ و طول ۲۵۰ میلی متر) و فاز حامل شامل آب مقطر و متانول با نسبت ۸۰ به ۲۰ استفاده شد. دتکتور UV دستگاه در طول

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

(۸) پخش بین ذره‌ای

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

یافته‌ها

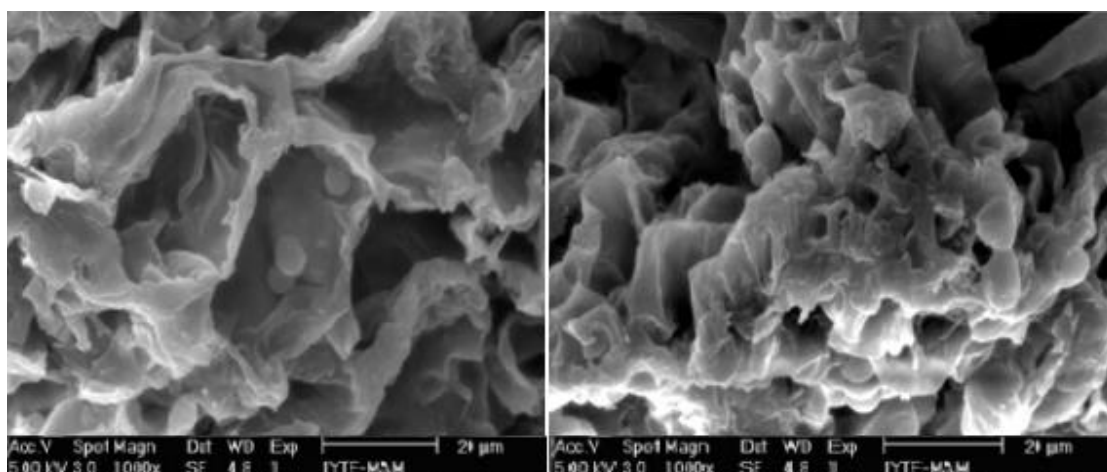
بیومس مورد استفاده دارای سطح ویژه ۳۰ مترمربع در هر گرم می‌باشد که این امر نشان دهنده سطح خوب برای جذب می‌باشند. حجم کل تخلل بیومس نیز برابر با ۰/۰۱۲۴ سانتیمتر مکعب بر گرم است. میکروگراف SEM بیومس تولیدی در شکل ۲ نشان داده شده است و همانطوری که در تصاویر SEM مشخص است، جاذب‌های تهیه شده دارای تخلل بالا و سطح ناهمگن می‌باشند.

گردید. سه مدل سینتیکی در این مطالعه بررسی شد که معادلات آنها در زیر آمده است (۳۲، ۳۳). معادله ۶ و ۷ به ترتیب شکل خطی سینتیک درجه اول و دوم کاذب را نشان می‌دهد. در این معادلات q_e و q_t به ترتیب ظرفیت جذب در حالت تعادل و در زمان t بر حسب میلی‌گرم بر گرم، K_1 و K_2 نیز به ترتیب ضریب ثابت (1/min) می‌باشد. همچنین معادله شماره ۸ سینتیک پخش بین ذره‌ای را نشان می‌دهد در این معادله K_{dif} ثابت سرعت سینتیک $(mg\ g^{-1}\ min^{-1/2})$ پخش بین ذره‌ای می‌باشد.

