

# مطالعه مدل سینتیک و ایزوترم جذب ترکیب ۴و۲ دی نیتروفلن بر روی لجن فاضلاب خشک شده پردازش شده شیمیایی

هادی نیک نژاد، علی اسرافیلی، مجید کرمانی، مهدی فرزادکیا\*

گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۰۷/۲۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۱۰/۳۰

## چکیده

زمینه و هدف: آلودگی آبها با آلایندہ های آلی بویژه 2,4 DNP، بدلیل ماهیت بسیار سمی آنها، به عنوان معضلی محیطی در جهان مطرح بوده و جذب، تکنیکی نوین در حذف این آلایندہ ها از آب و فاضلاب است. لذا هدف از این مطالعه، بررسی قابلیت جذب بومی و ارزان لجن خشک شده پردازش شده در حذف 2,4 DNP است. مواد و روش کار: ابتدا لجن در دمای ۶۰°C خشک شد و برای بهبود ظرفیت جذب از CaCl<sub>2</sub> استفاده شد. نتایج حذف ۴و۲ دی نیتروفلن توسط دستگاه HPLC در طول موج ۳۶۰ nm به صورت ناپیوسته با تغییر فاکتورهای موثر نظیر pH، غلظت اولیه آلایندہ، زمان تماس و دوز جذب حاصل شد. همبستگی تعادلی و فرایند جذب با مدل‌های ایزوترم و مدل‌های سینتیک پژوهش گردید. یافته ها: نتایج نشان داد که جذب در مدت زمان ۶۰ دقیقه به تعادل رسیده، بعد از این مدت وا جذب صورت گرفته و جذب کاهش یافت. pH بهینه جذب برای جاذب معادل ۷ به دست آمد. غلظت بهینه ترکیب ۴و۲ دی نیتروفلن 10 mg/L بود. بررسی‌ها نشان داد که میزان حذف آلایندہ توسط این جاذب از دوز ۰/۱ تا ۱/۵ گرم از ۴۰/۴ به ۷۷/۹ درصد افزایش یافت. مقادیر R<sup>2</sup> نشان داد که فرایند جذب 2,4 DNP از ایزوترم فروندلیچ پیروی کرده و در مطالعات سینتیک نیز با مدل شبه درجه دوم تناسب دارند. نتیجه گیری: با توجه به نتایج، لجن دفعی پردازش شده ظرفیت جذب قابل قبولی نشان داده و می‌تواند به عنوان جایگزینی بومی و در دسترس در حذف 2,4 DNP از محلول‌های آبی استفاده گردد.

واژگان کلیدی: لجن خشک شده پردازش شده، 2,4 DNP، جذب، ایزوترم، سینتیک

## مقدمه

یکی از متداولترین ترکیباتی که می تواند از پسابهای صنعتی به محیط راه یابد و کیفیت منابع آبی پذیرنده را کاهش دهد، ترکیبات نیتروفلن است<sup>۱</sup>. این ترکیبات به طور گسترده ای در صنایع دارویی، نساجی، رنگ سازی، لاستیک سازی، تولید آفت کش ها و مواد منفجره مصرف و در نهایت از طریق پساب خروجی صنایع به منابع آبی وارد می شود<sup>۲</sup> با توجه به اثرات منفی این گروه از ترکیبات در بهداشت و سلامت انسان و محیط زیست، سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا ترکیبات نیتروفلن را به عنوان آلاینده های دارای اولویت طبقه بندی کرده و خواستار کاهش غلظت این گروه ترکیبات به کمتر از ۱۰ ng/L در آبهای طبیعی شده است. مطابق بررسی های انجام شده سمی ترین و مقاوم ترین ترکیب در این گروه، ۲،۴ دی نیتروفلن (2,4-Dinitrophenol یا 2,4 DNP) است<sup>۱</sup>. ۲،۴ DNP از مواد بسیار سمی بوده که تماس طولانی مدت با این ماده در انسان و حیوان از طریق استنشاق یا جذب پوستی با تاثیر بر مغز استخوان، سیستم اعصاب مرکزی و سیستم قلبی و عروقی باعث ایجاد کاتاراکت، تورم غدد لنفاوی، اگرما، از بین رفتن ناخن ها، افزایش نرخ متابولیسم، افزایش دمای بدن، سردرد، تعریق شدید، تشنگی و خستگی می گردد<sup>۲</sup>. این ترکیب فنلی یک ماده جامد کریستالی زرد رنگ، زیست تجزیه ناپذیر، اسیدی (pKa= ۴/۰۹)، سرطان زا<sup>۳</sup> و با وزن مولکولی کم و دارای خاصیت تجمع در بافت چربی است. یکی از دلایل اصلی ایجاد پایداری شیمیایی 2,4-DNP به وجود گروه نیترو در ساختار آن نسبت داده می شود<sup>۴</sup>. روش های متعددی از قبیل جذب سطحی، اکسیداسیون شیمیایی، اکسیداسیون کاتالیستی، تجزیه بیولوژیکی، روش های غشایی و غیره به منظور حذف این آلاینده از آب مورد استفاده قرار گرفته است که هر کدام از این روش ها دارای معایبی از جمله مصرف مواد شیمیایی، تولید

محصولات جانبی سمی، افزایش حجم لجن، پایین بودن راندمان تصفیه، افزایش هزینه بهره برداری و نگهداری، می باشد<sup>۵</sup>. جذب در مقایسه با تکنیک های دیگر دارای طراحی راحت و قابلیت انعطاف زیاد، اپراتوری راحت و در مقابل آلاینده های سمی غیر حساس اند، همچنین از سمیت آلاینده هدف تاثیر نمی پذیرند و نیاز به مواد شیمیایی خطرناک ندارند. به علاوه در این روش آلاینده جذب شده در صورتی که مناسب باشد را می توان بازیافت نمود<sup>۶،۷</sup>. کربن فعال معروفترین جاذبی است که برای حذف آلاینده ها از جمله ترکیبات فنلی مورد استفاده قرار گرفته است ولی این جاذب به دلیل تجدید ناپذیری و پرهزینه بودن تهیه، مورد توجه محققین و متخصصین نیست<sup>۸</sup>. بنابراین تلاش ها برای حذف آلاینده ها با یک جاذب ساده و بدون هزینه مانند کاه گندم، خاکستر سبوس برنج، هسته درخت خرما و لجن خشک شده در حذف آلاینده ها کاربرد مؤثری داشته اند<sup>۹-۱۱</sup>. لجن به مواد ته نشینی حاصل از فرایند تصفیه آب و فاضلاب در مراحل مختلف آن گفته می شود که می تواند ناشی از ته نشینی اولیه یا ثانویه باشد که در حال حاضر بیشترین حجم آن دور ریخته می شود و هزینه زیادی جهت تصفیه و آماده سازی لجن (برای جا به جایی، تصفیه و دفع لجن) به این تصفیه خانه ها تحمیل می گردد<sup>۱۲</sup>. کاربرد لجن دفعی در جذب سطحی به منظور حذف آلاینده های آلی و فلزات سنگین نیاز به هزینه ای برای تولید ندارد زیرا به عنوان یک محصول فرعی در سیستم های تصفیه فاضلاب تحت شرایط هوادهی ایجاد می شود<sup>۱۳</sup>. در مطالعه ای که توسط ابراهیمی و همکاران که کارایی پودر لجن فعال دفعی در جذب نیکل و کادمیوم را از محیط آبی مورد بررسی قرار دادند به این نتیجه رسیدند که پودر لجن دفعی برای فلز کادمیوم نسبت به نیکل ظرفیت جذب بیشتری داشت<sup>۱۴</sup>. به طور کلی مکانیسم های درگیر در فرایند جذب شامل ایجاد کمپلکس با سطح و جذب سطحی، تعویض یونی، رسوب های ریز در حد

