

کاربرد پوسته برنج خام در حذف نفت خام از محیط‌های آبی

زهرا السادات رضوی، نوراله میرغفاری*⁺

اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده منابع طبیعی، گروه محیط زیست

بهزاد رضایی

اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده شیمی، گروه شیمی تجزیه

چکیده: در این مطالعه، از پوسته برنج خام به عنوان جاذب برای حذف نفت خام از محیط آبی استفاده شده است. ویژگی‌های جاذب به کمک آنالیز عنصری (CHNS)، دستگاه پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES)، پرتو سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تعیین شد. میزان جذب نفت به روش وزنی تعیین شد. اثر پارامترهای گوناگون مؤثر بر جذب شامل زمان تماس، دانه بندی، غلظت اولیه ترکیب نفتی و میزان جاذب بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد سرعت جذب نفت خام زیاد بوده و از معادله سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. با کاهش اندازه ذره پوسته برنج خام، درصد جذب از ۵۰٪ به حدود ۳۰٪ کاهش یافت. همچنین جذب نفت خام بر روی پوسته برنج با مدل فروندلیچ برازش بهتری داشت. بیش‌ترین جذب نفت خام در محیط آبی توسط پوسته برنج خام در شرایط بهینه حدود ۵۵٪ بود.

واژه‌های کلیدی: پوسته برنج؛ نفت خام؛ جذب؛ مدل‌های سینتیک و هم‌دما.

KEYWORDS: Rice husk; Crude oil; Adsorption; Kinetics and isotherm models.

مقدمه

در محیط آبی وجود دارد. این روش‌ها در سه دسته کلی فیزیکی، شیمیایی و زیستی دسته‌بندی می‌شود. اولین گروه شامل روش‌های فیزیکی مانند جاذب‌ها، محصور کننده‌ها و جمع‌کننده‌های سطحی، فرورودن لکه نفتی در اعماق؛ دومین گروه روش‌های شیمیایی مانند پراکنده سازها، سوزاندن در محل، استفاده از جامدسازها، ژل سازها؛ و سومین گروه روش‌های زیستی مانند پاکسازی زیستی است. روش‌های فیزیکی و زیستی نسبت به روش‌های شیمیایی سازگاری به نسبت بهتری با محیط زیست دارند. به هر حال، به کارگیری هر یک از روش‌های پاکسازی بسته به شرایط محیطی و نوع آلاینده نفتی برتری‌ها و محدودیت‌هایی دارد [۳، ۴].

یکی از مشکل‌های زیست محیطی جدی که می‌تواند خسارت‌های جبران ناپذیری به محیط زیست وارد سازد، آلودگی نفتی است. لکه‌های نفتی موجود در سطح آب‌ها صدمه زیاد اقتصادی، اجتماعی و زیست محیطی وارد می‌سازند. به دلیل اثرهای زیان آور و طولانی مدت ترکیب‌های نفتی و مشتقات آن در زیست‌بوم‌ها به ویژه زیست بوم‌های آبی، گسترش روش‌های جدید برای پاکسازی مناطق آلوده به ترکیب‌های نفتی ضروری است [۱]. پاکسازی آلودگی نفتی بسته به زمان، نوع ترکیب نفتی و موقعیت و دیگر شرایط محیطی متفاوت است [۲، ۳]. روش‌های گوناگونی برای پاکسازی آلودگی نفتی و مشتق‌های آن

*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: mnorolah@cc.iut.ac.ir

پاکسازی محیط زیست افزون بر این که به کاهش آلودگی‌های محیطی کمک می‌کند می‌تواند منجر به کاهش آلودگی‌های ناشی از سوزاندن و دفع آنها نیز بشود [۱۰].

مطالعه‌های بسیاری بر روی به کارگیری پوسته برنج و فراورده‌های به دست آمده از تیمار آن برای حذف انواع ترکیب‌های روغنی و نفتی ارایه شده است.

استفاده از جاذب‌های به دست آمده از تیمارهای گرمایی پوسته برنج برای جذب ترکیب‌های نفتی همچون نفت خام، سوخت دیزلی و بنزین از محیط آبی در مطالعه‌های ولیو و همکاران^(۴) (۲۰۱۱) [۱۲] و کیودی برجنو و همکاران^(۵) (۲۰۱۲) [۱۳]؛ کاربرد پوسته برنج تیمار شده شیمیایی با روش قلیایی (NaOH) در جذب ضایعه‌های دیزلی به دست آمده از نشت دریایی توسط بازرگان و همکاران^(۶) (۲۰۱۴) [۱۴] و استفاده از پوسته برنج استیل شده برای حذف نفت خام از محیط آبی در مطالعه تامپسون و همکاران^(۷) (۲۰۱۰) [۱۵] مورد بررسی قرار گرفته است. افزون بر این در مطالعه‌های الی و همکاران^(۸) (۲۰۱۲) [۱۶] و خان و همکاران^(۹) (۲۰۰۴) [۱۷] عملکرد جاذب‌های طبیعی همچون پوسته برنج، پنبه درختی و غیره با جاذب‌های تجاری - مصنوعی شامل پلی استر برای حذف انواع ترکیب‌های نفتی همچون روغن موتور، روغن دیزل و سایر مشتق‌های نفتی در محیط آبی مقایسه شد و قابلیت جاذب‌های طبیعی برای جذب ترکیب‌های نفتی در محیط‌های آبی آشکار شد. با این وجود مطالعه‌های داخلی اندکی به منظور ارزیابی قابلیت پوسته برنج برای حذف ترکیب‌های روغنی و نفتی صورت گرفته است. در مطالعه ای که توسط بیات و همکاران^(۱۰) (۲۰۰۸) انجام گرفت، عملکرد جاذب‌های طبیعی باگاس^(۱۰)، پوسته برنج و جاذب‌های سنتزی پلی پروپیلن بی‌بافت^(۱۱)، گرافیت ورقه شده^(۱۲) برای جذب نفت گاز و نفت خام از محیط آبی بررسی شد. در این مطالعه میزان جذب پوسته برنج با مش ۱۴ تا ۱۸ در حدود ۳-۵ گرم بر گرم گزارش شد [۴].

