

## بررسی جذب بیس فنل توسط گل قرمز فعال شده از فاضلاب صنعتی

محمد علی ززولی<sup>۱</sup>، داود بلارک<sup>۲</sup>، یوسف مهدوی<sup>۳</sup>، منصور برافراشته‌پور<sup>۲</sup>، معصومه ابراهیمی<sup>۳</sup>

### چکیده

**مقدمه:** بیس فنل A یک آلاینده سمی زیست‌محیطی ناشی از صنایع است و حتی در غلظت‌های پایین نیز می‌تواند خطرناک باشد. هدف این تحقیق بررسی جذب بیس فنل توسط گل قرمز فعال شده با اسید نیتریک بود.

**روش‌ها:** گل قرمز با استفاده از اسید نیتریک فعال‌سازی شد، با آب مقطر شسته شد، در دمای ۱۰۳ درجه سانتیگراد به مدت ۶ ساعت خشک شد و با الک ۱۰۰ مش دانه‌بندی گردید. زمان تماس بهینه در غلظت‌های مختلف بیس فنل و دز جاذب تعیین گردید. با ثابت نگه داشتن زمان تماس بهینه، میزان بهینه بیس فنل، دز جاذب و pH بهینه تعیین شد. با استفاده از داده‌های تعادلی ایزوترم‌ها و روابط سینتیکی رسم گردید.

**نتایج:** با افزایش زمان تماس و دز جاذب میزان جذب بیس فنل افزایش یافت؛ به طوری که با افزایش زمان تماس از ۱۰ دقیقه تا ۲۱۰ دقیقه و دوز جاذب از ۲ گرم به ۲۰ گرم در لیتر به ترتیب میزان جذب از ۴۳ تا ۸۴ درصد و ۴۰ به ۸۲ درصد افزایش یافت. با کاهش غلظت اولیه بیس فنل، میزان حذف افزایش یافت. بهترین pH برای حذف بیس فنل ۳ بود. داده‌های جذب بیشتر از ایزوترم فروندلیچ و معادله سینتیکی درجه ۲ تبعیت کردند.

**بحث و نتیجه‌گیری:** بر اساس نتایج به دست آمده گل قرمز که به عنوان یک ماده زاید از فرایند صنعتی تولید آلومینیوم به وجود می‌آید، می‌تواند یک جاذب مؤثر، ارزان و در دسترس برای حذف بیس فنل از فاضلاب صنعتی باشد.

**واژگان کلیدی:** بیس فنل، گل قرمز، جذب، فاضلاب صنعتی

### مقدمه

طیف وسیعی از فاضلاب‌های صنعتی در حال حاضر به محیط زیست وارد می‌شوند (۱). فنل و مشتقات فنل در فاضلاب صنایع شیمیایی، پلاستیک، نفت و پتروشیمی وجود دارد (۲-۴) در این میان بیس فنل A یا ۲-۲ بیس پروپان (۴ هیدروکسی فنیل) به عنوان یک آلاینده سمی و زیست‌محیطی مطرح می‌باشد و ممکن است در دوزهای پایین نیز خطرناک باشد (۲، ۴). برخی از عوارض در معرض قرارگیری با بیس فنل به صورت کاهش اسپرم، سرطان پستان،

سرطان پروستات و کاهش باروری می‌باشد (۵). افزایش استفاده از محصولات ساخته شده از بیس فنل (Bisphenol A یا BPA) احتمال آلودگی محیط زیست توسط BPA را افزایش داده است (۶). به طور کلی غلظت BPA در آب‌های سطحی از ۰/۰۵ تا ۰/۱ گرم در لیتر متفاوت است، ولی در برخی رودخانه‌ها به علت ورود فاضلاب‌های صنعتی تا حدود ۰/۴ گرم در لیتر بالا می‌باشد (۷، ۶).

بیش از یک میلیون تن از بیس فنل A سالانه در جهان تولید می‌شود که حدود ۰/۵ میلیون تن آن در

۱- دانشیار بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

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

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تبریز، تبریز، ایران

Email: dbalarak2@gmail.com

نویسنده‌ی مسؤو: داود بلارک

فکس: ۰۱۵۱-۳۵۴۳۲۲۷

تلفن: ۰۱۵۱-۳۵۴۳۲۲۷

آدرس: ساری، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط

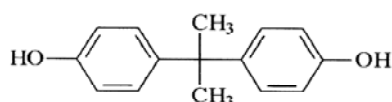
از این جاذب برای جذب ترکیبات آلی نظیر رنگ‌ها مانند قرمز گنگو (۲۰)، رنگ‌های اسیدی (۲۱) و فلزات سنگین مانند نیکل (۲۲)، کادمیوم، سرب، مس، آرسنیک و روی (۲۳) استفاده می‌شود که نتایج بسیار خوبی در جذب این مواد نشان داده است. اهداف اصلی این تحقیق بررسی زمان تماس، pH، غلظت اولیه رنگ و دوز جاذب روی کارایی حذف بیس فنل و تعیین بهترین مدل ایزوترمی جذب سطحی بود.

### مواد و روش‌ها

بیس فنل، اسید و باز مورد استفاده در این تحقیق از شرکت مرک تهیه شد. برخی از خصوصیات بیس فنل در جدول ۱ آمده است. بیس فنل تهیه شده دارای درجه خلوص ۹۹ درصد بود.

جدول ۱. برخی از خواص فیزیکی، شیمیایی و سمیت بیس فنل (۲۴).