(۶) درجه اول

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

(۷) درجه دوم

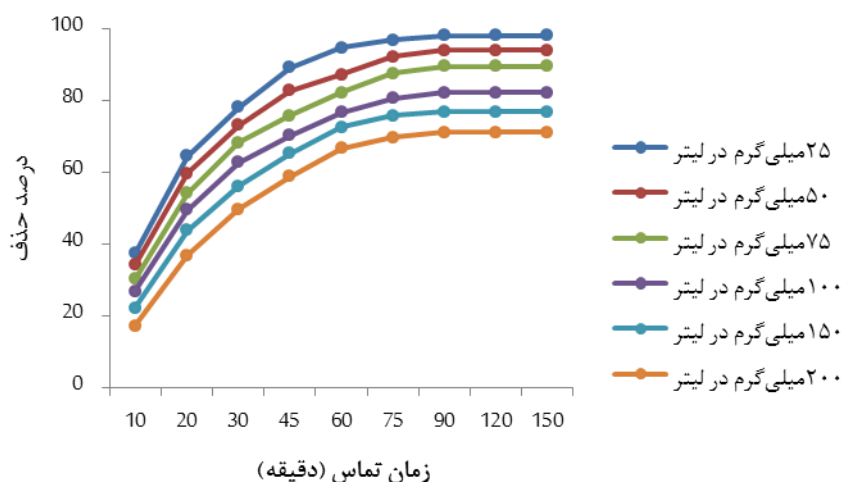


شکل ۲: عکس SEM از جاذب قبل و بعد از استفاده برای جذب پروکتکول

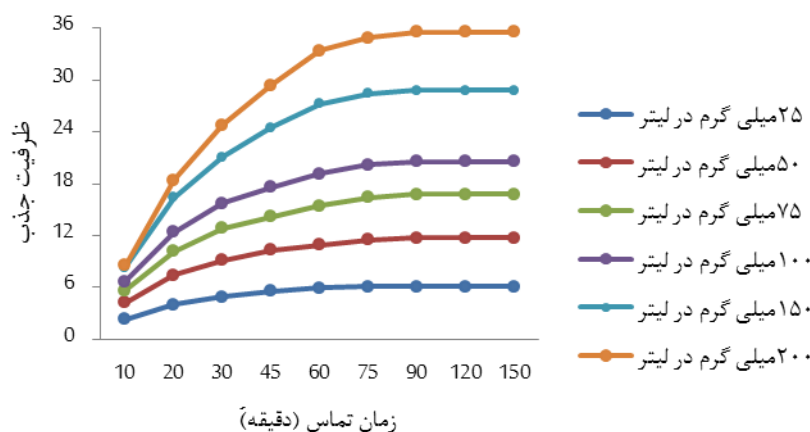
تماس بهینه انتخاب شد. در نمودار ۱ تغییرات درصد حذف غلظت‌های مختلف پروکتکول با گذشت زمان را نیز نشان می‌دهد که نشان‌دهنده کاهش درصد حذف با افزایش غلظت از ۲۵ تا ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر می‌باشد. اما نمودار ۲ نشان می‌دهد که ظرفیت جذب با افزایش غلظت افزایش می‌یابد که برخلاف درصد حذف می‌باشد.

تأثیر زمان تماس و غلظت اولیه پروکتکول: تأثیر

زمان تماس بر روی کارایی جذب پروکتکول در سیستم مورد مطالعه با تغییر در زمان تماس از ۱۰ دقیقه تا ۱۵۰ دقیقه انجام شد. همانطوری که در نمودار ۱ نشان داده شده است با افزایش زمان تماس تا ۹۰ در تمام غلظت‌ها میزان حذف افزایش می‌یابد و سپس بعد از گذشت زمان تماس ۹۰ دقیقه میزان جذب ثابت می‌شود و زمان ۹۰ دقیقه به عنوان زمان



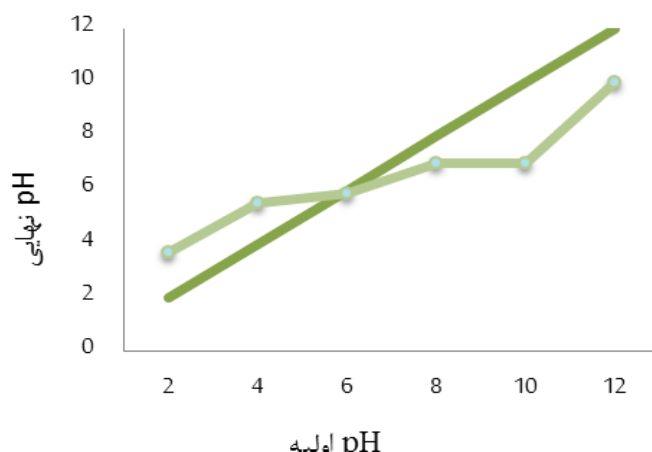
نمودار ۱: تاثیر زمان تماس و غلظت اولیه بر روی کارایی حذف (دز جاذب ۴ گرم در لیتر، pH=۳)