مطالعه‌های بسیاری نشان می‌دهد که پوسته برنج پس از جذب ترکیب‌های روغنی و نفتی می‌تواند به سادگی با اعمال فشار

به عنوان مثال، یکی از بزرگ‌ترین عیب‌های روش‌های زیستی زمان بر بودن آن است، افزون بر این، میکروارگانیسم‌ها نمی‌توانند تمامی ترکیب‌های موجود در نفت را تجزیه کنند و برخی از اجزای نفت در محیط باقی خواهند ماند [۳]. با این وجود مواد جاذب برای بسیاری کاربردها مورد توجه هستند زیرا امکان جمع آوری و حذف کامل نفت و مشتقات آن از مناطق آلوده توسط این مواد در مدت زمان کوتاه وجود دارد. در حقیقت مواد جاذب قابلیت تبدیل نفت مایع به شکل نیمه جامد و جامد را ساده می‌کند [۵، ۶]. از جمله عامل‌های مؤثر در انتخاب مواد جاذب برای حذف ترکیب‌های نفتی قابلیت دسترسی، ارزانی، ظرفیت و سرعت بالای جذب ترکیب‌های نفتی، آب‌گریزی، زمان نگهداشت زیاد، سادگی بازیافت نفت از جاذب، قابلیت استفاده دوباره، شناوری بالا، قابلیت تجزیه زیستی و دوستدار محیط زیست است. به هر حال آب‌گریز بودن و چربی دوستی مواد جاذب از جمله پارامترهای اولیه تعیین کننده برای انتخاب جاذب برای حذف ترکیب‌های آلی است. مواد جاذب نفت به سه گروه اصلی طبقه بندی می‌شود: مواد آلی مصنوعی، مواد معدنی، مواد آلی گیاهی [۷، ۵، ۲]. محدودیت‌های ترکیب‌های معدنی و مواد تهیه شده آلی باعث ایجاد انگیزه برای یافتن جاذب‌های جدید همچون مواد طبیعی آلی با قابلیت تجزیه زیستی شد [۸، ۷]. استفاده از مواد دور ریز یا فراورده‌های جانبی کشاورزی همانند باقیمانده‌های برنج، انواع فیبرهای گیاهی، باقیمانده‌های ذرت، پنبه درختی^(۸)، کنف^(۹)، استبرق^(۳)، پوسته بادام زمینی، بقایای جو و غیره به عنوان مواد قابل دسترس و ارزان قیمت برای پاکسازی محیط‌های آلوده توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده است [۸، ۲]. از جمله برتری‌های مهم آن‌ها می‌توان به فراوانی آن‌ها، هزینه کم، توانایی برای تجزیه زیستی، سادگی فناوری استفاده از آن‌ها اشاره کرد [۹، ۵]. پوسته برنج نیز یک فراورده جانبی به دست آمده از کارخانه‌های تولید برنج است که به دلیل ارزش اقتصادی کم، متأسفانه مقادیر زیادی از آن در اطراف جاده‌ها سوزانده می‌شود و یا در زمین‌های کشاورزی انبار می‌شود که باعث آلودگی محیط زیست می‌شود [۱۱، ۱۰] به هر حال استفاده از این مواد دورریز کشاورزی به عنوان جاذب برای

(۱) Kapok

(۲) Kenaf

(۳) Milkweed (*Asclepias*)

(۴) Vlaev et al.

(۵) Kudaybergenov et al.

(۶) Bazargan et al.

(۷) Thompson et al.

(۸) Ali et al.

(۹) Khan et al.

(۱۰) Bagasse

(۱۱) Polypropylene non woven

(۱۲) Exfoliated Graphite (EG)

جدول ۱- ویژگی‌های نفت خام.

گرانروی سینماتیک (۴۰ cm ² /s)	دانسیته (۲۵°C g/cm ³)
۶,۱۷×۱۰ ^{-۲}	۰,۸۵۰

برای تعیین میزان رطوبت پوسته برنج خام، میزان یک گرم از نمونه در داخل آون به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۳۰ °C گذاشته شد و بعد از سرد شدن در دسیکاتور و رسیدن دمای نمونه به دمای محیط دوباره نمونه وزن شد. کاهش وزن به صورت درصد رطوبت بیان شد (معادله (۱)) [۲۰].

w_0 وزن نمونه اولیه، w_s وزن نمونه خشک شده

$$\text{درصد رطوبت} = \frac{w_0 - w_s}{w_0} \times 100 \quad (1)$$

برای بررسی طیف جذبی و تعیین انواع گروه‌های عاملی پوسته برنج، پرتو سنجی فروسرخ با تبدیل فوریه (FT-IR) با دستگاه مدل Bruker Equinox ۵ گرفته شد. درحقیقت پرتوی FT-IR جذب، اطلاعاتی در مورد ساختار شیمیایی و گروه‌های عاملی سطحی جذب (قطبی یا غیرقطبی) ارائه می‌دهد [۲۱]. ابتدا نمونه پوسته برنج با KBr با نسبت وزنی ۱:۳۰ (۰,۱ گرم نمونه با ۳ گرم KBr) در هاون به طور کامل پودر و همگن شد و در دستگاه قرص ساز، فشرده و به قرص تبدیل و قرص تهیه شده در دستگاه پرتوسنج فروسرخ قرار گرفت و پرتو در بازه‌ی ۴۰۰-۴۰۰۰ cm⁻¹ ثبت شد [۱۲]. از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (مدل XL30SERIES ساخت شرکت فیلیپس هلند) برای شناسایی ریخت شناسی پوسته برنج استفاده شد [۲۲].