ساختار شیمیایی



Bisphenol A

وزن مولکولی ۲۲۸/۲۷ گرم بر مول

حلالیت در آب ۱۲۰ میلی‌گرم در لیتر

سمیت روی ماهی (EC/LC<sub>50</sub>) ۱۵/۵-۱۰/۲ میلی‌گرم در لیتر

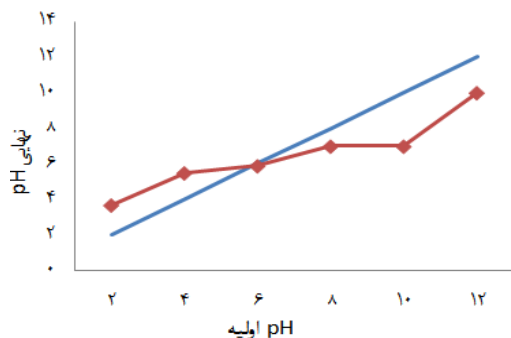
**آماده‌سازی جاذب:** برای آماده‌سازی جاذب، ابتدا گل قرمز از شرکت آلومینیوم شهر تبریز تهیه شد. سپس جهت فعال‌سازی گل قرمز به ازای هر ۱۰ گرم گل قرمز از ۲۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک ۱ نرمال به مدت ۲۴ استفاده گردید. سپس برای از بین بردن اسید با آب مقطر دو بار تقطیر سه بار شسته شد. در نهایت در دمای ۱۰۳ درجه سانتیگراد به مدت ۶ ساعت با فور خشک شد. پس از این مرحله، گل

اروپا می‌باشد (۸). با توجه به موارد بالا، حذف این ترکیب و کاهش بیس فنل A از محیط آبی ضروری است. روش‌های مختلف فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی نظیر جذب سطحی، اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس، اکسیداسیون پیشرفته، اکسیداسیون مرطوب، تبادل یونی و کاهش بیولوژیکی برای تصفیه این نوع فاضلاب‌ها وجود دارد (۹-۱۲). غالب این روش‌ها دارای معایبی نظیر هزینه بالا، نیاز به تصفیه اضافی، تشکیل فراورده‌های جانبی خطرناک، راندمان پایین و قابلیت کاربرد برای غلظت‌های محدودی از آلاینده‌ها می‌باشد (۱۳، ۱۴). این امر باعث شده است که بسیاری از محققین به دنبال جاذب‌های اقتصادی، عملی و مؤثر باشند. خاک اره، خاکستر، چوب، کاه، سبوس برنج، پوست نارگیل، خاک رس و ... تعدادی از جاذب‌های جدید و ارزان هستند (۱۵).

گل قرمز مهم‌ترین ماده زاید فرایند Bayer طی تهیه آلومینا می‌باشد (۱۶-۱۸). سنگ بوکسیت دارای مقدار زیادی هیدروکسید آلومینیوم می‌باشد. بنابراین از آن برای تولید آلومینا (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) طی فرایند Bayer استفاده می‌شود. این فرایند بر مبنای واکنش هیدروکسید سدیم تحت گرما و فشار با بوکسیت است که ماده زاید حاصل از این واکنش گل قرمز می‌باشد (۱۶، ۱۷). گل قرمز مخلوطی از اکسید و هیدروکسیدهای مختلف است. تخمین زده شده است که تولید یک تن آلومینا باعث تولید ۱ تا ۲ تن گل قرمز خواهد شد (۱۷، ۱۹).

از گل قرمز در فرایندهای مختلفی مانند ساخت مصالح ساختمانی و سرامیکی، جاده سازی و غیره استفاده می‌شود. با این وجود هنوز هم حجم بسیار زیادی از آن تلنبار می‌شود که نیازمند زمین بسیار زیادی می‌باشد (۱۷). از این رو در کشورهای مختلف

سود تنظیم گردید. میزان ۰/۵ گرم از گل قرمز اصلاح شده به هر کدام از ارلن‌ها اضافه شد و به مدت ۴۸ ساعت ارلن‌ها روی شیکر با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه قرار داده شد. بعد از سپری شدن زمان فوق، pH نهایی محتویات ارلن‌ها بعد از عبور از صافی قرائت گردید (۲۵). خط صاف در نمودار ۱ نشان‌دهنده تغییرات pH می‌باشد و برای نشان دادن وضعیت تغییرات و به دست آوردن  $pH_{pzc}$  رسم شده است. در نمودار ۱  $pH_{pzc}$  نشان داده شده است.

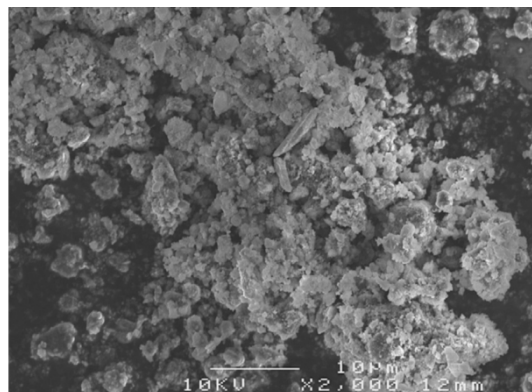


نمودار ۱. منحنی  $pH_{pzc}$  گل قرمز اصلاح شده

مطالعه‌ها نشان دادند که مهم‌ترین متغیرهای مؤثر بر جذب فنل شامل زمان تماس، pH محلول، دوز جاذب و غلظت بیس فنل می‌باشد. با توجه به این که غلظت بیس فنل در فاضلاب‌های صنعتی ۱ تا ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر است (۲۶)، غلظت اولیه بیس فنل ۱، ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر برای مطالعه در فاضلاب ساختگی انتخاب گردید (۲۶). اثر pH در گستره ۳ تا ۱۱، زمان تماس ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰، ۱۸۰، ۲۱۰ و ۲۴۰ دقیقه و دوز جاذب در گستره ۰/۲ تا ۲ گرم در ۱۰۰ سی‌سی با توجه به مطالعه‌های قبلی انتخاب شد که در مراحل جداگانه در طول تحقیق بررسی گردید (۲۷، ۱۷). برای تنظیم pH از محلول یک نرمال HCl یا NaOH

قرمز در هاون آسیاب شد و با استفاده از الک ۱۰۰ مش جدا شد و برای استفاده آماده شد (۱۷).