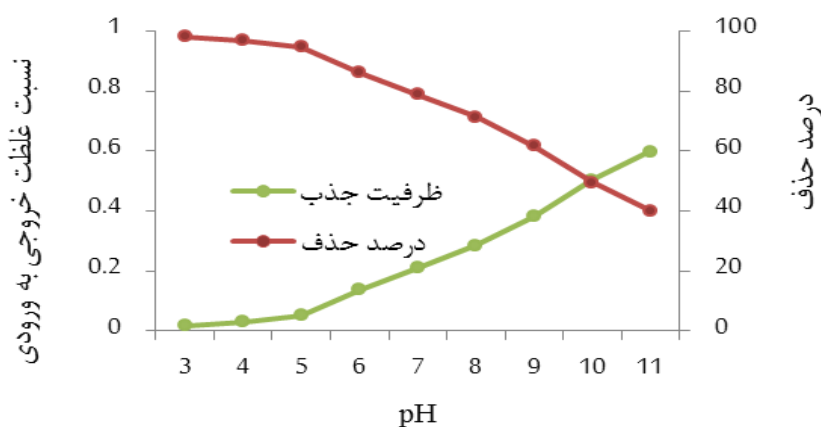
نمودار ۲: ظرفیت جذب در غلظت‌ها و زمانهای مختلف (دوز جاذب ۴ گرم در لیتر، pH=۳)

pH میزان حذف کاهش می‌یابد بنابراین pH بهینه برای جذب پیروکتکول ۳ می‌باشد. آنالیز داده‌ها با استفاده از رگرسیون خطی به طور معنی‌داری نشان داد با افزایش یک واحد pH برای جاذب مورد مطالعه، درصد حذف به اندازه ۰/۱۲۴ کاهش می‌یابد ($p \leq 0/001$).

تاثیر pH: یکی از مهمترین ویژگی‌های هر جاذب pH_{pzc} (Point of zero charge) می‌باشد که در این آزمایش تعیین و برابر با ۶ بدست آمد که در نمودار ۳ نشان داده شده است. تاثیر pH بر روی کارایی جذب فنل در سیستم مورد مطالعه با تغییر در pH از ۳ تا ۱۱ انجام شد و همانطوری که در نمودار ۴ نشان داده شده است. با افزایش



نمودار ۳: منحنی pH_{pzc} برای جاذب اصلاح شده



نمودار ۴: تاثیر pH بر روی کارایی حذف (دز جاذب ۴ گرم در لیتر، غلظت پیروکتکول ۲۵ میلی گرم در لیتر، زمان تماس ۹۰ دقیقه)

می یابد بطوریکه در غلظت ۰/۵ گرم در لیتر میزان حذف ۳۸,۴٪، اما در غلظت ۴ گرم در لیتر میزان حذف ۹۸,۲٪ می باشد... با اینکه با افزایش مقدار جاذب میزان حذف نیز افزایش می یابد. ولی میزان پیروکتکول جذب شده به ازای هر گرم جاذب (q_e) کاهش می یابد.

تاثیر دز جاذب: تاثیر غلظت اولیه جاذب بر روی

کارایی حذف پیروکتکول در سیستم مورد مطالعه با تغییر در غلظت اولیه جاذب بر حسب گرم (۰/۵ تا ۶ گرم در لیتر) انجام شد و همانطور که در نمودار ۵ مشاهده می شود با افزایش مقدار جاذب درصد حذف پیروکتکول نیز افزایش



نمودار ۵: تاثیر دز جاذب بر روی کارایی حذف (غلظت پیروکتکول ۲۵ میلی گرم در لیتر، زمان تماس ۹۰ دقیقه، pH=۳)

۰/۹۹۵ از ایزوترم لانگمیر تبعیت می کند و حداکثر مقدار جذب با مدل لانگمیر در دوز جاذب ۲ و ۴ گرم در لیتر به ترتیب برابر با ۱۰/۲۱ و ۷/۱۱ میلی گرم به ازای گرم جاذب بدست آمد. همچنین بررسی داده های حاصل از سرعت واکنش بیانگر این موضوع بود که مقدار ضریب همبستگی (R^2) برای سینتیک درجه دو بهتر از سایر معادلات سینتیک واکنش می باشد و ضریب همبستگی برای کلیه غلظت ها بالاتر از ۰/۹۸ بود.