آزمایش‌های جذب

برای دستیابی به بیش‌ترین میزان جذب، تأثیر عامل‌های گوناگون مؤثر بر جذب بررسی شد و میزان جذب محاسبه شد. بدین منظور ترکیب نفتی و جذب به نسبت ۱ به ۱ در یک ارلن ۱۰۰ میلی لیتری ریخته شد و بقیه آن آب شهری افزوده شد و پس از بر هم زدن آن‌ها با سرعت ۱۵۰ rpm، جذب به همراه جذب شونده و آب جذب شده از صافی عبور داده شد و در آون به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۴۰-۵۰ درجه سلسیوس قرار داده شد تا آب آن تبخیر شود و سرانجام میزان روغن جذب شده از روش وزنی بر اساس معادله (۲) به دست آمد [۲]:

$$\text{درصد جذب} = \quad (2)$$

$100 \times \text{وزن جذب اولیه (گرم)} - \text{وزن کل نمونه خشک شده (نفت و جذب)} \text{ (گرم)}$

میزان اولیه نفت (گرم)

واجب انجام دهد و روغن را از ساختار خود خارج کند و چندین مرتبه در فرایند جذب مورد استفاده شود [۱۸]. همچنین از آنجایی که پوسته برنج دارای ارزش گرمایی در حدود ۱۵,۲ MJ/kg - ۱۲,۱ است، پس از جذب ترکیب‌های نفتی و روغنی ارزش گرمایی زیادی پیدا خواهد کرد و می‌تواند در صنایع به عنوان سوخت کمکی در کوره‌ها یا ژنراتورهای صنعتی استفاده شود [۱۲]. آنچه در این مطالعه مورد اهمیت است افزون بر تعیین کارایی پوسته برنج خام در حذف نفت خام از محیط آبی، بهینه‌سازی فاکتورهای اثرگذار بر جذب، تعیین سینتیک و هم‌دمای جذب نیز مورد بررسی قرار گرفته است.

بخش تجربی

جاذب و نفت

در این مطالعه پوسته برنج به عنوان جاذب و نفت خام به عنوان جذب شونده انتخاب شدند. ویژگی‌های نفت خام در جدول ۱ آورده شده است.

شناسایی ویژگی‌های جاذب مورد استفاده

برای تعیین ترکیب عنصری پوسته برنج از دستگاه Vario EL III Elementar استفاده شد و میزان عناصر C-H-N-S اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری سیلیس از دستگاه پلاسما جفت شده القائی (۱) ICP-OES مدل Optima 7300 DV استفاده شد. به منظور هضم سیلیس پوسته برنج از روش *الیوت* و *همکاران* (۲) (۱۹۹۱) استفاده شد [۱۹]. ۵۰ میلی گرم از جاذب به همراه ۱۰ میلی لیتر ۵۰٪ NaOH و پنج میلی لیتر ۳۵٪ H₂O₂ در ظرف فالكون ۵۰ میلی لیتری اضافه شد. سپس محلول به دست آمده در درون اتوکلاو در دمای ۱۰۸ °C به مدت یک ساعت قرار داده شد. برای جلوگیری از سرازیر شدن محلول درب فالكون کمی باز گذاشته می‌شود. پس از رسیدن دمای اتوکلاو به دمای اتاق، محلول از درون اتوکلاو خارج شد و با افزودن آب مقطر حجم مورد نظر ۵۰ میلی لیتر آماده شد.

(۱) Inductively Coupled Plasma Spectroscopy - Optical emission spectrometry

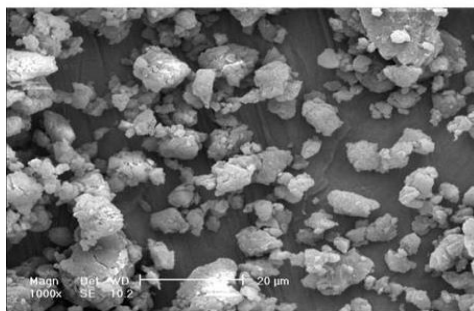
(۲) Elliott et al.

(۳) Fourier transform infrared (FT-IR)

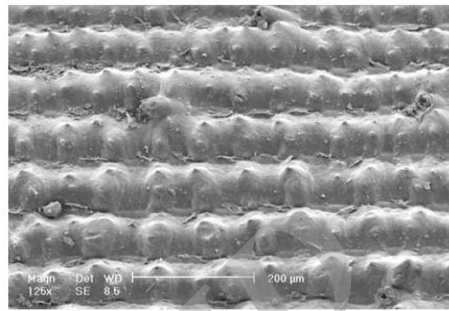
(۴) Scanning electron microscopy (SEM)

جدول ۲- ترکیب عنصری پوسته برنج خام.

ترکیب (درصد)					جاذب
SiO ₂	S	N	C	H	
۱۸/۹۰	۰/۵۰	۱/۷۱	۳۷/۵۷	۵/۲۹	پوسته برنج



ب



الف

شکل (۱- الف) پوسته برنج خام (ب) پوسته برنج خرد شده توسط آسیاب گلوله‌ای.