**مشخصات جاذب:** جاذب مورد استفاده دارای سطح ویژه ۲۸ متر مربع در هر گرم بود. این نشان‌دهنده آن است که جاذب خوبی است. اندازه‌گیری سطح ویژه با کمک آزمایش BET با دستگاه ۲۳۷۵ Gemini شرکت Micromeritics و در پژوهشگاه مواد و انرژی کرج انجام شد. همچنین مشخصات ساختاری جاذب توسط SEM Microscope scanning electron (SEM) با SERON مدل (AIS-۲۱۰۰) مورد سنجش قرار گرفت که عکس SEM در شکل ۱ نشان داده شده است.

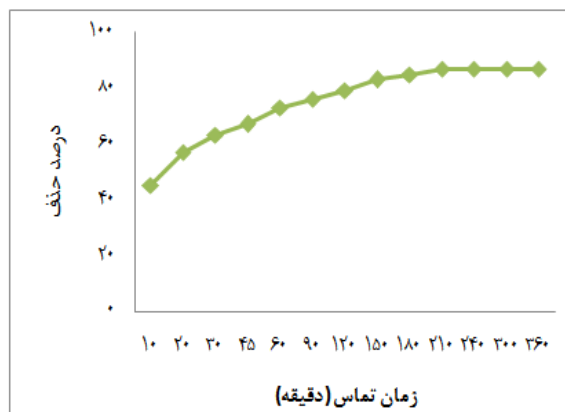


شکل ۱. عکس SEM از گل قرمز فعال شده

یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های هر جاذب،  $pH_{pzc}$  (Point of zero charge یا PZC) می‌باشد که در این آزمایش تعیین شد (نمودار ۱) (۲۱). برای تعیین  $pH_{pzc}$  از محلول نمک طعام ۰/۰۱ مولار به عنوان الکترولیت و از محلول‌های سود و اسید کلریدریک ۰/۱ مولار به عنوان عوامل کنترل‌کننده استفاده شد. مقدار ۳۰ میلی‌لیتر (در هر ارلن) از محلول الکترولیت در ۸ عدد ارلن ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد و pH محلول‌ها در محدوده ۲ تا ۱۲ با استفاده از اسید و

## نتایج

**تأثیر زمان تماس:** تأثیر زمان تماس روی کارایی حذف بیس فنل در سیستم مورد مطالعه با تغییر در زمان تماس از ۱۰ دقیقه تا ۳۶۰ دقیقه بررسی شد. همان طوری که در نمودار ۲ نشان داده شده است، با افزایش زمان تماس تا ۲۱۰ دقیقه میزان حذف بیس فنل افزایش یافت.



نمودار ۲: تأثیر زمان تماس بر روی کارایی حذف (در دوز جذب ۱۶ g/l، غلظت بیس فنل ۱۰ mg/l و pH = ۳)

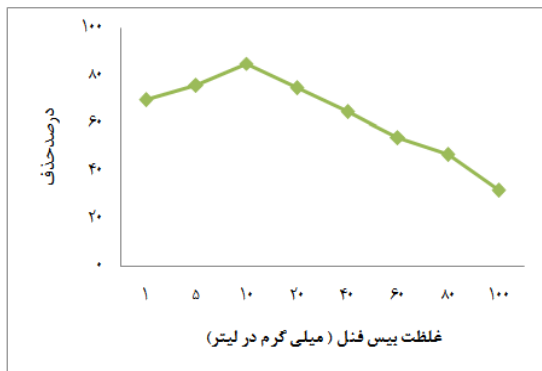
همان طور که در نمودار ۳ نشان داده شده است، در pH اسیدی میزان حذف بالا می‌باشد و با افزایش pH میزان حذف کاهش می‌یابد. بنابراین pH بهینه برای حذف بیس فنل، ۳ می‌باشد. آنالیز داده‌ها با استفاده از رگرسیون خطی به طور معنی‌داری نشان داد که با افزایش یک واحد pH، میزان درصد حذف به اندازه ۰/۳۴ کاهش می‌یابد ( $P < ۰/۰۰۱$ ). pH کمتر از ۳ خیلی به ندرت در فاضلاب‌های صنعتی یافت می‌شود و از این رو آزمون نشد.

تأثیر غلظت اولیه بیس فنل روی کارایی حذف در سیستم مورد مطالعه با تغییر در غلظت اولیه بیس فنل بر حسب میلی‌گرم در لیتر و در غلظت‌های ۱، ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ انجام شد. در نمودار ۴ نتایج

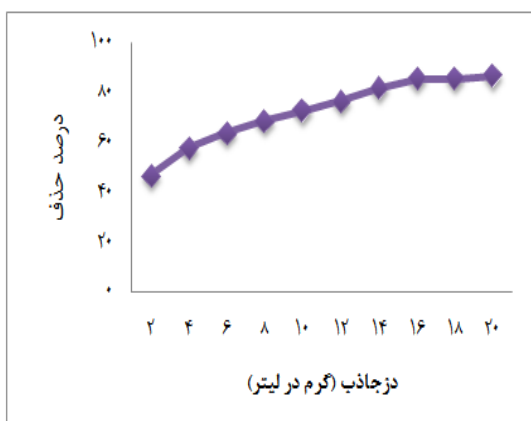
استفاده شد. در این مقاله سعی شد مانند اکثر مقاله‌های جذب کار شده از pHهایی استفاده شود که در فاضلاب‌های صنعتی یافت می‌شود. pH کمتر از ۳ و بالای ۱۱ خیلی به ندرت در فاضلاب‌های صنعتی یافت می‌شود (۱۵).