نتایج ایزوترمی و سینتیکی: با توجه به اینکه زمان

تماس بهینه برای جاذب مورد مطالعه ۹۰ دقیقه می باشد بنابراین مدت زمان ۹۰ دقیقه برای بررسی ایزوترم جذب انتخاب شد و نتایج حاصل از بررسی های ایزوترمی در جدول ۱ نشان داده شده است و براساس بررسی داده های تعادلی و معادلات ایزوترمی و نتایج حاصل از آن می توان چنین نتیجه گیری کرد که جذب پیروکتکول بر روی بیومس مورد مطالعه با توجه به ضریب همبستگی بالای

جدول ۱: پارامترهای محاسبه شده برای مدل های ایزوترمی

مدل فروندلیچ				مدل لانگمیر			مدل تمکین		
Dose(g/L)	1/n	k _f	R ²	q _m	K _L	R ²	K _t	B ₁	R ²
۲	۰/۳۹۴	۰/۴۲	۰/۷۹۶	۱۰/۲۱	۰/۰۴۲	۰/۹۹۸	۱/۱۷	۰/۲۸	۰/۸۸۴
۴	۰/۴۸۹	۰/۱۷	۰/۸۱۲	۷/۱۱	۰/۰۲۹	۰/۹۹۵	۲/۸۹	۰/۵۱	۰/۸۹۲

جدول ۲: نتایج حاصل از بررسی سینتیک های مورد مطالعه

سینتیک درجه دو				سینتیک درجه یک			پخش بین ذره ای		
C ₀ (mg/L)	K ₂	q _e	R ²	q _e	K ₁	R ²	C	K _{dif}	R ²
۲۵	۰/۰۱۱	۶/۲۵	۰/۹۹۱	۳/۸۹	۰/۱۷	۰/۸۴۵	۳/۱۴	۰/۰۹۱۲	۰/۹۰۱
۵۰	۰/۰۱۹	۱۱/۱۲	۰/۹۸۹	۷/۸۴	۰/۲۹	۰/۸۳۲	۴/۱۷	۰/۱۱۲	۰/۸۹۴
۱۰۰	۰/۰۲۸	۲۰/۸۹	۰/۹۸۴	۳/۸۹	۰/۴۸	۰/۸۶۹	۲/۴۵	۰/۱۸۹	۰/۸۸۳
۲۰۰	۰/۰۳۷	۳۵/۷۴	۰/۹۹۶	۷/۸۴	۰/۶۲	۰/۸۸۱	۵/۶۴	۰/۲۷۶	۰/۸۵۹

جذب پیروکتکول توسط جاذب عدسک مورد بررسی قرار گرفت. نتایج پژوهش حاضر نشان داد که کارایی جذب پیروکتکول با افزایش زمان تماس افزایش می یابد که بخاطر

بحث و نتیجه گیری

در سال های اخیر، روش جذب سطحی ترکیبات فنلی به طور گسترده مطالعه شده است. در این پژوهش کارایی

تماس بیشتر آلاینده با جاذب می‌باشد. جذب پیروکتکول در ابتدا با سرعت زیاد صورت گرفته و با گذشت زمان تماس مقدار جذب کاهش می‌یابد، که این امر می‌تواند به دلیل کاهش غلظت پیروکتکول محلول و کاهش نقاط فعال در سطح جاذب باشد، چون که در مراحل اولیه جذب مکان‌های خالی زیادی در دسترس می‌باشد و با گذشت زمان این مکانها توسط مولکول‌های پیروکتکول اشغال می‌شوند (۳۴، ۳۵). به طور کلی ظرفیت جذب با افزایش زمان تماس افزایش و در یک زمان مشخص ثابت می‌ماند و از آن زمان به بعد پیروکتکول محلول حذف نمی‌گردد. در این زمان مقدار پیروکتکول جذب شده با مقدار واجذب شده در حالت تعادل قرار دارد.

مقدار pH محلول نقش مهمی را در کل فرایند و ظرفیت جذب ایفا می‌نماید و نه تنها بار سطحی جاذب بلکه درجه یونیزاسیون مواد موجود در محلول و تفکیک گروه‌های عاملی در مکان‌های فعال جاذب و همچنین شیمی محلول را نیز تحت تاثیر قرار می‌دهد. همانطور که در نتایج آمده است با افزایش pH میزان جذب کاهش می‌یابد. علت این پدیده به ساختار آنیونی پیروکتکول و pH_{zpc} عدسک اصلاح شده مربوط می‌شود. بررسی‌ها نشان دادند که pH_{zpc} جاذب عدسک برابر با ۶ می‌باشد و در pH بالاتر از pH_{zpc} ، بار الکتریکی غالب در سطح جاذب‌ها به صورت بار منفی می‌باشد و با توجه به اینکه بار سطحی پیروکتکول در pH بالاتر از ۶ منفی می‌باشد بنابراین با افزایش pH تعداد بارهای منفی افزایش می‌یابد و نیروی جاذبه الکترواستاتیکی میان جاذب و آلاینده کاهش می‌یابد (۱۹). همچنین می‌توان چنین بیان کرد که جذب سطحی گونه‌های مختلف آنیونی و کاتیونی بر روی چنین جاذب‌هایی، براساس رقابت جذب سطحی یون‌های H^+ و OH^- با ماده جذب شونده تعریف می‌شود. سطوح جذب، آنیون‌ها را در pH پایین و در حضور یون‌های H^+ بهتر جذب می‌کند (۳۶). پیروکتکول یک اسید ضعیف بوده و در pH بالا مقدار جذب آن در رقابت با OH^- محیط اسیدی بازدارنده بوده و کاهش می‌یابد. چرا که سطوح مثبت