۳۷٪ کربن در ساختار پوسته برنج می‌تواند بیانگر پتانسیل پوسته برنج برای حذف ترکیب‌های آلی از جمله نفت باشد. میزان رطوبت پوسته برنج خام ۶/۵٪ به دست آمد.

شکل ۱ ریخت شناسی پوسته برنج خام و پوسته برنج آسیاب شده به وسیله آسیاب گلوله‌ای را نشان می‌دهد. مطابق با شکل سطح پوسته برنج برجسته و بیرون زده، ساختار کروی شکل و شیار دار به صورت خطی و منظم می‌باشد. اما پوسته برنج آسیاب شده ذره‌ها به شدت خرد شده و تشکیل آگلومره دادند [۲۱، ۲۲].

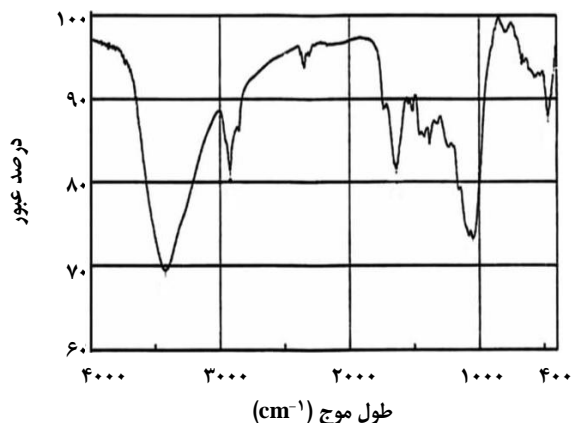
نتیجه‌های به دست آمده از آنالیز پرتو IR نمونه‌ها در شکل ۲ قابل دیدن است. در پرتوی FT-IR پوسته برنج خام گروه‌های عاملی مواد کربنی، سیلیس و آب جذب شده قابل دیدن است. در پرتو عبوری پوسته برنج خام بیشینه طول موج 3420 cm^{-1} مربوط به پیوند O-H در مولکول‌های آب یا O-H موجود در سلولز، همی سلولز و لیگنین است [۲۳]. پیوند در طول موج 1640 cm^{-1} ناشی از تغییر شکل ارتعاش مولکول‌های آب و حضور C=C در ترکیب‌های آلی است. پیوندها در بازه $1100 - 1050 \text{ cm}^{-1}$ و 460 مربوط به گروه‌های سیلیکون - اکسیژن Si-O است [۲۱، ۲۲]. به‌طور کلی نتیجه‌های آنالیز FT-IR نشان داد که بخش عمده ساختار پوسته برنج را ترکیب‌های آلی تشکیل می‌دهد (ترکیب‌های کربنی) و نوارهای پرتوی مربوط به ترکیب‌های معدنی همچون سیلیس بسیار اندک است.

از جمله فاکتورهایی که اثر آن‌ها بر روی جذب ترکیب نفتی بررسی شد زمان تماس، دانه بندی، غلظت اولیه جذب شونده و میزان جاذب بود. کلیه آزمایش‌ها با ۳ تکرار انجام گرفت. برای بررسی اثر زمان بر میزان جذب نسبت (۱: جذب شونده به جاذب در بازه‌ی زمانی آزمایش ۱-۶۰ دقیقه انتخاب شد. برای بررسی اثر دانه بندی جاذب، پوسته برنج خام در ۲ دسته آسیاب شده و آسیاب نشده قرار گرفت. اندازه‌ها ۱۰-۱۸-۳۵-۱۴۰-۴۰۰ انتخاب شد. برای آسیاب کردن ذره‌ها از آسیاب معمولی و آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای به مدت ۱۰ ساعت با نسبت گلوله به پودر $\frac{15}{1}$ و با سرعت 50 rpm استفاده شد. پس از دستیابی به دانه بندی مناسب غلظت اولیه ترکیب نفتی به نسبت جاذب در محدوده ۱-۵ گرم در لیتر در زمان تعادل بهینه انتخاب شد. از هم‌دهامای جذب سطحی لانگمویر و فروندلیچ برای برازش داده‌ها استفاده شد. به منظور بررسی اثر میزان جاذب بر جذب ترکیب نفتی پس از تعیین بالاترین غلظت اولیه جذب شونده در مرحله پیش متناسب با آن میزان جاذب تغییر داده شد تا میزان جاذب بهینه تعیین شود. سرانجام از برنامه اکسل ۲۰۰۳ برای رسم گراف‌ها استفاده شد.

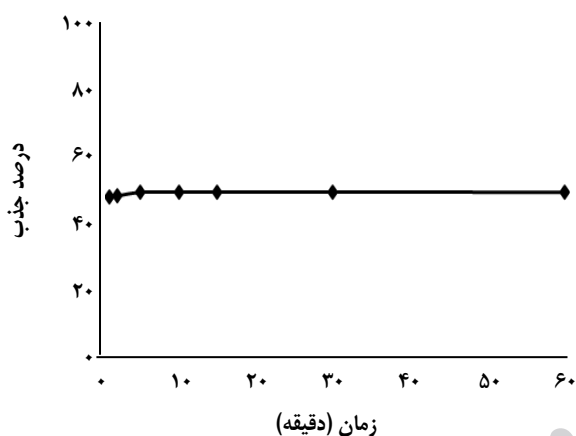
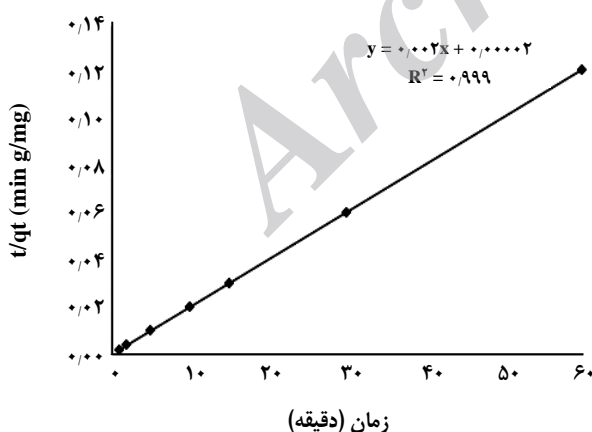
نتیجه‌ها و بحث