پیش پردازش با محلول ۰/۱ مولار کلراید کلسیم (۴۰۰ میلی لیتر) به مدت ۱۵ دقیقه تحت حرکت آرام قرار گرفت (پروتوناسیون). در این فرآیند pH محلول در مقدار ۵ ثابت نگه داشته شد. زیرا این مقدار pH بهینه برای فعالسازی جاذب با کلراید کلسیم است. متعاقباً جاذب پردازش شده با کلراید کلسیم چندین بار با آب مقطر شسته شده تا کلسیم اضافی از آن حذف گردد. سپس آنرا بر روی یک فیلتر کاغذی منتقل کرده تا محتوای آب آن کاهش یابد. این جاذب غیرزنده در یک آون در ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴۸ ساعت حرارت داده شد. سپس با استفاده از الک های استاندارد در اندازه ۰/۲ تا ۰/۳ میلی متر با مش ۵۰ تا ۷۰ سرنده شد و تا زمان استفاده در دسیکاتور نگهداری شد. مشخصات جاذب شامل دانه بندی، pH<sub>ZPC</sub> و همچنین برای تعیین خصوصیات ظاهری و ساختاری از آزمایش های BET، SEM استفاده شد. برای تعیین pH<sub>ZPC</sub> مقدار ۳۰ میلی لیتر از محلول نمک طعام (۰/۱ مولار)، در ۶ ارلن ۵۰ میلی لیتری ریخته و pH محلول ها در محدوده ۲ تا ۱۲ تنظیم شد. سپس ۱ گرم از جاذب لجن اصلاح شده با کلراید کلسیم به هر کدام از ارلن ها اضافه شد و به مدت ۴۸ ساعت بر روی شیکر با دور ۲۰۰ دور در دقیقه قرار گرفت سپس نمونه ها صاف شده و pH نهایی هر نمونه مورد اندازه گیری قرار گرفت. و پس از رسم منحنی تغییرات pH در مقابل pH اولیه، مقدار pH<sub>ZPC</sub> محاسبه گردید<sup>۲۱</sup>. در مرحله دوم کار، روش های آزمایشگاهی فرایند جذب انجام شد. هدف از انجام این آزمایشات تعیین تغییرات جذب 2,4 DNP در pH های مختلف (۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱)، غلظت های مختلف (۱۰، ۳۰، ۵۰، ۷۰ و ۱۰۰ میلی گرم در لیتر) و در زمان های تماس مختلف (۱۵۰، ۱۲۰، ۹۰، ۶۰، ۴۵، ۳۰، ۱۵ دقیقه) و بدست آوردن زمان تعادلی جذب آلاینده بر روی جاذب و تعیین مقادیر بهینه آنها می باشد. آزمایشات تعادل ایزوترم با مقادیر مختلف جاذب مورد استفاده (۰/۱، ۰/۵، ۱ و ۱/۵) و مقادیر بهینه

میکرون (Micro precipitation) و واکنشهای اکسیداسیون و احیا می باشد. با توجه به نوع جاذب چند مکانیسم به طور همزمان در فرایند جذب عمل حذف ترکیبات خارجی را به انجام می رسانند<sup>۱۸، ۱۹</sup>. جهت بهبود پایداری و افزایش ظرفیت جذب لجن از کلراید کلسیم بعنوان اصلاح کننده استفاده نمودیم که این عامل فعال ساز سبب حذف آب از ساختار ماده اولیه و پایین آوردن دمای لازم برای کربونیزاسیون و ممانعت از تشکیل قطران در حین انجام فرآیند است که به ایجاد ساختار متخلخل در جاذب کمک می کند<sup>۲۰</sup>. بنابراین در این پژوهش کارایی لجن اصلاح شده با کلراید کلسیم به عنوان جاذب در دسترس و ارزان قیمت در حذف<sup>۲۲</sup> دی نیتروفلن از محیط آبی مورد مطالعه قرار گرفته است. بدین منظور عملکرد جاذب با بررسی پارامترهای زمان تماس، pH، غلظت آلاینده و غلظت جاذب، همچنین مطالعات سنتتیکی (مدل نفوذ درون ذره ای، مدل شبه درجه اول و شبه درجه دوم) و ایزوترم (لانگمویر و فروندلیچ) انجام گرفته است.

## روش کار

مطالعه حاضر پژوهشی تجربی- کاربردی بوده که با بکارگیری لجن خشک شده اصلاح شده با کلراید کلسیم برای حذف آلاینده 2,4 DNP بررسی شده است. انجام تحقیق طی سه مرحله صورت گرفت: در مرحله اول کار لجن دفعی مورد نیاز از تصفیه خانه جنوب تهران تهیه شد. پس از جمع آوری، نمونه لجن را چندین بار با آب مقطر شستشو داده تا ذرات و آلودگی های احتمالی اضافی از سطح آن حذف گردد. سپس در آون ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴۸ ساعت خشک شد. جاذب خشک شده با استفاده از الک های استاندارد در اندازه ۰/۲ تا ۰/۳ میلی متر با مش ۵۰ تا ۷۰ سرنده شد<sup>۱۴</sup>. در خصوص تهیه لجن اصلاح شده با کلراید کلسیم نیز ۲۰ گرم لجن خشک شده در مرحله قبلی را به صورت شیمیایی تحت

که  $K_d$  ثابت سرعت نفوذ درون ذره ای بر حسب  $mg/g$  و  $C$  ثابت نفوذ درون ذره ای بر حسب  $mg/g$  است.  $q$  و  $q_e$  مقدار  $2$  و  $4$  دی نیتروفلن جذب شده به ازای هر گرم جاذب در زمان  $t$  و در حالت تعادل است.  $K_1$  ثابت سینتیک مرتبه اول است و  $K_2$  ثابت سینتیک مرتبه دوم است.