جاذب، تمایل چندانی به جذب یون پیروکتکول نخواهد داشت و دلیل آن دفع الکترواستاتیکی است (۱۱).

با افزایش غلظت اولیه پیروکتکول میزان جذب افزایش می‌یابد که می‌توان این پدیده را با افزایش نیروی رانش توضیح داد. همچنین با توجه به اینکه هر جاذبی دارای مکان‌های سطحی فعال می‌باشد در غلظت‌های پایین، مقدار پیروکتکول در دسترس برای جذب کم بوده و با افزایش غلظت پیروکتکول، به راحتی توسط مکان‌های فعال جذب می‌شود و این کار تا غلظتی ادامه خواهد یافت که مکان‌های سطحی جاذب توسط پیروکتکول اشباع نشده باشد و با اشباع شدن جاذب میزان جذب، با افزایش غلظت پیروکتکول کاهش می‌یابد. این پدیده بخاطر این است که سطح جاذب دارای مکان‌های جذب محدودی می‌باشد که با افزایش غلظت پیروکتکول میزان سطح در دسترس نسبت به مقدار آلاینده‌ای که باید جذب شود کمتر می‌شود و باعث کاهش راندمان و کاهش جذب پیروکتکول از آب می‌گردد (۲۵، ۳۶).

تعیین مقدار بهینه دز جاذب پارامتر دیگری است که بعلاوه مسائل اقتصادی باید مورد بحث قرار گیرد با افزایش دز جاذب میزان جذب افزایش می‌یابد و این پدیده بخاطر افزایش سطح فعال جاذب نسبت به مقدار معین آلاینده می‌باشد (۳۷). نتایج نشان می‌دهد هر چند با افزایش دز جاذب راندمان افزایش می‌یابد ولی میزان پیروکتکول جذب شده به ازای هر گرم جاذب کاهش می‌یابد و علت این امر به عدم اشباع شدن نقاط فعال در جذب پیروکتکول ارتباط دارد. بطوریکه با افزایش دز جاذب، ظرفیت کل نقاط فعال موجود در سطح جاذب بطور کامل مورد استفاده قرار نگرفته و همین امر باعث کاهش میزان جذب در واحد جرم جاذب می‌گردد (۳۸).

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 به همان اندازه برای پیش‌بینی مدل‌های آن ایفا می‌کند. در این مطالعه نتایج حاصل از مطالعات ایزوترمی بیانگر این واقعیت

است که مدل لانگمیر با ضریب همبستگی بالای ۰/۹۹۵ در هر دو دوز جاذب ۲ و ۴ گرم در لیتر برای تفسیر حالت تعادل جذب پیروکتکول بر روی بیومس مورد مطالعه مناسب تر از ایزوترم فروندلیچ و تکمین می باشد. بنابراین نتایج ایزوترمی نشان می دهد که پیروکتکول به صورت تک لایه بر روی سطح جاذب، جذب شده و تمام محل های جذب با انرژی جذب یکنواخت و بدون هیچ ارتباطی بین مولکولهای جذب شده یکسان است (۳۹). یکی از پارامترهای مهمی که در معادلات جذب برای پیش بینی مناسب بودن یا نبودن جذب بایستی تعیین گردد ضریب بدون بعد (R_L) می باشد که نشان دهنده شرایط جذب آلاینده در سطح جاذب است اگر R_L بزرگتر از ۱ باشد نشان دهنده نامناسب بودن جذب، اگر R_L برابر با یک باشد جذب خطی، اگر R_L برابر با صفر باشد جذب غیر قابل برگشت و اگر R_L بین صفر و یک باشد نشان دهنده جذب مناسب می باشد (۱۹). در این مطالعه براساس غلظت اولیه استفاده شده و مقدار K_L ایزوترم لانگمیر مقدار عددی این پارامتر برای بیومس مورد مطالعه در دوز ۲ و ۴ گرم در لیتر به ترتیب برابر با ۰/۱۷۴ و ۰/۲۲۴ می باشد که نشان دهنده جذب مناسب پیروکتکول توسط بیومس مورد مطالعه می باشد.