مشخصه یابی جاذب

آنالیز عنصری پوسته برنج شامل میزان عناصر هیدروژن، کربن، نیتروژن و گوگرد در جدول ۲ ارائه شده است. حضور بیش از



شکل ۲- طیف FT-IR پوسته برنج.

شکل ۳- اثر زمان تماس بر جذب نفت خام توسط پوسته برنج
برنج خام (۱۰-۸ pH، ۲۳ °C، ۱۰ g/L نفت خام، ۱۰ g/L جاذب، پوسته برنج
با اندازه واقعی ۱-۲ mm)شکل ۴- مدل سینتیک شبه مرتبه دوم جذب نفت خام توسط پوسته
برنج خام (۱۰-۸ pH، ۲۳ °C، ۱۰ g/L نفت خام، ۱۰ g/L جاذب،
پوسته برنج با اندازه واقعی ۱-۲ mm)

بهینه سازی عامل‌های مؤثر بر جذب نفت خام توسط پوسته برنج

اثر زمان تماس بر جذب نفت خام

نتیجه‌های به دست آمده از بررسی اثر زمان تماس بر میزان جذب (با نسبت ۱:۱ جذب شونده به جاذب) در شکل ۳ برای نفت خام نشان داد که جذب آن توسط پوسته برنج بسیار تند است و در همان ۵ دقیقه اول جذب اتفاق افتاد و زمان تماس بیش‌تر در افزایش میزان جذب تاثیر زیادی ندارد که این موضوع شاید به دلیل جذب اولیه ترکیب نفتی روی سطح جاذب و سپس نفوذ به حفره‌های داخلی است [۱۵].

سینتیک جذب

سینتیک جذب که بیانگر سرعت جذب توسط جاذب کننده و زمان رسیدن واکنش به تعادل است [۲۴]. همان‌گونه که در بررسی زمان تماس گفته شد فرایند جذب سریع است و از حدود ۵ دقیقه به بعد ثابت می‌شود و امکان برآزش سینتیک جذب نفت خام با مدل شبه مرتبه اول نبود. بنابراین داده‌ها با مدل سینتیک شبه مرتبه دوم برآزش داده شد که نتیجه‌های آن در شکل ۴ نشان داده شده است. معادله سینتیک شبه مرتبه دوم به طور گسترده‌ای برای جذب یون‌های فلزی، رنگ‌ها، آفت کش‌ها، مواد آلی و روغنی از سامانه‌های آبی مورد استفاده قرار گرفته است. اگر نمودار خطی باشد فرایند جذب جذب شیمیایی است و جذب به خاطر نیروی کووالانس از طریق اشتراک یا تبادل الکترون بین جاذب و جذب شونده اتفاق می‌افتد. مدل خطی معادله سینتیک شبه مرتبه دوم به صورت زیر است [۲۵]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{h} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

q_t مقدار ترکیب نفتی روی سطح جاذب در هر زمان mg/g

q_e مقدار نفت جذب شده در زمان تعادل mg/g

h $(k_2 q_e^2)$ سرعت جذب اولیه (mg / g min)

K_2 ضریب ثابت معادله شبه مرتبه ۲ (g / mg min)

ثابت‌های مدل‌های سینتیک جذب نفت خام در جدول ۳ ارائه شده است. همان‌گونه که نتیجه‌ها نشان می‌دهد مدل سینتیک شبه مرتبه دوم با ضریب همبستگی (R^2) ۰/۹۹۹ مدل مناسبی برای توصیف سینتیک جذب نفت خام توسط پوسته برنج است. این مدل بیانگر جذب شیمیایی ترکیب نفتی بر روی جاذب است [۱۵].

جدول ۳- ثابت‌های مدل سینتیک شبه مرتبه دوم برای جذب نفت خام توسط پوسته برنج خام.

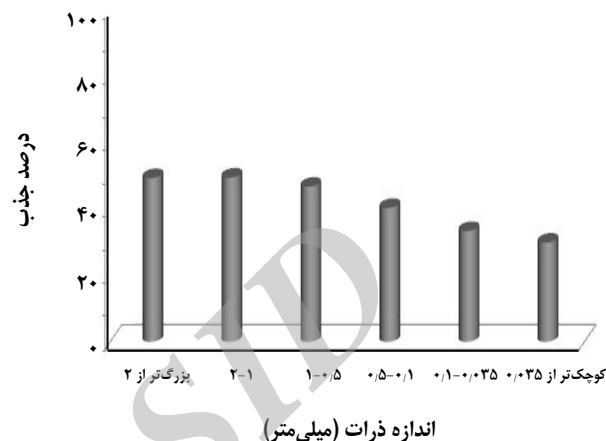
ثابت‌ها			جاذب
R^2	K (g/ mg min)	q_e (mg/g)	
۰/۹۹۹	۰/۰۱۲	۴۵۴/۵۵	پوسته برنج خام