ایزوترم جذب: مدل های ایزوترم زیادی برای تحلیل داده های تجربی و توصیف تعادل در جذب مانند فروندلیچ (معادله ۴) ولانگمویر (معادله ۵) وجود دارد. ایزوترم فروندلیچ با فرض یک سطح ناهمگن با توزیع غیر یکنواختی از گرمای جذب در روی سطح بدست می آید. ایزوترم لانگمویر نشانگر جذب تک لایه ای، یکنواخت و با حذف اثرات متقابل مولکول های جذب شده است.

$$\ln K_f - \ln q_e = \frac{1}{n} \ln c_e \quad (27) \text{ معادله ۴}$$

$$= \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{q_m b q_e} \quad (28) \text{ معادله ۵}$$

در مدل فروندلیچ  $K_f$  ظرفیت جذب در غلظت واحد،  $1/n$  شدت جذب سطحی و  $C_e$  غلظت تعادلی بر حسب میلی گرم بر لیتر است.  $1/n$  بیانگر چگونگی فرآیند است که اگر  $1/n = 0$  باشد فرآیند جذب برگشت ناپذیر،  $1 < 1/n < 0$  باشد فرآیند مطلوب و اگر  $1/n > 1$  باشد فرآیند نامطلوب است <sup>۲۹</sup>. در مدل لانگمویر که در آن حداکثر ظرفیت جذب و  $b$  انرژی همبستگی جذب می باشد <sup>۳۰، ۳۱</sup>.

### یافته ها:

#### ویژگی های جاذب:

مشخصات جاذب مورد استفاده به شرح جدول ۱ است. اسکن میکروسکوپی الکترونی (SEM) جاذب لجن خشک شده اصلاح شده با کلراید کلسیم در شکل ۱ نشان داده شده است. تیتراسیون جرمی اسید و باز برای تعیین  $pH_{zpc}$  برای جاذب لجن اصلاح شده با کلراید کلسیم برابر  $7/3$  به دست آمد که در شکل ۲ نشان داده شده است.

شده در مرحله دوم تحقیق انجام شد. در مرحله سوم کار، مدل های جذب لانگمویر (Langmuir adsorption model) و فروندلیچ (Freundlich adsorption mode) و معادلات سینتیک در مورد نحوه جذب 2,4 DNP روی جاذب به طور جداگانه مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. اندازه گیری ۲ و ۴ دی نیتروفلن توسط دستگاه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (High Performance Liquid Chromatography) انجام شد. تمامی نمونه های صاف شده با فیلتر واتمن، دوباره با فیلترهای سررنگی هیدروفیلیک استریل شده با گاما PTFE با قطر روزنه های  $0/45 \mu m$  صاف شدند. در فاز متحرک دستگاه، A و B به ترتیب از متانول و باز پتاسیم دی هیدروژن فسفات  $0/05$  مولار ( $KH_2PO_4$ ) استفاده گردید. دتکتور مورد استفاده در این مطالعه - از نوع UV/Vis CE4900 بوده که برای اندازه گیری 2,4 DNP و در طول موج  $360$  نانومتر و دمای اتاق تنظیم گردید <sup>۳۲</sup>. اضافه می شود که با توجه به سعی و خطا های قبل از آزمایش مدت زمان ظهور 2,4 DNP در کروماتوگرام ۱۴ دقیقه بود. داده های بدست آمده از مراحل مختلف آزمایشات و نتایج حاصل از آنالیز نمونه های جمع آوری شده و سایر پارامترهای اندازه گیری، به کمک نرم افزارهای Excel مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

**سینتیک جذب:** در این پژوهش مدل های نفوذ درون ذره ای (معادله ۱)، شبه درجه اول (معادله ۲) و شبه درجه دوم (معادله ۳) برای توصیف فرایند جذب استفاده شدند که

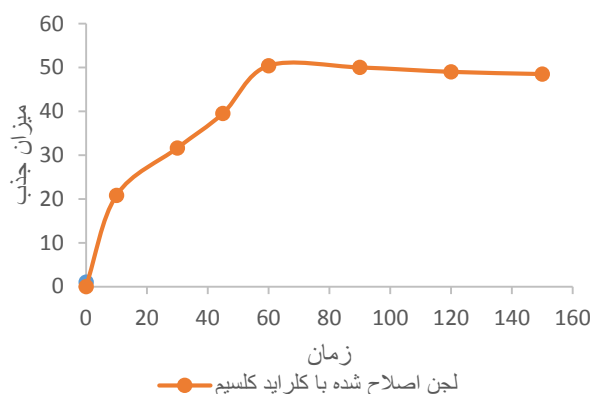
$$q_t = K_{dif} t^{0.5} + C \quad (24, 23) \text{ معادله ۱}$$

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (25, 23) \text{ معادله ۲}$$

$$\frac{t}{q_t} = \left( \frac{1}{k_2 q_e^2} \right) + \left( \frac{1}{q_e} \right) t \quad (26, 22) \text{ معادله ۳}$$

بیان ریاضی آنها به صورت زیر است:

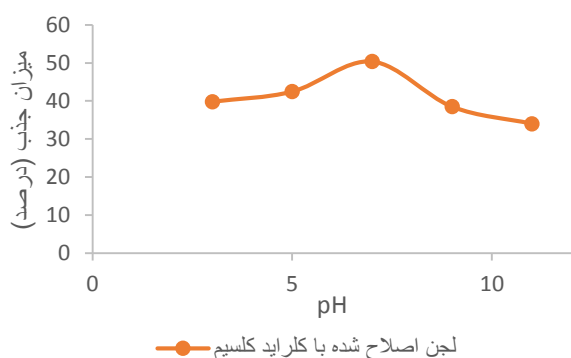
جذب در زمان ۶۰ دقیقه بدست آمد. بعد این مدت مقدار حذف آلاینده روند نزولی داشته و عمل واجذب در زمان ۱۲۰ دقیقه به مقدار ثابتی رسید.