برای آزمایش محلول استوک ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر بیس فنل ساخته شد و غلظت‌های مختلف بیس فنل از طریق رقیق‌سازی محلول استوک تهیه شد. برای کار در سیستم ناپیوسته از یک ارلن مایر ۲۵۰ میلی‌لیتر استفاده شد. در هر بار آزمایش جذب، حجم مشخصی از محلول بیس فنل مورد مطالعه با غلظت معین به داخل ارلن اضافه شد و شرایط مورد نظر تنظیم و دوز خاصی از جاذب به آن اضافه شد. به عنوان نمونه برای به دست آوردن زمان تماس بهینه، ابتدا محلول ۱۰ میلی‌گرم از طریق رقیق‌سازی محلول استوک بیس فنل ساخته شد و در ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد. سپس مقدار ۱/۶ گرم جاذب (۱۶ گرم در لیتر) به ارلن‌ها اضافه شد و تمام محلول‌ها به pH = ۳ رسانده شد. سپس در همزن مغناطیسی با ۱۸۰ دور در دقیقه در زمان‌های مختلف مخلوط شد. نمونه مورد نظر با ۳۶۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفوژ شد. تمام مراحل آزمایش برای تعیین pH، دوز جاذب و غلظت بهینه رنگ تکرار شد.

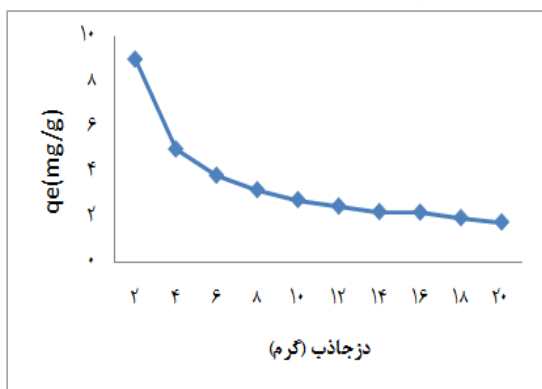
**آنالیز نمونه‌ها:** نمونه‌های به دست آمده با دستگاه اسپکتروفتومتری UV/VIS مدل (DR = ۴۰۰۰) در طول موج ۲۷۵ نانومتر تعیین مقدار شد (۲۸). تعداد نمونه‌ها با استفاده از روش فاکتوریل تعیین شد. داده‌های به دست آمده با نرم‌افزار SPSS نسخه ۱۶ (version 16, SPSS Inc., Chicago, IL) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.



نمودار ۴: تأثیر غلظت اولیه بیس فنل بر روی کارایی (دوز جاذب ۱۶ gr/l، زمان تماس ۲۱۰ دقیقه، pH=۳)



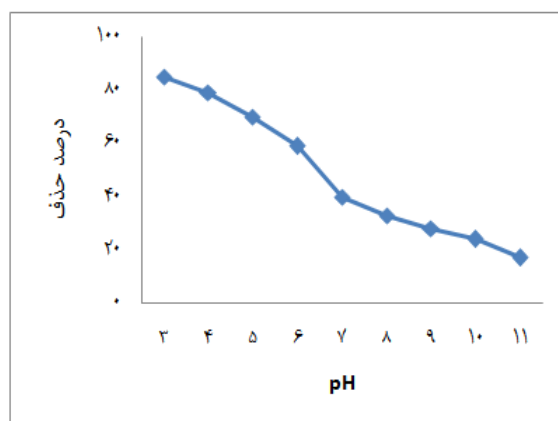
نمودار ۵ (الف): تأثیر دوز جاذب بر روی کارایی حذف (pH=۳، زمان تماس ۲۱۰ دقیقه، غلظت بیس فنل ۱۰ mg/l)



نمودار ۵ (ب): بیس فنل جذب شده به ازای هر گرم جاذب (pH=۳، زمان تماس ۲۱۰ دقیقه، غلظت بیس فنل ۵۰ mg/l)

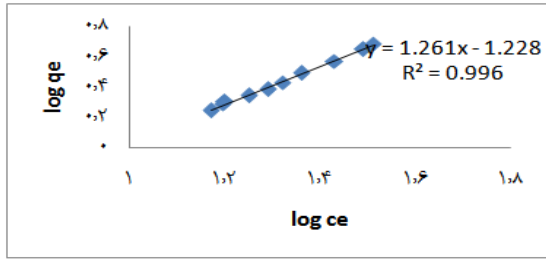
برای بررسی اثر جرم ماده جاذب روی حذف بیس فنل جهت استخراج ایزوترم‌های جذب بعد از به دست آوردن زمان تعادل از طریق انجام آزمایش

حاصل از تأثیر غلظت اولیه بیس فنل روی کارایی حذف نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت بیس فنل از ۱۰ میلی گرم در لیتر به بعد میزان حذف کاهش می‌یابد. آنالیز داده‌ها با استفاده از رگرسیون خطی به طور معنی‌داری نشان داد که با افزایش یک واحد غلظت بیس فنل، میزان حذف به اندازه ۰/۲۱ درصد کاهش می‌یابد ( $P < 0/001$ ).

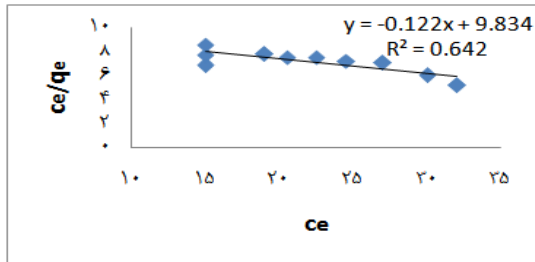


نمودار ۳: تأثیر pH بر روی کارایی حذف (دوز جاذب ۱۶ gr/l، زمان تماس ۲۱۰ دقیقه، غلظت بیس فنل ۱۰ mg/l)