از طرف دیگر مقدار پارامتر $1/n$ در معادله فروندلیچ در صورتی که بین ۰ و ۱ قرار داشته باشد نشان دهنده ناهمگنی سطح و جذب سطحی مطلوب و خوب می باشد (۳۶). در این آزمایش مقدار $1/n$ بین ۰ و ۱ قرار داشت که نشان دهنده تبعیت داده ها از معادله فروندلیچ خواهد بود اما ضریب رگرسیون بدست آمده پایین تر از ضریب بدست آمده از معادله لانگمیر می باشد.

رفتار آلاینده ها در فرآند جذب (میزان جذب آلاینده بر روی سطح جاذب و تعیین زمان های تعادل جذب) با استفاده از

مدلهای مختلف سینتیک ارزیابی می شود. غالباً مدل درجه اول جهت مراحل اولیه جذب زیستی مناسب می باشد و برای توصیف تمامی مدت زمان جذب زیستی مناسب نیست. مدل درجه دو فرض را بر این قرار داده است که در فرآیند جذب دو واکنش اتفاق می افتد. واکنش اول که بسیار سریع می باشد و واکنش دوم که در زمان مواجهه طولانی تر اتفاق می افتد و همانطور که در بررسی تاثیر زمان تماس بر کارایی جذب توضیح داده شد ۷۸/۳٪ جذب پیروکتکول در ۳۰ دقیقه ابتدایی و به طور سریع اتفاق افتاد و در ۶۰ دقیقه بعدی تا رسیدن به زمان تعادل فقط ۲۰٪ حذف صورت گرفت و فرآیند حذف کاملاً دو مرحله ای و تاییدی بر سینتیک جذب درجه دو می باشد و با مطالعات مختلفی کاملاً همخوانی دارد (۴۰، ۴۱).

با توجه به نتایج بدست آمده جاذب عدسک می تواند بعنوان جاذب های موثر و ارزان و در دسترس برای حذف ترکیبات فنلی از پساب صنایع مورد استفاده قرار گیرد. میزان حذف به پارامترهایی مانند زمان تماس، pH، دز جاذب و غلظت اولیه ترکیبات فنلی بستگی دارد. نتایج نشان داد که حذف پیروکتکول توسط بیومس مورد مطالعه تحت شرایط اسیدی، دوز بهینه جاذب ۴ گرم در لیتر، غلظت اولیه پیروکتکول برابر با ۲۵ میلی گرم در لیتر و تماس ۹۰ دقیقه بهتر صورت گرفته، بطوریکه که راندمان ۹۸/۲ درصد در این شرایط ایجاد می شود.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله لازم می دانند از حمایت های معاونت تحقیقات دانشگاه علوم پزشکی مازندران در تصویب این طرح تشکر و قدردانی داشته باشند.

References:

1. Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y. Application of Azolla for 2, 4, 6-Trichlorophenol (TCP) Removal from aqueous solutions. *Hygiene sciences*. 2014; 2(4):17-24.
2. Rozic Q, Abduthameed R. Adsorption of phenol by activated carbon from aqueous solution. *Chemosphere*. 2005; 34(6):254-71.
3. Cohen SH, Belinky PA, Hadar Y, Carlos G. Dosoretz D. Characterization of catechol derivative removal by lignin peroxidase in aqueous mixture. *Bioresource Technology*. 2009; 100; 2247–2253.
4. Schweigert, N, Zehnder, AJB, Eggen, RIL: Chemical properties of catechols and their molecular modes of toxic action in cells, from microorganisms to mammals. *Environ. Microbiol.* 2001; 3, 81–91.
5. Suresh S, Srivastava VC, Mishra IM. Adsorption of catechol, resorcinol, hydroquinone, and their derivatives: a review. *International Journal of Energy and Environmental Engineering*; 2012, 32(3); 1-19.
6. Cohena S, Belinky PA, Hadar Y, Dosoretz CG. Characterization of catechol derivative removal by lignin peroxidase in aqueous mixture. *Bioresource Technology* 2009; 100(7); 2247–2253.
7. Kumar, A, Kumar, S, Kumar, S: Adsorption of resorcinol and catechol on activated carbon: equilibrium and kinetics. *Carbon*. 2003; 41, 3015–3025.
8. Namasivayam C, Sumithra S. Adsorptive Removal of Catechol on Waste Fe (III)/(Cr (III) Hydroxide: Equilibrium and Kinetics Study. *Ind Eng Chem Res*, 2004, 43 (23), 7581–7587.
9. Mandal A, Ojha K, De AK. Removal of Catechol from Aqueous Solution by Advanced Photo-oxidation Process. *Chemical engineering journal*. 2004; 102(2):203-208
10. Sadler A, Subrahmanyam VV, Ross D. Oxidation of catechol by horseradish peroxidase and human leukocyte peroxidase: reactions of o-benzoquinone and o-benzosemiquinone. *Toxicol Appl Pharmacol* 1988; 93(1):62-71.
11. Shakir K, Ghoneimy HF, Elkafrawy AF, Beheir SHG, Refaat M. Removal of catechol from aqueous solutions by adsorption onto organophilic-bentonite. *Journal of Hazardous Materials*. 2008; 150; 765–773.
12. Tanaka S, Kuramitz H, Y Nakata, M Kawasaki. Electrochemical Oxidation of Bisphenol A. Application to the Removal of Bisphenol A Using a Carbon Fiber Electrode. *Chemosphere*. 2001; 45:37-43.
13. Zhou Z, Ping L, Jun L. Application of natural biosorbent and modified peat for bisphenol a removal from aqueous solutions *Carbohydrate Polymers*. 2012; 88(2):502–508.
14. 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. *Hazardous Materials*. 2009; 172:353-62.
15. Maleki A, Mahvi AH. Application of agricultural weast in removal of phenol from aqueous solutions. *Hormozgan Medical Journal*. 2006; 10(4):393-9.

16. Gupta S, Babu BV. Removal of toxic metal Cr(VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: Equilibrium, kinetics and regeneration studies. *Chem Eng J* 2009; 150(2-3):352-65.
17. Gholizadeh A, Kermani M, Gholami M, Farzadkia M. Comparative Investigation of 2-Chlorophenol and 4-Chlorophenol Removal Using Granulated Activated Carbon and Rice Husk Ash. *Toloo behdasht*. 2013; 11(3): 66-78.
18. Dianati RA, Balarak DU Ghsemi SM. Survey of efficiency agricultural waste in removal of acid orange 7(AO7) dyes from aqueous solution: kinetic and equilibrium study: *Iranian journal of health sciences*. 2013; 2(1):35-40.
19. Diyanati RA, Yousefi Z, Cherati JY, Balarak D. The ability of Azolla and Lemna minor biomass for adsorption of phenol from aqueous solutions. *Journal of Mazandaran University Medical Science*. 2013; 23(106):21-8.
20. Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y, Ebrahimi M. Adsorption rate of 198 reactive red dye from aqueous solutions by using activated red mud. *Iranian journal of health sciences*. 2013; 1(1):29-40.
21. Kumar Nadavala S, Swayampakula K, Boddu VM, Abburia K. Biosorption of phenol and chlorophenol from aqueous solutions on to chitosan calcium alginate blended beads. *J Hazard Mater*. 2009; 162: 482-489.
22. Diyanati RA, Yousefi Z, Cherati JY, Balarak D. Comparison of phenol adsorption rate by modified Canola and Azolla: An Adsorption Isotherm and Kinetics Study. *Journal of Health & Development*. 2014; 3(3): 17-25.
23. Balarak D, Pirdadeh F, Mahdavi Y. Biosorption of Acid Red 88 dyes using dried Lemna minor biomass. *Journal of Science, Technology & Environment Informatics*. 2015; 1(2), 81-90.
24. Zazouli MA, Balarak D. Removal of hexavalent chromium from aqueous environments using adsorbents (Lemna and Azolla): An Equilibrium and Kinetics Study. *Hormozgan Medical Journal*. 2015; 19(2):137-47.
25. Zazouli MA, Balarak D. The ability of Azolla and Lemna minor biomass to adsorb p-cresol from aqueous solutions: Isotherms and Kinetics. *Journal of health in the field*. 2014; 2(1):35-45.
26. Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y, Barafrashtehpour M, Ebrahimi M. Adsorption of Bisphenol from Industrial Wastewater by Modified Red Mud. *Journal of Health & Development*. 2013; 2(1):1-11.
27. Sui Q, Huang J, Liu Y, Chang X, Ji G, Deng S, et al. Rapid removal of bisphenol A on highly ordered mesoporous carbon. *Journal of Environmental Sciences*. 2008; 23(2):172-82.
28. Qadeer R. A Study of the Adsorption of Phenol by Activated Carbon from Aqueous Solutions. *Turk J Chem*. 2002; 26:357-61.
29. Ahn MY, Mart'nez CE, Archibald DD, Zimmerman AR, Bollag JM, Dec J. Transformation of catechol in the presence of a laccase and birnessite. *Soil Biology & Biochemistry*. 2006; 38: 1015-1020.