شکل ۲: تاثیر زمان های مختلف تماس در جذب ۲و ۴ دی نیتروفلن روی جاذب لجن اصلاح شده (pH اولیه ۷، c0 = ۵۰ mg/L)

### تاثیر pH اولیه:

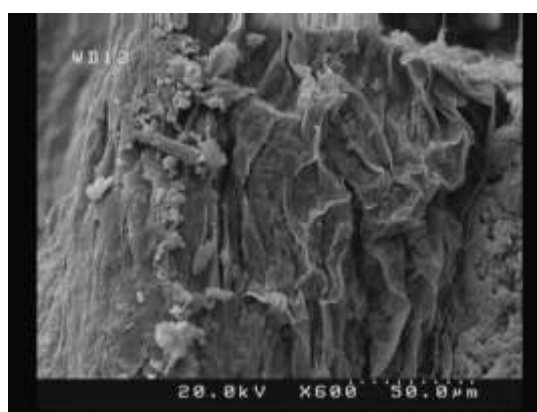
تاثیر pH بر جذب ۲و ۴ دی نیتروفلن بر روی جاذب لجن اصلاح شده در pH های ۳ تا ۱۱ مطالعه گردید، که نتایج آن در شکل ۴ ارائه شده است که بیشترین حذف این آلاینده در pH معادل ۷ بود و مقادیر بالاتر یا پایین تر از pH بهینه منجر به کاهش جذب ۲و ۴ دی نیتروفلن در این جاذب شد.



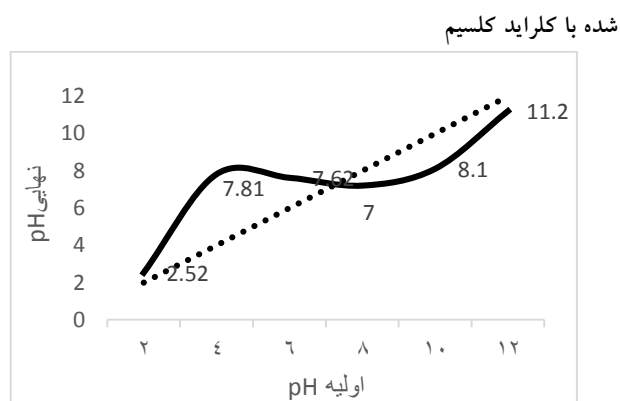
شکل ۴: تاثیر pH های مختلف محلول بر میزان جذب ۲و ۴ دی نیتروفلن روی جاذب لجن اصلاح شده (زمان ۶۰ دقیقه، c0 = ۵۰ mg/L و دوز جاذب ۰/۵ گرم در ۴۰ میلی لیتر)

جدول ۱: مشخصات فیزیکی و شیمیایی جاذب لجن اصلاح شده با کلراید کلسیم

مشخصات	لجن اصلاح شده با کلراید کلسیم
Colour	قهوه ای
BET surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	۸۳/۵۱
pHzpc	۷/۳
Particle size (mm)	۰/۲ - ۰/۳
Particle porosity	۰/۶۵



شکل ۱: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از لجن اصلاح شده با کلراید کلسیم



شکل ۲: تغییرات pH برای تعیین pHzpc سطح جاذب لجن اصلاح شده با کلراید کلسیم

### تاثیر زمان تماس:

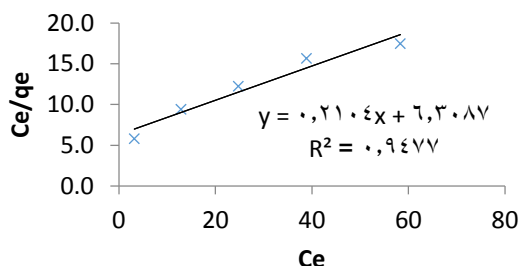
نتایج زمان تماس بر جذب ۲و ۴ دی نیتروفلن بر روی لجن اصلاح شده در شکل ۳ نشان داده شده است. که حداکثر میزان



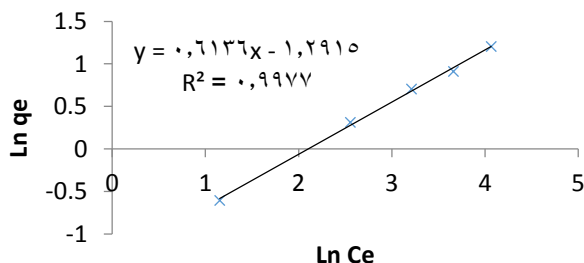
**شکل ۶:** تاثیر دوز های مختلف جاذب لجن اصلاح شده در حذف ۴و۲ دی نیتروفلن ( زمان بهینه ، غلظت بهینه، pH بهینه)

### ایزوترم جذب:

بررسی های تعادل جذب و مکانیسم های موثر بر آن حاکی از آن بود که فرآیند جذب 2,4 DNP از ایزوترم فروندلیچ پیروی می کند. این نتیجه گیری بر اساس ضریب همبستگی معادله هریک از ایزوترم ها بدست آمده است (جدول ۲ به همراه شکل ۷ و ۸).



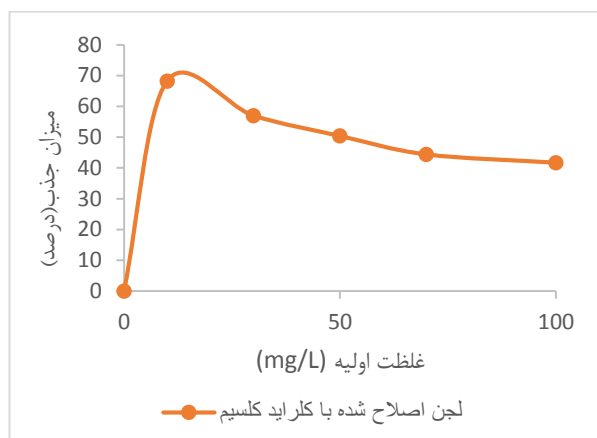
**شکل ۷:** ایزوترم لانگمویر برای جذب ۴و۲ دی نیتروفلن توسط لجن اصلاح شده



**شکل ۸:** ایزوترم فروندلیچ برای جذب ۴و۲ دی نیتروفلن توسط لجن اصلاح شده

### تاثیر غلظت اولیه:

نتایج بررسی تاثیر غلظت اولیه 2,4 DNP نشان داد که با افزایش غلظت آلاینده سبب کاهش راندمان حذف و افزایش ظرفیت جذب می شود. هرگونه افزایش در غلظت اولیه آلاینده منجر به افزایش میزان باقیمانده ترکیب در محلول می گردد (شکل ۵).