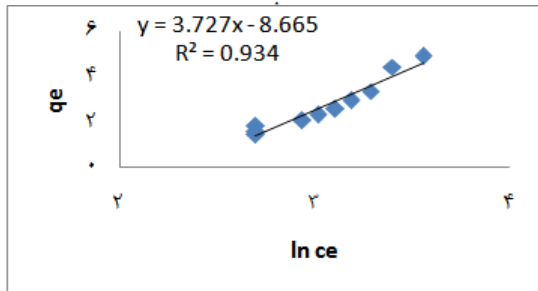
تأثیر غلظت اولیه جاذب روی کارایی حذف بیس فنل در سیستم مورد مطالعه با تغییر در غلظت اولیه جاذب بر حسب گرم (۲ تا ۲۰ گرم در لیتر) انجام شد. همان طور که در نمودار ۵ (الف) مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار جاذب درصد حذف بیس فنل نیز افزایش می‌یابد. البته در غلظت‌های بالای ۱۶ گرم در لیتر شیب حذف بیس فنل بسیار کم و در حد تعادل می‌باشد. با این که با افزایش مقدار جاذب میزان حذف افزایش می‌یابد، ولی میزان بیس فنل جذب شده به ازای هر گرم جاذب کاهش می‌یابد. حداکثر ظرفیت جذب گل قرمز ۹/۷ میلی گرم به ازای هر گرم جاذب می‌باشد که در نمودار ۵ (ب) نشان داده شده است.



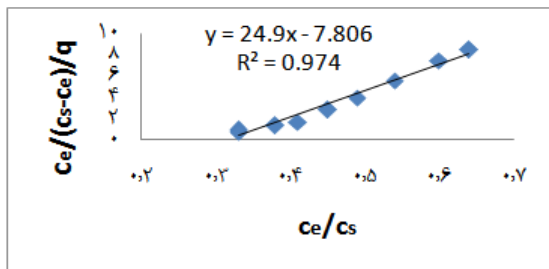
الف



ب



پ



د

نمودار ۶: نتایج حاصل از مطالعه ثابت تعادل الف: مدل ایزوترمی فروندلیخ، ب: مدل ایزوترمی لانگمیر، پ: مدل تکمین، د: مدل بت

در این رابطه  $q_e$  ظرفیت جذب بر حسب میلی گرم به ازای هر گرم جاذب،  $C_0$  غلظت اولیه بیس فنل بر حسب میلی گرم در لیتر،  $C_e$  غلظت بیس فنل در زمان  $t$  بر حسب میلی گرم در لیتر،  $M$  جرم جاذب بر حسب گرم و  $V$  حجم نمونه بر حسب لیتر می باشد.

سینتیکی اولیه، امکان انجام آزمایش های تعادلی عملیات جذب فراهم شد. داده های به دست آمده از آزمایش های تعادلی معمولاً تحت عنوان ایزوترم های جذب شناخته می شوند. این داده ها، داده های پایه ای برای طراحی سیستم های جذب سطحی به حساب می آیند. برای این امر از مدل های کلاسیک جذب سطحی یعنی مدل های لانگمیر، فروندلیخ، تکمین و بت استفاده شد که بیانگر ارتباطات تعادلی غلظت ماده حذف شونده بین ماده جاذب و محلول می باشند (۲۹). معادلات، نتایج و نمودارهای مربوط به ایزوترم ها در جدول ۲ و نمودارهای ۶ آمده است که به ترتیب نمودار فروندلیخ در نمودار ۶ (الف)، لانگمیر در نمودار ۶ (ب)، ایزوترم تکمین در نمودار ۶ (پ)، ایزوترم بت در نمودار ۶ (د) نشان داده شده است.

با توجه به نتایج به دست آمده از آزمایش های ناپیوسته؛ سینتیک فرایند جذب، ایزوترم های جذب و ظرفیت جذب تعیین گردید (جدول ۳). جهت تعیین ظرفیت جذب از رابطه زیر استفاده شد.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M}$$

جدول ۲. معادلات ایزوترمی و سینتیکی (۱۷، ۱۸، ۳۰).

$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m k} + \frac{1}{q_m} C_e$	مدل لانگمیر
$\log q_e = \log k + \frac{1}{n} \log C_e$	مدل فروندلیخ
$q_e = B_1 \ln(k_t) + B_2 \ln(C_e)$	مدل تکمین
$\frac{C_e}{(C_i - C_e)q} = \frac{1}{A(X_m)} + \frac{A-1}{Axm}$	مدل بت
$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -k_1 t$	سینتیک شبه درجه ۱
$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{1}{q_e} t$	سینتیک شبه درجه ۲
$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) + \frac{q_t}{q_e} = -k_m t$	سینتیک درجه صفر

که درباره حذف رنگ با گل قرمز بود، کاملاً مطابقت داشت (۱۷).

pH یکی از مهم‌ترین پارامترهای تأثیرگذار روی جذب می‌باشد. همان طور که در نتایج آمده است با افزایش pH میزان جذب کاهش می‌یابد. علت این پدیده به ساختار آنیونی بیس فنل و  $pH_{zpc}$  گل قرمز اصلاح شده مربوط می‌شود. بررسی‌ها نشان دادند که  $pH_{zpc}$  گل قرمز برابر با ۶ می‌باشد و در pH بالاتر از  $pH_{zpc}$ ، بار الکتریکی غالب در سطح جاذب‌ها به صورت بار منفی می‌باشد. با توجه به این که بار سطحی بیس فنل در pH بالاتر از ۶، منفی است، بنابراین با افزایش pH تعداد بارهای منفی افزایش می‌یابد و نیروی جاذبه الکترواستاتیکی میان جاذب و آلاینده کاهش می‌یابد (۲۵).

همچنین می‌توان چنین بیان کرد که جذب سطحی گونه‌های مختلف آنیونی و کاتیونی روی چنین جاذب‌هایی بر اساس رقابت جذب سطحی یون‌های  $H^+$  و  $OH^-$  با ماده جذب شونده تعریف می‌شود. سطوح جذب در pH پایین آنیون‌ها را و در حضور یون‌های  $H^+$  بهتر جذب می‌کنند. بیس فنل

سیتیک جذب با معادلات ستیکی شبه درجه ۱ و شبه درجه ۲ مورد بررسی قرار گرفت. معادله ستیکی شبه درجه ۱ و شبه درجه ۲ در جدول ۲ آمده است. در آن  $q_e$  و  $q_t$  ظرفیت جذب در حالت تعادل و در زمان t می‌باشد و  $k_1$  و  $k_2$  ضرایب سرعت می‌باشند. نتایج حاصل از داده‌های ستیکی در جدول ۴ آمده است.