استفاده از باقیمانده‌های جو در حذف نفت خام سنگین و نفت گاز همخوانی دارد [۲۷, ۲۸]. همچنین ممکن است خردکردن ذره‌ها باعث شکستن حفره‌ها و بسته شدن آن‌ها می‌شود و جذب روغن کاهش می‌یابد. لی و همکاران^(۳) (۱۹۹۹) نیز که از فیبرهای سلولزی کف برای حذف ترکیب‌های نفتی استفاده کردند، آسیاب کردن و کاهش اندازه ذره‌های جاذب (از ۳۰ تا ۸۰) را به دلیل تخریب حفره‌ها و بسته شدن آن‌ها موجب کاهش ظرفیت جذب نفت دانسته‌اند [۲]. با این وجود، پژوهشگرانی مانند وکوما و همکاران^(۴) (۲۰۱۰) در مطالعه خود بر روی جذب ترکیب‌های نفتی توسط پوسته بادام زمینی [۲۹] و همچنین ابراهیم و همکاران^(۵) (۲۰۱۰) در مطالعه خود بر جذب ترکیب‌های روغنی توسط باقیمانده‌های جو، کاهش اندازه ذره‌ها و افزایش سطح جاذب را دلیل بر جذب بیشتر ترکیب‌های روغنی و نفتی توسط جاذب‌های آلی طبیعی دانستند [۶]. تفاوت در چنین نتیجه‌گیری می‌تواند به دلیل متفاوت بودن نوع ویژگی‌های فیزیکی جاذب‌ها و ترکیب نفتی می‌باشد.

اثر غلظت اولیه نفت خام بر میزان جذب

اثر تغییر غلظت اولیه نفت خام بر میزان جذب توسط پوسته برنج با غلظت ۱۰ گرم در لیتر جاذب در بازه‌ی ۱ تا ۵۰ گرم در لیتر بررسی شد (شکل ۶). درصد جذب نفت خام توسط پوسته برنج خام در ابتدا با افزایش غلظت اولیه نفت از ۱ تا ۷ گرم در لیتر افزایش می‌یابد (۲۵-۴۵٪) و سپس ثابت می‌شود (حدود ۵۰٪).

با افزایش غلظت اولیه ترکیب نفتی، جذب افزایش و پس از رسیدن به یک غلظت مشخص تغییری در جذب دیده نشد و جذب ثابت ماند. ثابت ماندن روند جذب پس از رسیدن به بیشترین جذب به این دلیل است که برای هر جاذب ظرفیت مشخصی برای جذب وجود دارد [۳۰]. هر چند که با افزایش غلظت اولیه ترکیب‌های نفتی از یک سو دسترسی جاذب برای جذب آب کاهش می‌یابد [۲۸] از سوی دیگر مولکول‌های بیش‌تری از ترکیب نفتی



شکل ۵- اثر دانه بندی جاذب در جذب نفت خام (۵ min، ۱۰-۸ pH، ۳۳ °C، ۱۰g/L نفت خام، ۱۰g/L جاذب)

اثر دانه بندی جاذب بر جذب نفت خام

یکی از عامل‌های مهم دیگر اثر گذار بر جذب، دانه بندی جاذب است. نتیجه‌های اثر دانه بندی جاذب خام با اندازه‌های بزرگ‌تر از ۲ میلی‌متر تا کوچک‌تر از ۰/۰۳۵ میلی‌متر به دست آمده از آسیاب برقی معمولی و از آسیاب گلوله ای سیاره‌ای (با نسبت ۱:۱ نفت خام و جاذب) در شکل ۵ قابل دیدن است.

نتیجه‌ها نشان داد که با ریزتر شدن اندازه ذره‌های جاذب، درصد جذب نفت خام از حدود ۵۰٪ (برای ذره‌های ۰/۵ میلی‌متر به بالا) به حدود ۳۰٪ برای ذره‌های کوچک‌تر از ۰/۰۳۵ میلی‌متر کاهش یافت و نمونه پوسته برنج بدون آسیاب، بالاترین جذب را به خود اختصاص داد. این نتیجه‌ها را می‌توان این گونه تفسیر کرد که ترکیب‌های چربی دوست تمایل جذب به حفره‌های بزرگ‌تر (ماکرو) دارند. در حقیقت ذره‌های بزرگ‌تر ظرفیت پذیرش و نگه‌داشت بیش‌تری از ترکیب‌های نفتی را دارند [۲۶]. چنین نتیجه‌هایی با مطالعه‌های چوی و کلود^(۱) (۱۹۹۲) در استفاده از جاذب‌های طبیعی کف و استبرق برای جذب نفت خام و حسین و همکاران^(۲) (۲۰۰۹) بر روی

(1) Choi and Cloud

(2) Husseien et al.

(3) Lee et al.

(4) Nwokoma et al.

(5) Ibrahim et al.

(معادله (۵)). R_L نوع هم‌دما را نشان می‌دهد ($R_L=0$) جذب یک سوپه (برگشت ناپذیر)، $0 < R_L < 1$ جذب مطلوب، $R_L=0$ جذب خطی، $R_L > 1$ جذب نامناسب است. غلظت اولیه جذب شونده را در محلول نشان می‌دهد [۳۲].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

هم‌دمای فروندلیچ برای بررسی ویژگی‌های جذب چند لایه در سطح‌های ناهمگن است. این مدل بازه‌ی غلظتی کمتر را نسبت به لانگمویر نشان می‌دهد [۳۳]. معادله خطی هم‌دمای فروندلیچ در معادله (۶) نمایش داده شده است.