**شکل ۵:** تاثیر غلظت های مختلف ۴و۲ دی نیتروفلن بر روی جاذب لجن اصلاح شده (زمان بهینه، pH بهینه و دوز جاذب ۰/۵ گرم در ۴۰ میلی لیتر)

### تاثیر دوزهای مختلف لجن خشک شده پردازش شده:

شده:

اطلاعات جذب روی جاذب لجن اصلاح شده با کلراید کلسیم در دوزهای مختلف از این نوع جاذب و در مقادیر بهینه زمان (۶۰ دقیقه)، pH بهینه شده (pH=7) و غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر ترکیب 2,4 DNP تعیین گردید. آزمایشات نشان داد که با افزایش دوز جاذب، میزان راندمان جذب کاهش ولی ظرفیت جذب افزایش می یابد (شکل ۶).

جدول ۲: انطباق داده های تعادلی با مدل های لانگمویر و فروندلیچ

مدل فروندلیچ			مدل لانگمویر			جاذب
1/n	k <sub>f</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	b(mg/l)	q <sub>max</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	
۰/۶۱۳	۰/۲۷۳	۰/۹۹۷۷	۰/۰۳۳	۴/۷۵۲	۰/۹۴۷۷	لجن اصلاح شده با کلراید کلسیم

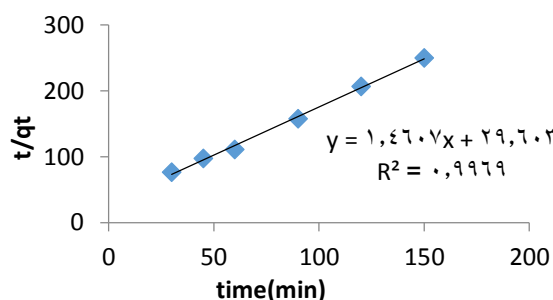
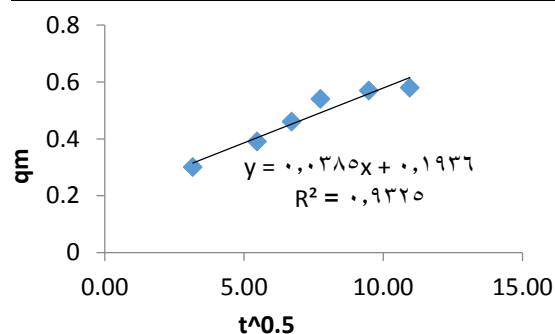
### سینتیک جذب:

بهتری برای جذب 2,4 DNP روی جاذب لجن اصلاح شده فراهم می آورد (جدول ۳ به همراه شکل ۹، ۱۰ و ۱۱). مقایسه ای بین ظرفیت جذب جاذب مورد استفاده در این مطالعه با سایر مطالعات انجام شده در جدول ۴ آمده است.

مطالعات سینتیکی نیز آشکار نمود که مدل شبه درجه دوم نسبت به مدل شبه درجه اول و نفوذ درون ذره ای همبستگی

جدول ۳: انطباق داده های بدست آمده با مدل های سینتیک جذب

نفوذ درون ذره ای			مدل شبه درجه دوم			مدل شبه درجه اول			جاذب
K <sub>a</sub> (mg/g)	C(mg/g)	R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub>	q <sub>e</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	k <sub>1</sub>	q <sub>e</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	
۰/۰۳۸	۰/۱۹۳۶	۰/۹۳۲	۱/۴۶	۲۹/۶۰۳	۰/۹۹۶	۰/۰۳۶	۰/۴۶۳	۰/۸۶۸	لجن اصلاح شده



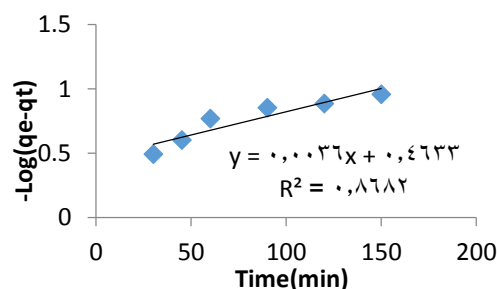
شکل ۱۱: مدل سینتیک نفوذ ذره ای جذب ۲ و ۴-دی نیتروفنل توسط لجن اصلاح شده

شکل ۹: مدل سینتیک شبه درجه دوم برای جذب ۲ و ۴ دی نیتروفنل توسط لجن اصلاح شده

جدول ۴: مقایسه ای از جاذب های مختلف در حذف

۲ و ۴-دی نیتروفنل

Adsorbent	q <sub>max</sub> (mg/g)	Reference
Charcoal activated powder	1.01	۳۲
Activated carbon fibers	2.27	۳۳
Molecularly Imprinted Polymer	2.87	۳۴
activated carbons	2.96	۳۵
chemically modified waste sluge	4.75	This study



شکل ۱۰: مدل سینتیک شبه درجه اول برای جذب

۲ و ۴-دی نیتروفنل توسط لجن اصلاح شده

## بحث

لجن خشک شده نشان داد که بیشترین میزان حذف و ظرفیت جذب در pH خنثی (pH=7) بوده و در مقادیر کمتر و بیشتر از این مقدار ظرفیت جذب کاهش می یابد و مشخص شد که میزان کاهش ظرفیت جذب با افزایش pH از مقدار خنثی بیشتر از میزان آن در محدوده اسیدی است. pH با تاثیر بر سطح سلول ها بر مکانیسم جذب اثر گذار بوده و منعکس کننده واکنش های فیزیکی و شیمیایی جاذب در محلول و مکان های جذبی سلول ها است.<sup>۳۹</sup> تغییرات pH از طریق تاثیر pH<sub>ZPC</sub> سطح جاذب بر کارایی جذب آلاینده را تحت تاثیر قرار داده است و در pH بالاتر از pH<sub>ZPC</sub> جاذب دارای بار منفی و در pH پایین تر از آن جاذب دارای بار مثبت می باشد و از آنجا که بار سطحی جاذب در pH پایین تر از pH<sub>ZPC</sub> است، جاذب دارای بار مثبت می باشند و با توجه به ماهیت آنیونی ترکیب فنلی، در این شرایط جاذبه الکترواستاتیکی میان جاذب و آلاینده افزایش یافته و راندمان جذب افزایش می یابد.<sup>۴۰، ۴۱</sup> در پژوهش الکوداه حداکثر جذب فلزات مس، کادمیوم و نیکل بو سیله جاذب لجن خشک شده در pH حدود ۵ اتفاق افتاده است.<sup>۴۲</sup>