### بحث

در این مطالعه کارایی و پارامترهای بهینه در جذب بیس فنل توسط گل قرمز مورد بررسی قرار گرفت. همان گونه که پیشتر ذکر شد، سطح ویژه یکی از پارامترهای تعیین کننده توانایی جذب ماده جاذب می‌باشد. هر قدر سطح ویژه ماده بیشتر باشد، ماده دارای خلل و فرج بیشتر و در نتیجه سطح تماس بالاتری با ماده جذب شونده خواهد داشت. سطح ویژه گل قرمز ۲۸ متر مربع به ازای هر گرم به دست آمد. این نشان می‌دهد که دارای سطح ویژه مناسبی نسبت به پوست بادام و گردو می‌باشد که به ترتیب دارای سطح ویژه ۱۴ و ۶ متر مربع به ازای هر گرم هستند (۲۷). این یافته با مطالعه شکوهی و همکاران

جدول ۳: پارامترهای محاسبه شده برای مدل‌های ایزوترمی

مدل	Qm(m/mg)	B(ml/g)	Kf	n	b	Kt	Xm(mg/g)	A	R <sup>2</sup>
فروندلیخ	۹/۹		۵۳/۷	۱/۱۱					۰/۹۹۶
لانگمیر	۹/۷	۱/۵							۰/۶۴۲
تکمین	۸/۶		۶۷/۵		۴/۳۳				۰/۹۳۴
بت							۰/۱۶۶	۲۴/۲	۰/۹۷۴

جدول ۴: ثابت‌های سرعت واکنش و ضرایب همبستگی برای جذب بیس فنل روی جاذب

C <sub>0</sub> (mg/l)	ستیک درجه صفر			ستیک درجه ۱			ستیک درجه ۲		
	q	R <sup>2</sup>	k <sub>m</sub> (l/min)	q(mg/g)	R <sup>2</sup>	k <sub>1</sub> (l/min)	q	R <sup>2</sup>	K <sub>p</sub> (g/mg min)
۱۰	۲/۱	۰/۸۱۹	۰/۰۷۹	۲/۱۴	۰/۷۳۵	۰/۱۲۲	۲/۱	۰/۰۹۸۳	۰/۴۷
۵۰	۶/۹	۰/۸۹۳	۰/۰۸۴	۶/۷	۰/۸۲۴	۰/۱۴۵	۷	۰/۹۹۶	۰/۵۵
۱۰۰	۱۲/۲	۰/۹۶۳	۰/۰۹۱	۱۱/۲	۰/۹۲	۰/۱۶۳	۱۲/۵	۰/۹۹۸	۰/۶۵

همخوانی داشت (۱۵)، ولی با مطالعه منشوری و همکاران درباره حذف فنل با پر و خاکستر شترمرغ متفاوت بود. در این مطالعه زمان تعادل در مدت زمان ۲۴ ساعت به دست آمد. همچنین با مطالعه Qadeer و Rehan که با کربن فعال انجام شده بود و زمان تعادل در ۱۵ دقیقه حاصل شد، متفاوت بود (۳۲، ۳۳).

تفاوت در نتایج این مطالعه با مطالعه دیگران به تفاوت ساختاری جاذب های مورد استفاده برمی گردد. جذب روی گل قرمز از طریق پخش در خلل و فرج صورت می گیرد. این پخش در مطالعه هایی که زمان تعادل در ۲۴ ساعت به وجود آمده است، در لایه های اولیه خلل و فرج انجام می شود، ولی در کربن فعال که زمان تعادل کمی دارد، جذب در ناحیه سطحی جاذب صورت می گیرد. بنابراین سرعت جذب تندی دارند (۳۲). همچنین با افزایش دوز جاذب میزان جذب افزایش می یابد و این پدیده به خاطر افزایش سطح فعال جاذب نسبت به مقدار معین آلاینده می باشد. نتایج نشان داد که هر چند با افزایش دوز جاذب راندمان افزایش می یابد، ولی میزان بیس فنل جذب شده به ازای هر گرم جاذب کاهش می یابد. دلیل این امر به عدم اشباع شدن نقاط فعال در جذب آلاینده ارتباط دارد؛ به طوری که با افزایش دوز جاذب، ظرفیت کل نقاط فعال موجود در سطح جاذب به طور کامل مورد استفاده قرار نمی گیرد. همین امر باعث کاهش میزان جذب در واحد جرم جاذب می گردد. نتایج مشابهی نیز توسط مالکی و محوی (۱۵) و شکوهی و همکاران نیز تأیید شده است (۱۷).

با توجه به ضرایب همبستگی می توان نتیجه گرفت که داده های تعادلی فرایند جذب بیس فنل روی گل قرمز فعال شده از ایزوترم فروندلیخ با  $R^2 = 0/996$  بیشتر از ایزوترم لانگمیر  $R^2 = 0/642$ ،

یک اسید ضعیف است. در pH بالا مقدار جذب آن در رقابت با  $OH^-$  محیط اسیدی بازدارنده می باشد و کاهش می یابد؛ چرا که سطوح مثبت جاذب، تمایل چندانی به جذب یون بیس فنل نخواهد داشت و دلیل آن دفع الکترواستاتیکی است (۲۶). در مطالعه ای میزان  $pH_{zpc}$  برای جاذب خاکستر استخوان ۸/۱ تعیین شد که با مطالعه حاضر همخوانی نداشت و افزایش pH به بالاتر از این نقطه به علت وجود عامل هیدروکسیل باعث افزایش جذب رنگ توسط جاذب شد (۳۱).