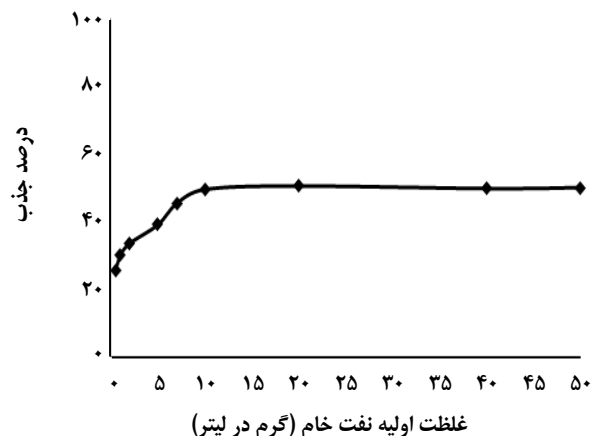
$$\text{Ln} q_e = \text{Ln} k_f = \frac{1}{n} \text{Ln} C_e \quad (6)$$

q_e مقدار جذب شونده در واحد وزن جاذب (mg/g)، C_e غلظت تعادلی جذب شونده در محلول (mg/l) و K_f و n ثابت‌های تجربی معادله فروندلیچ هستند که K_f ظرفیت نسبی جذب و n شدت جذب را نشان می‌دهد. در هم‌دمای فروندلیچ زمانی که K_f افزایش می‌یابد ظرفیت جذب جاذب برای جذب ماده جذب شونده مورد نظر افزایش می‌یابد [۳۴]. همچنین n نشان دهنده دلخواه بودن جذب است. به طور کلی اگر n در بازه‌های ۱-۲، ۲-۱۰، ۱۰-۱ باشد به ترتیب نشان دهنده جذب خوب، متوسط و جذب ضعیف است [۱۵]. برخی منابع هم بازه‌ی ۱-۱۰ را برای مقدار n نشان دهنده جذب خوب می‌دانند [۳۴]. نتیجه‌های برآزش داده‌های آزمایشگاهی نفت خام با هم‌دمای لانگمویر (شکل ۷) و فروندلیچ (شکل ۸) در زیر آورده شده است و ثابت‌های هم‌دمای جذبی دو مدل در جدول ۴ ارائه شده است.

بنابراین نتیجه‌ها نشان داد که مدل فروندلیچ مدل مناسبی برای بررسی هم‌دما جذب نفت خام توسط پوسته برنج از محیط‌های آبی است و فرایند جذب نفت خام بر روی پوسته برنج چند لایه است.

اثر مقدار جاذب بر جذب نفت خام

نتیجه‌های اثر تغییر میزان جاذب بر درصد جذب نفت خام توسط پوسته برنج در شکل ۹ نشان داده شده است. غلظت‌های اولیه بهینه نفت خام که در آن بیش‌ترین جذب به دست آمد ۱۰ گرم در لیتر بود که متناسب با این غلظت مقدار جاذب تغییر داده شد تا بیش‌ترین جذب با افزودن مقدار جاذب به دست آید. نتیجه‌ها نشان داد که با افزایش مقدار جاذب خام از ۱ تا ۱۰ گرم در لیتر



شکل ۶- اثر غلظت اولیه نفت خام بر میزان جذب آن به وسیله جاذب (۱۰۰-۸۰-۶۰-۴۰-۲۰-۰ درصد جذب، 5 min ، 23°C ، $\text{pH} = 8-10$)، پوسته برنج با اندازه واقعی ۱-۲ mm).

در اختیار جاذب قرار می‌گیرد و مکان‌های جذب به سرعت توسط جذب شونده اشغال می‌شود [۳۱] اما به محض سیر شدن جاذب افزودن غلظت بیش‌تر ترکیب نفتی تأثیری بر جذب ندارد. همچنین به دلیل ثابت بودن مقدار جاذب با وجود افزایش غلظت اولیه ترکیب‌های نفتی درصد جذب ثابت می‌ماند [۵].

هم‌دما جذب

هم‌دما جذب توزیع گونه‌های جذب شونده را بین جاذب و محلول نشان می‌دهد [۳۲]. مدل‌های هم‌دمایی که در این مطالعه مورد بررسی قرار گرفت مدل خطی لانگمویر و فروندلیچ بود. مدل لانگمویر بر پایه جذب تک لایه ای روی یک ساختار همگن بدون هیچ واکنشی بین مولکول‌های جذب شونده است. شکل خطی آن به صورت معادله (۴) است [۲۹]:

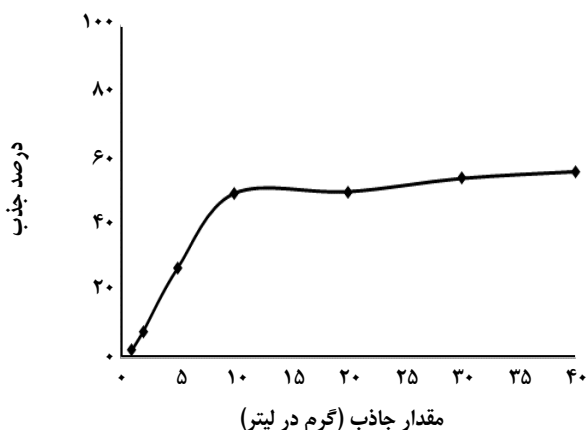
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (4)$$

q_{\max} بیش‌ترین مقدار جذب شونده بر روی جاذب (mg/g)، q_e مقدار ماده جذب شونده در واحد وزن جاذب (mg/g)، C_e غلظت تعادلی روغن در محلول فاز مایع بعد از جذب (mg/L)، K_L ثابت جذب لانگمویر که مربوط به میل ترکیبی سایت‌های جذبی و انرژی جذب (L/mg) است و هرچه K_L بزرگ‌تر باشد این تمایل بیش‌تر است. دلخواه بودن هم‌دمای لانگمویر به کمک یک ثابت بدون واحد به نام فاکتور جداسازی^(۱) یا پارامتر تعادلی (R_L) نشان داده می‌شود