### تعیین غلظت بهینه:

غلظت اولیه ترکیب فنلی یک نیروی محرکه مهمی برای غلبه بر محدودیت های انتقال جرم فنل ها بین فاز جامد و مایع فراهم می کند. بنابراین غلظت های بالاتر فنل ها فرایند جذب را بهبود می بخشد.<sup>۳۷</sup> نتایج نشان داد که افزایش غلظت 2,4 DNP منجر به کاهش راندمان حذف و افزایش ظرفیت جذب آنها می گردد، که به دلیل این حقیقت است که در غلظت های کم 2,4 DNP مکانهای جذب راحت تر این ترکیب را جذب کرده و اما در غلظت های بالاتر 2,4 DNP الزاماً می بایستی به مکانهای جذب درونی تر نفوذ کنند.<sup>۴۳</sup> همچنین مشاهده شد هر گونه افزایش در غلظت اولیه ترکیب فنلی منجر به افزایش میزان باقیمانده ترکیب در

### تعیین زمان تماس بهینه:

فعال سازی لجن با کلراید کلسیم سبب افزایش کارایی حذف آلاینده ۲ و ۴ دی نیترو فنل شده است که به دلیل کاهش میل ترکیبی جامدات لجن به آب شده و موجب حذف آب از ساختار ماده اولیه شده و در نهایت سبب افزایش تخلخل در سطح جاذب شده است. اطلاعات جذب 2,4 DNP نشان داد که میزان جذب با زمان متغیر است و همان طور که در بخش نتایج گفته شد حداکثر میزان جذب در مدت زمان ۶۰ دقیقه بدست آمد و بعد این مدت مقدار ظرفیت جذب نزولی بوده و عمل واجذب اتفاق افتاد. بنابراین این زمان برای دستیابی به حداکثر حذف 2,4 DNP از محلول آبی بر روی جاذب لجن خشک شده اصلاح شده با کلراید کلسیم کافی است. در تحقیقی که رضا شکوهی با عنوان " حذف رنگ Acid Cyanine 5R توسط فرآیند بیوجذب سطحی با کاربرد لجن فعال خشک شده " انجام دادند به این نتیجه رسیدند که با افزایش زمان تماس تا ۱۸۰ دقیقه، راندمان حذف رنگ افزایش و پس از آن ثابت باقی می ماند.<sup>۳۶</sup> گالبی دار سون ( Gulbeyi Dursun )<sup>۳۷</sup> نیز در جذب فنل روی جاذب مشاهده کردند که فرایند جذب با زمان به طور خطی افزایش یافته و در زمان ۲ ساعت به تعادل می رسد.

### تعیین pH بهینه:

pH مهمترین پارامتری است که بر پروسه جذب تاثیر گذار است.<sup>۳۷</sup> pH بر درجه یونیزاسیون و تخصیص آلاینده های مختلف تاثیر گذاشته که منجر به تغییر در سینتیک واکنش و ویژگی های تعادل فرایند جذب می گردد. در محلول های اسیدی شکل مولکولی ترکیبات فنلی غالب بوده اما در محیط های قلیایی شکل یونی این ترکیبات گونه ی غالب خواهند بود.<sup>۳۸</sup> نتایج بررسی pH بر ظرفیت جذب 2,4 DNP بر روی



سینتیک شبه درجه اول مطابقت ندارد. مقدار C حاصل از معادله نفوذ درون ذره ای صفر نبود و ضریب همبستگی آن نیز پایین است. به این ترتیب مدل نفوذ درون ذره ای فاکتور کنترلی در تعیین سینتیک فرایند نمی باشد. ضریب سینتیک شبه درجه دوم k2 و مقدار qe از مدل تعیین و نتایج آن در جدول ۳ داده شده است. ضریب همبستگی در این مدل برای این جاذب بالا می باشد. پیروی فرآیند جذب از مدل شبه درجه دوم نشان می دهد که در فرآیند جذب دو واکنش به صورت موازی در جذب جاذب شونده بر روی جاذب موثرند، اولی سریع بوده و به سرعت به تعادل می رسد و دومی سرعت کمی داشته و زمان طولانی ادامه می یابد<sup>۲۶</sup>. در جدول ۴ جاذب مورد مطالعه در این مقاله با سایر جاذب هایی که برای حذف 2,4DNP از محلول آبی به کار رفته اند را مقایسه نموده است و نشان می دهد که جاذب مورد استفاده در این مطالعه بدلیل پردازش شیمیایی سبب نفوذ به قسمت های عمیق تر جاذب و حذف آب درون بافتی شده که موجب تخلخل و قدرت جذب بیشتر آن شده است که دارای ظرفیت جذب بهتری نسبت به جاذب های گزارش شده در این جدول را دارا می باشد.

### نتیجه گیری

فرایند جذب 2,4 DNP بر روی جاذب لجن خشک شده اصلاح شده با کلراید کلسیم به سرعت انجام شده به طوری که حداکثر جذب در زمان ۶۰ دقیقه بوده است اما بعد از این مدت عمل واجذب صورت گرفته است. راندمان حذف این آلاینده بر روی جاذب لجن خشک شده در pH=۷ حداکثر بوده و برای pH های کمتر و بیشتر از آن راندمان حذف کاهش می یابد. نتایج تغییرات غلظت بر میزان حذف نشان داد که با افزایش غلظت 2,4 DNP میزان حذف آنها کاهش می یابد اما ظرفیت جذب افزایش یافت. در رابطه با تاثیر دوز جاذب با کاهش مقدار جاذب میزان جذب کاهش یافت. در مطالعات

محلول می گردد. علت این امر احتمالاً این است که با افزایش بار سطحی مواد جذب شونده روی جاذب، مکانهای جذب سطوح بالایی روی جاذب اشباع شده، و راندمان حذف ماده جاذب به سرعت کاهش می یابد<sup>۴۴</sup>.

### تعیین دوز جاذب بیپنه:

اطلاعات جذب برای جذب 2,4 DNP روی لجن خشک شده اصلاح شده نشان داد که با افزایش دوز جاذب، میزان راندمان جذب افزایش ولی ظرفیت جذب کاهش می یابد. در میزان جاذب ۰/۱ گرم میزان حذف بسیار پایین بوده، و تعادل سریع تر حاصل شد. در دوز های کمتر مکانهای جذب کمتر بوده که سبب جذب کمتر می شود<sup>۴۵</sup> همچنین بیشترین مقدار جذب در مقدار جاذب ۱/۵ گرم، به دست آمد.