با افزایش غلظت اولیه بیس فنل در غلظت های کم میزان جذب افزایش یافت که می توان این پدیده را با افزایش نیروی رانش توضیح داد. همچنین با توجه به این که هر جاذبی دارای مکان های سطحی فعال می باشد، در غلظت های پایین مقدار بیس فنل در دسترس برای جذب کم است و با افزایش غلظت بیس فنل به راحتی توسط مکان های فعال جذب می شود. این کار تا غلظتی ادامه خواهد یافت که مکان های سطحی جاذب توسط بیس فنل اشباع نشده باشد. با اشباع شدن جاذب، میزان جذب با افزایش غلظت بیس فنل کاهش می یابد. این پدیده به این دلیل است که سطح جاذب دارای مکان های جذب محدودی می باشد و با افزایش غلظت بیس فنل میزان سطح در دسترس نسبت به مقدار آلاینده ای که باید جذب شود، کمتر می شود. این امر باعث کاهش راندمان و کاهش جذب بیس فنل از آب می گردد و با مطالعه مالکی و محوی کاملاً مطابقت داشت (۱۵).

با افزایش زمان تماس میزان جذب افزایش یافت، ولی بعد از ۲۱۰ دقیقه تقریباً به تعادل رسید. این نتیجه با مطالعه مالکی و محوی درباره حذف فنل با زایدات کشاورزی که زمان تعادل ۱۸۰ دقیقه بود، تقریباً



داده‌های تعادل از ایزوترم فروندلیخ تبعیت کرد، همخوانی داشت (۳۵).

### نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج به دست آمده به نظر می‌رسد که گل قرمز که یک ماده زاید از فرایند صنعتی تولید آلومینیوم است، می‌تواند به عنوان یک جاذب مؤثر، ارزان و در دسترس برای حذف ترکیبات آلی مانند بیس فنل از پساب صنایع مورد استفاده قرار گیرد.

### تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله لازم می‌دانند از حمایت‌های مادی کمیته تحقیقات دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی مازندران در تصویب این طرح به شماره ۹۱-۱۶۸ تشکر و قدردانی داشته باشند.

### References

1. Kuramitz H, Nakata Y, Kawasaki M, Tanaka S. Electrochemical oxidation of Bisphenol A. Application to the removal of Bisphenol A using a carbon fiber electrode. *Chemosphere* 2001; 45(1): 37-43.
2. Brugnera MF, Rajeshwar K, Cardoso JC, Zanoni MV. Bisphenol A removal from wastewater using self-organized TiO<sub>2</sub>(2) nanotubular array electrodes. *Chemosphere* 2010; 78(5): 569-75.
3. Saiyood S, Vangnai AS, Thiravetyan P, Inthorn D. Bisphenol A removal by the *Dracaena* plant and the role of plant-associating bacteria. *J Hazard Mater* 2010; 178(1-3): 777-85.
4. Ispas CR, Ravalli MT, Steere A, Andreescu S. Multifunctional biomagnetic capsules for easy removal of phenol and Bisphenol A. *Water Res* 2010; 44(6): 1961-9.
5. Joseph L, Heo J, Park Y, Flora JRV, Yoon Y. Adsorption of Bisphenol A and 17  $\alpha$ -ethinyl estradiol on single walled carbon nanotubes from seawater and brackish water. *Desalination* 2011; 281: 68-74.
6. Kang JH, Katayama Y, Kondo F. Biodegradation or metabolism of Bisphenol A: from microorganisms to mammals. *Toxicology* 2006; 217(2-3): 81-90.
7. Zhou Z, Lu P, Lu J. Application of natural biosorbent and modified peat for Bisphenol A removal from aqueous solutions. *Carbohydrate Polymers* 2012; 88(2): 502-8.
8. Loffredo E, Traversa A, Senesi N. Biodecontamination of water from Bisphenol A using ligninolytic fungi and the modulation role of humic acids. *Ecotoxicol Environ Saf* 2012; 79: 288-93.
9. Shokoohi R, Ebrahimzadeh L, Rahmani AR, Ebrahimi J, Samarghandi MR. Comparison of the advanced oxidation processes in phenol degradation in laboratory scale. *Water & Wastewater* 2010; (4): 30-5.
10. Khosravi R, Moussavi GR, Roudbar Mohammadi Sh. Removal of high concentration of phenol from synthetic solutions by fusarium culmorum granules. *Iran J Health Environ* 2011; 4(4): 451-60.
11. Manshoury M, Yazdanbakhsh AR, Sardar M, Sheykh Mohammadi A. Investigation of effective factors for fenton like process in para-chlorophenol removal from aqueous solutions. *Iran J Health Environ* 2011; 3(4): 381-8.
12. Senturk HB, Ozdes D, Gundogdu A, Duran C, Soylak M. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *J Hazard Mater* 2009; 172(1): 353-62.
13. Ghaneian MT, Ghanizadeh Gh. Application of