30. Balarak D, Mahdavi Y, Gharibi F, Sadeghi Sh. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using canola biomass: Isotherms and kinetics studies. *J Adv Environ Health Res.* 2014; 2(4):45-52.
31. 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: Physicochem Eng Aspects.* 2006; 272:89-104.
32. Joghatayi A, Mahdavi Y, Balarak D. Biosorption of Reactive blue 59 dyes using dried *Azolla filiculoides* biomass. *Sch. J. Eng. Tech.*, 2015; 3(3B):311-318.
33. Subramanyam B, Das A. Study of the adsorption of phenol by two soils based on kinetic and isotherm modeling analyses. *Desalination.* 2009; 249(3): 914-921
34. Banat FA, Al-Bashir B, Al-Asheh S, Hayajneh O. Adsorption of phenol by bentonite. *Environmental Pollution.* 2000; 107(3):391-8.
35. Wang SL, Tzou YM, Lua YH, Sheng G. Removal of 3-chlorophenol from water using rice-straw-based carbon. *Journal of Hazardous Materials.* 2007; 147:313-8.
36. Balarak D, Mahdavi Y, Jogatayi A. Removal of Phenolic compounds Using Canola Stalks Waste as a new low cost adsorbent *International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology.* 2015; 2(8):735-44.
37. Baker HM, Ghanem R. Evaluation of treated natural zeolite for the removal of o-chlorophenol from aqueous solution. *Desalination.* 2009; 249:1265-72.
38. Huang J, Wang X, Jin Q, Liu Y, Wang Y. Removal of phenol from aqueous solution by adsorption onto OTMAC-modified attapulgite. *Journal of Environmental Management.* 2007(84):229-36.
39. Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y. Application of *azolla filiculoides* biomass for 2-Chlorophenol and 4-Chlorophenol Removal from aqueous solutions. *Iranian journal of health sciences.* 2013;1(2):36-43.
40. Gulbeyi D, Cicek H, Dursun AY. Adsorption of phenol from aqueous solution by using carbonised beet pulp. *Journal of Hazardous Materials;* 2013; 125(1-3): 175-82.
41. Rahmani A, Asgari G. Removal of phenol from aqueous solutions Using a pumice modified with copper. *Hamadan medical journal.* 2010;17(4):50-6.

Original paper

Biosorption of Pyrocatechol using dried *Lemna minor*: Kinetic and equilibrium studies

Davoud Balarak¹, Edris Bazrafshan¹, Yousef Mahdavi²

1- Department of Environmental Health, Health Promotion Research Center, School of Public Health, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran. Email:dbalarak2@gmail.com

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

Abstract:

Background and Aim: Pyrocatechol is considered as apriority pollutant since it is harmful to organisms at low concentrations, and has been classified as hazardous pollutants. Therefore, the aim of this study is efficiency of Pyrocatechol removal by modified lemna minor from Aqueous Solution.

Material and method: This study was performed in laboratory at batch scale. The effects of different parameters including contact time, pH, Pyrocatechol initial concentration and biomass dosage were studied for removal of Pyrocatechol. All experiments were repeated twice and then adsorption isotherms and kinetics of different models were analyzed by comparing the coefficient of determination. The concentration of Pyrocatechol was measured by HPLC.

Results: The results showed that Pyrocatechol removal was highest at a solution pH =3 and a adsorbent dose of 4 g/L, contact time of 90 min. The Pyrocatechol removal percentage decreased from 98.2 to 71.4%, when the concentration of Pyrocatechol was increased from 25 to 200 mg/L, at optimum pH and dosage. The Langmuir isotherm and pseudo-second order Kinetics provided the best fit for the experimental data.

conclusion: Overall, the studied absorbent can be used as an effective and low cost absorbent to treat the industrial wastewater and aqueous solution containing phenolic compounds.

Keywords: Lemna minor, Pyrocatechol, Isotherm model, Adsorption, Kinetics