### ایزوترم های جذب:

اطلاعات تعادلی بدست آمده از جذب 2,4 DNP روی جاذب لجن خشک شده نشان می دهد که فرایند جذب فنل با مدل فروندلیچ تناسب دارد و این امر می تواند به دلیل توزیع یکنواخت یا چند لایه ای مکان های فعال روی سطح این دو جاذب باشد. مقدار ضریب فروندلیچ Kf و 1/n از نمودار خطی logqe در مقابل logce به همراه ضریب همبستگی آنها نیز داده شده است. ثابت فروندلیچ 1/n در مورد این آلاینده نزدیک به مقدار واحد است که نشان می دهد که فرایند جذب تحت شرایط آزمایش مناسب است.

### سینتیک های جذب:

ثابت سرعت معادله شبه درجه اول k1 و مقدار qe از رسم  $\ln(qe - qt)$  در مقابل t محاسبه شد و نتایج آن در جدول ۳ آورده شده است. در این مدل ضریب همبستگی (R2) پایین بوده که نشان دهنده همبستگی کم آن است. بنابراین جذب ۲ و ۴ دی نیتروفلن توسط این جاذب با مدل

## تقدیر و تشکر

این مقاله حاصل بخشی از پایان نامه و طرح تحقیقاتی تحت عنوان "بررسی مقایسه ای کارایی حذف ۲و۴ - دی نیتروفنل توسط لجن خشک شده و لجن اصلاح شده با مایکروویو و کلراید کلسیم از محلول آبی " مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی ایران با کد ۹۵۱۱۳۸۸۰۰۸ با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی و درمانی ایران اجرا شده است

## References

- Dehghanifard E, Jafari AJ, Kalantary RR, et al. Biodegradation of 2, 4-dinitrophenol with laccase immobilized on nano-porous silica beads. Iran J of Environ Health Sci and Eng 2013;10(1): 25.
- Chaara D, Pavlovic I, Bruna F, et al. Removal of nitrophenol pesticides from aqueous solutions by layered double hydroxides and their calcined products. Appl Clay Sci 2010;50(3): 292-8.
- Pillai IMS, Gupta AK. Batch and continuous flow anodic oxidation of 2, 4-dinitrophenol: Modeling, degradation pathway and toxicity. J of Electro Chem 2015;756: 108-17.
- Dadban Shahamat Y, Sadeghi M, Shahyari A, et al. Heterogeneous catalytic ozonation of 2, 4-dinitrophenol in aqueous solution by magnetic carbonaceous nanocomposite: catalytic activity and mechanism. Desalin and Water Treat 2016;57(43): 20447-56.
- Bagal MV, Gogate PR. Degradation of 2, 4-dinitrophenol using a combination of hydrodynamic cavitation, chemical and advanced oxidation processes. Ultrasonics sonochemistry 2013;20(5): 1226-35.
- Wang Z, Ye C, Wang H. Preparation of amino functionalized imidazolium-modified silicas by different coupling agents for removal of 2, 4-dinitrophenol from aqueous solutions. Int J of environ sci and techno 2016;13(1): 113-24.
- Ma Y, Gao N, Chu W, Li C. Removal of phenol by powdered activated carbon adsorption. Frontiers of Environ Sci & Eng 2013;7(2): 158-65.
- Ahmaruzzaman M. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: a review. Advances in colloid and interface sci 2008;143(1-2): 48-67.
- Srivastava VC, Swamy MM, Mall ID, et al. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics. Colloids and surfaces a: physicochemical and eng aspects 2006;272(1-2): 89-104.

سینتیک نتایج آزمایشات از معادلات سینتیک شبه درجه دوم پیروی کردند. در مطالعات تعادل، جذب 2,4 DNP روی جاذب لجن خشک شده از ایزوترم فروندلیچ پیروی می کند. با توجه به موارد مذکور پیشنهاد می شود با تعیین شرایط بهینه در پساب صنایع می توان از این جاذب به عنوان جایگزینی برای جاذب های غیر بومی و گران قیمت نظیر کربن فعال استفاده نمود.

- Asilian H, Moussavi G, Mahmoudi M. Adsorption of Reactive Red 198 Azo Dye from Aqueous Solution onto the Waste Coagulation Sludge of the Water Treatment Plants. Iran J of Health and Environ 2010;3(1): 93-102.
- Maleki A, Eslami A. Isotherm and Kinetics of Arsenic (V) Adsorption from Aqueous Solution Using Modified Wheat Straw. Iran J of Health and Environ 2011;3(4): 439-50.
- Kermani M, Gholami M, Gholizade A, et al. Effectiveness of Rice Husk Ash in Removal of Phenolic Compounds from Aqueous Solutions, Equilibrium and Kinetics Studies. Iran J of Health & Environ 2012;5(2).
- Ahmed MJ, Theydan SK. Equilibrium isotherms, kinetics and thermodynamics studies of phenolic compounds adsorption on palm-tree fruit stones. Ecotoxic and environ safety 2012;84: 39-45.
- SHAMS KGA, DARVISHI CSR, Jorfi S. Cd (II) adsorption using waste sludge from a municipal wastewater treatment system. 2010.
- Casado-Vela J, Sellés S, Díaz-Crespo C, et al. Effect of composted sewage sludge application to soil on sweet pepper crop (*Capsicum annuum* var. *annuum*) grown under two exploitation regimes. Waste Manag 2007;27(11): 1509-18.
- Clemente R, De La Fuente C, Moral R, Bernal M. Changes in microbial biomass parameters of a heavy metal-contaminated calcareous soil during a field remediation experiment. J of environ quality 2007;36(4): 1137-44.
- Ebrahimi A. Efficiency study of nickel (II) and cadmium (II) biosorption by powder of waste activated sludge from aqueous solutions. Iran J of Health and Environ 2011;3(4): 419-30.
- Gupta R, Ahuja P, Khan S, et al. Microbial biosorbents: meeting challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions. CURRENT SCIENCE-BANGALORE-2000;78(8): 967-73.