- enzymatic polymerization process for the removal of phenol from synthetic wastewater. Iran J Health Environ 2009; 2(1): 46-55.
14. Hemmati Borji S, Nasserri S, Nabizadeh R, Mahvi AH, Javadi AH. Photocatalytic degradation of phenol in aqueous solutions by Fe(III)-doped TiO<sub>2</sub>/UV process. Iran J Health Environ 2011; 3(4): 369-80.
  15. Maleki A, Mahvi H. Application of agricultural waste products for removal of phenol in aqueous systems. Hormozgan Med J 2007; 10(4): 193-9.
  16. Brunori C, Cremisini C, Massanisso P, Pinto V, Torricelli L. Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility. J Hazard Mater 2005; 117(1): 55-63.
  17. Shokohi R, Jafari S, Siboni M, Gamar N, Saidi S. Removal of acid blue 113(AB113) dye from aqueous solution by adsorption onto activated red mud: a kinetic and equilibrium study. Sci J Kurdistan Univ Med Sci 2011; 16(2): 55-65.
  18. Jaafari S, Shokouhi R, Hosseinzadeh E, Taghavi M, Arezoumandi R, Ahadi H. Removal of reactive black 5 (RB5) dye from aqueous solution by using of adsorption onto activated red mud: kinetic and equilibrium study. Jundishapur J Health Sci 2012; 4(1): 57-67.
  19. Huang W, Wang S, Zhu Z, Li L, Yao X, Rudolph V, et al. Phosphate removal from wastewater using red mud. J Hazard Mater 2008; 158(1): 35-42.
  20. Tor A, Cengeloglu Y. Removal of Congo red from aqueous solution by adsorption onto acid activated red mud. J Hazard Mater 2006; 138(2): 409-15.
  21. Wang Q, Luan Z, Wei N, Li J, Liu C. The color removal of dye wastewater by magnesium chloride/red mud (MRM) from aqueous solution. J Hazard Mater 2009; 170(2-3): 690-8.
  22. Smiciklas I, Smiljanic S, Peric Grujic A, Ljivic Ivanovic M, Antonovic D. The influence of citrate anion on Ni(II) removal by raw red mud from aluminum industry. Chemical Eng J 2013; 214: 327-35.
  23. Bertocchi AF, Ghiani M, Peretti R, Zucca A. Red mud and fly ash for remediation of mine sites contaminated with As, Cd, Cu, Pb and Zn. J Hazard Mater 2006; 134(1-3): 112-9.
  24. Neamtu M, Frimmel FH. Degradation of endocrine disrupting Bisphenol A by 254 nm irradiation in different water matrices and effect on yeast cells. Water Res 2006; 40(20): 3745-50.
  25. Dong Y, Wu D, Chen X, Lin Y. Adsorption of Bisphenol A from water by surfactant-modified zeolite. J Colloid Interface Sci 2010; 348(2): 585-90.
  26. Saeedi M, Pajooheshfar SP. Removal of phenol from contaminated water using activated carbon and carbon in almonds and walnuts shells. Environ Health Sci & Technol 2008; 10(4): 218-31.
  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. J Environ Sci (China) 2011; 23(2): 177-82.
  28. Asgari G, Sidmohammadi A, Ebrahimi A, Gholami Z, Hosseinzadeh E. Study on phenol removing by using modified zeolite (Clinoptilolite) with FeCl<sub>3</sub> from aqueous solutions. J Health Syst Res 2010; 6: 848-57.
  29. Khorramfar Sh, Mahmoodi NM, Arami M, Gharanjig K. Dye removal from colored textile wastewater using tamarindus indica hull: adsorption isotherm and kinetics study. Journal of Color Science and Technology 2009; 3: 81-8.
  30. Samarghandi MR, Noori Sepehr M, Zarrabi M, Norouzi M, Shahrokhi E, Amraie F. Mechanism and removal efficiency of C.I. acid black 1 by pumice stone adsorbent. Iran J Health Environ 2011; 3(4): 399-410.
  31. Ghanizadeh G, Asgari G. Removal of methylene blue dye from synthetic wastewater with bone char. Iran J Health Environ 2009; 2(2): 104-13.
  32. Qadeer R, Rehan AH. A study of the adsorption of phenol by activated carbon from aqueous solutions. Turk J Chem 2002; 26: 357-61.
  33. Manshouri M, Yazdanbakhsh A, Daraei H. Determination of the optimum parameters of phenol removal by ostrich feathers and hydrogen peroxide. Water & Wastewater 2012; (2): 119-25.
  34. Eren Z, Acar FN. Adsorption of reactive black 5 from an aqueous solution: equilibrium and kinetic studies. Desalination 2006; 194(1-3): 1-10.
  35. Wang S, Boyjoo Y, Choueib A, Zhu ZH. Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud. Water Res 2005; 39(1): 129-38.

## Adsorption of Bisphenol from Industrial Wastewater by Modified Red Mud

Mohammad Ali Zazouli<sup>1</sup>, Davoud Balarak<sup>2</sup>, Yousef Mahdavi<sup>2</sup>, Mansour Barafrashtehpour<sup>2</sup>, Masoumeh Ebrahimi<sup>3</sup>

### Abstract

**Background:** Bisphenol A, a toxic environmental pollutant released from industries, can be dangerous even at low concentrations. The aim of this study was to investigate the adsorption of bisphenol by red mud modified with nitric acid.

**Methods:** Red mud was modified with nitric acid and washed with distilled water. It was then dried at 103°C for six hours and sieved (mesh size: 100). The optimum equilibrium time was determined in various bisphenol concentrations and doses of adsorbent. The optimum amount of bisphenol, dose of adsorbent, and pH were calculated by keeping the optimum equilibrium time constant. Isotherms and kinetic relations were determined by using equilibrium data.

**Results:** Increasing contact time and dose of adsorbent enhanced the adsorption of bisphenol; therefore, increasing contact time from 10 to 210 minutes increased the adsorption from 43% to 84%. Increasing adsorbent dosage from 2 to 20 g/l increased adsorption from 40% to 82%. Adsorption was also promoted by decreasing the initial concentration of bisphenol. The best pH for bisphenol removal was 3. The adsorption data was best fitted to the Freundlich isotherm and pseudo-second order kinetic model.

**Conclusion:** Red mud is a waste product from the industrial processing of aluminum. According to our findings, it can be used as an effective, low-cost, and available adsorbent to remove bisphenol from industrial wastewater.

**Keywords:** Bisphenol, Red mud, Adsorption, Industrial wastewater

1- Associate Professor of Environmental Health, Health Sciences Research Center, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

2- MSc Student of Environmental Health, Students' Research Center, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

3- MSc Student, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Tabriz University of Medical Sciences, Tabriz, Iran

**Corresponding Author:** Davoud Belark, Email: dbalarak2@gmail.com

**Address:** Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

**Tel/Fax:** 0151-3543237