19. Volesky B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy* 2001;59(2-3): 203-16.
20. Gholizadeh A, Rastegar A. Kinetic and equilibrium models for biosorption of Phenolic compounds on chemically modified seaweed, *Cystoseira indica*. *J of North Khorasan University of Med Sci* 2013;4(4): 683-93.
21. de Oliveira TF, Chedeville O, Fauduet H, Cagnon B. Use of ozone/activated carbon coupling to remove diethyl phthalate from water: Influence of activated carbon textural and chemical properties. *Desalin* 2011;276(1-3): 359-65.
22. Bayramoglu G, Gursel I, Tunali Y, Arica MY. Biosorption of phenol and 2-chlorophenol by *Funaliatrogii* pellets. *Bioresour technol* 2009;100(10): 2685-91.
23. Wu J, Yu H-Q. Biosorption of 2, 4-dichlorophenol by immobilized white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* from aqueous solutions. *Bioresour technol* 2007;98(2): 253-9.
24. Olgun A, Atar N. Equilibrium and kinetic adsorption study of Basic Yellow 28 and Basic Red 46 by a boron industry waste. *J of Hazard Mater* 2009;161(1): 148-56.
25. Nandi BK, Goswami A, Purkait MK. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. *J of hazard mater* 2009;161(1): 387-95.
26. Behnamfard A, Salarirad MM. Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon. *J of hazard mater* 2009;170(1): 127-33.
27. Sari A, Tuzen M. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on aluminum biosorption from aqueous solution by brown algae (*Padina pavonica*) biomass. *J of hazard mater* 2009;171(1-3): 973-9.
28. Khorramfar S, Mahmoodi N, Arami M, Gharanjig K. Dye removal from colored textile wastewater using *tamarindus indica* hull: Adsorption isotherm and kinetics study. *J Color Sci Tech* 2009;3(2): 81-8.
29. Nadavala SK, Swayampakula K, Boddu VM, Abburi K. Biosorption of phenol and o-chlorophenol from aqueous solutions on to chitosan-calcium alginate blended beads. *J of Hazard Mater* 2009;162(1): 482-9.
30. Senturk HB, Ozdes D, Gundogdu A, et al. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *J of hazard mater* 2009;172(1): 353-62.
31. El Nemr A. Potential of pomegranate husk carbon for Cr (VI) removal from wastewater: Kinetic and isotherm studies. *J of Hazard Mater* 2009;161(1)132-41.
32. Daifullah A, Girgis B. Removal of some substituted phenols by activated carbon obtained from agricultural waste. *Water research* 1998;32(4): 1169-77.
33. Liu Q-S, Zheng T, Wang P, et al. Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. *Chem Eng J* 2010;157(2-3): 348-56.
34. Zakaria ND, Yusof NA, Haron J, Abdullah AH. Synthesis and evaluation of a molecularly imprinted polymer for 2, 4-dinitrophenol. *Int J of molecular sci* 2009;10(1): 354-65.
35. Carvajal-Bernal AM, Gómez F, Giraldo L, Moreno-Piraján JC. Adsorption of phenol and 2, 4-dinitrophenol on activated carbons with surface modifications. *Micropor and mesopor mater* 2015; 209: 150-6.
36. Shokohi R, Sadeghi S, Karimian KA, Saghi MH. Removal of Acid Cyanine 5R Dye by Surface Biosorption Process Using Dried Activated Sludge. *J of Environ Health Eng* 2015;2(2): 108-18.
37. Dursun G, Cicek H, Dursun AY. Adsorption of phenol from aqueous solution by using carbonised beet pulp. *J of hazard mater* 2005;125(1-3): 175-82.
38. Siva Kumar N, Venkata Subbaiah M, Subba Reddy A, Krishnaiah A. Biosorption of phenolic compounds from aqueous solutions onto chitosan-abrus precatorius blended beads. *J of Chem Technol & Biotechnol: International Research in Process, Environ & Clean Technol* 2009;84(7): 972-81.
39. Aksu Z, Akpınar D. Competitive biosorption of phenol and chromium (VI) from binary mixtures onto dried anaerobic activated sludge. *Biochem Eng J* 2001;7(3): 183-93.
40. Ghaneian M, Ghanizadeh G, Gholami M, Ghaderinasab F. Application of eggshell as a natural sorbent for the removal of reactive red 123 dye from synthetic textile wastewater. 2010.
41. Ong S, Lee C, Zainal Z. Removal of basic and reactive dyes using ethylenediamine modified rice hull. *Bioresour technol* 2007;98(15): 2792-9.
42. Orhan Y, Hrenović J, Büyükgüngör H. Biosorption of heavy metals from wastewater by biosolids. *Eng in Life Sci* 2006;6(4): 399-402.
43. Kermani M, Pourmoghaddas H, Bina B, Khazaei Z. Removal of phenol from aqueous solutions by rice husk ash and activated carbon. *Pakistan J of biologic sci* 2006; 9(10): 1905-10.
44. Banat F, Al-Bashir B, Al-Asheh S, Hayajneh O. Adsorption of phenol by bentonite. *Environ poll* 2000;107(3): 391-8.
45. Mahvi A, Maleki A, Eslami A. Potential of rice husk and rice husk ash for phenol removal in aqueous systems. 004.

## Kinetic and equilibrium models for Adsorption of 2,4 DNP compound on chemically modified waste sludge

Hadi Niknejad , Ali Esrafil , Majid Kermani , Mahdi Farzadkia \*

Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

\*E-mail: mahdifarzadkia@gmail.com

Received: 11 Oct 2020; Accepted: 19 Jan 2021

### ABSTRACT

**Background & Objectives:** The contamination of water by organic pollutant viz. 2,4 DNP compound is recognized as most common environmental concern due to their highly toxic nature, worldwide. Adsorption has attracted much attention as a new technique to remove these contaminants from water and wastewater. The purpose of this study was to introduce an inexpensive adsorbent, dried waste sludge, for removal of 2,4 DNP compound.

**Material & Methods:** At first, sludge was dried at temperature 60 °C. Next, CaCl<sub>2</sub> was used to improve adsorption capacity. The removal efficiency of 2,4 dinitrophenol were determined by HPLC at wavelength of 360 nm. In addition, the effects of influencing factors including pH, initial pollutant concentration, contact time, and adsorbent dose were examined. The equilibrium binding were described by Langmuir or Freundlich isotherms and kinetic models.

**Results:** The results obtained from adsorption process indicated that was 60 min is the equilibrium time. The optimum pH for adsorption for both adsorbents was found to be 7. The optimum concentration of 2,4-DNP was found to be 10 ppm. The results obtained from the present research showed that the removal of the contaminant using modified sludge sorbent was increased from 40.4% to 77.9% when dosage increased from 0.1 to 1.5 g. Equilibrium adsorption data for 2,4 DNP were fitted by using Langmuir, Freundlich and Freundlich adsorption isotherms model, respectively. Also it has been found that adsorption kinetics can be described according to the Pseudo-second order model.

**Conclusion:** According to results, chemically modified waste sludge showed reasonable adsorption capacity. Therefore, it and can be used as a native alternative to 2,4 DNP compound removal from aqueous environments.

**Keywords:** Waste Sludge, 2,4 DNP Compound, Adsorption, Isotherms, Kinetics