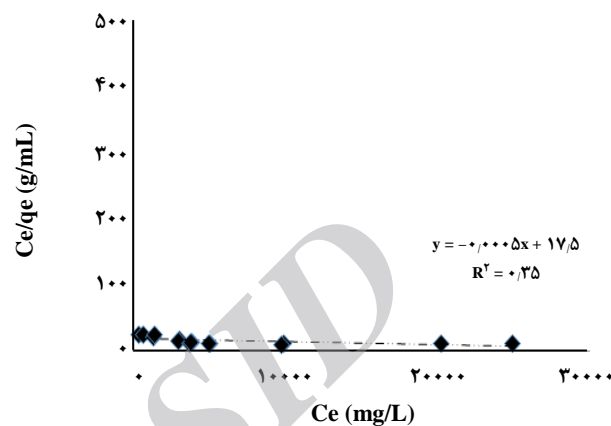
(1) Separation factor

جدول ۴- ثابت های مدل همدمای لانگمویر و فروندلیچ.

لانگمویر				فروندلیچ			جاذب
R^2	R_L	$K_L(\text{L/mg})$	$q_{\max}(\text{mg/g})$	R^2	n	$K_f(\text{mg/g})(\text{mg/L})^n$	
۰٫۳۵	-	-	< q	۰٫۹۹۱	۰٫۷۶۵	$۵٫۷۵ \times ۱۰^{-۳}$	پوسته برنج



شکل ۹- اثر تغییر میزان جاذب بر درصد جذب نفت خام توسط جاذب (۱۰ g/L، غلظت نفت خام ۵ min، ۲۳ ° C، pH= ۸-۱۰)، پوسته برنج با اندازه واقعی (۲-۱ mm).

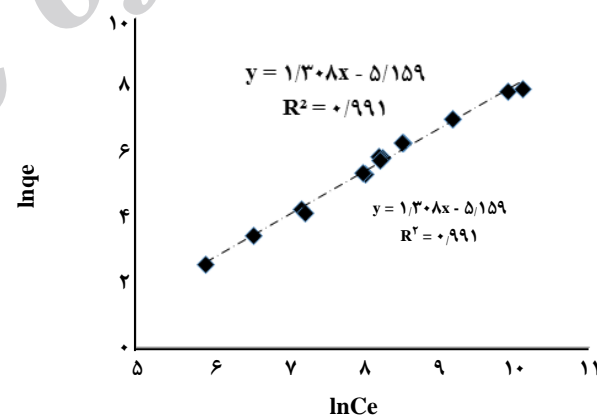


شکل ۷- همدمای جذبی لانگمویر برای جذب نفت خام توسط پوسته برنج (۱۰-۱ pH، ۲۳ ° C، ۵ min، ۱۰ g/L جاذب، پوسته برنج با اندازه واقعی (۲-۱ mm)).

در ابتدا با افزایش میزان جاذب مکان‌های جذب بیشتر در غلظت‌های همانند در اختیار جذب شونده قرار می‌گیرد و درصد جذب را افزایش می‌دهد [۳۵، ۶] اما وقتی ظرفیت جاذب قادر به انباشت فقط میزان خاصی از آلاینده مورد نظر باشد و اشباع شود افزودن بیش‌تر مقدار جاذب تأثیری بر افزایش درصد جذب ندارد. این نتیجه‌ها با مطالعه‌های وکوما و همکاران (۲۰۱۰) و حسین و همکاران (۲۰۰۹) مطابقت دارد [۲۹، ۲۸].

نتیجه‌گیری

نظر به ویژگی‌های پوسته برنج مانند وزن سبک، هزینه کم، دسترس بودن، حضور بیش از ۸۰٪ ترکیب‌های آلی در ساختار آن، قابلیت تجزیه زیستی و غیره می‌توان از آن به عنوان جاذب در حذف ترکیب‌های نفتی استفاده کرد. سینتیک جذب نفت خام توسط پوسته برنج بسیار تند بود و جذب در ۵ دقیقه اول اتفاق افتاد. با کاهش اندازه ذره، درصد جذب نفت خام به دلیل تخریب ساختار پوسته برنج و بسته شدن حفره‌ها به واسطه ذره‌های کوچک به دست آمده از خرد شدن کاهش یافت. نتیجه‌های بررسی اثر تغییر غلظت اولیه ترکیب نفتی نشان داد که در ابتدا با افزایش



شکل ۸- همدمای جذبی فروندلیچ برای جذب نفت خام توسط پوسته برنج (۱۰-۱ pH، ۲۳ ° C، ۵ min، ۱۰ g/L جاذب، پوسته برنج با اندازه واقعی (۲-۱ mm)).

(با ۱۰ گرم در لیتر نفت خام) درصد اشباع جاذب افزایش می‌یابد و سپس افزودن مقدارهای بیشتر جاذب تأثیری در افزایش جذب ندارد. در حقیقت بعد از سیر شدن جاذب در غلظت ۱۰ گرم بر لیتر (حدود ۵۵٪ جذب نفت خام) تعادلی بین جاذب و جذب شونده در محلول رخ می‌دهد و بعد از آن جذبی صورت نمی‌گیرد.

غلظت اولیه نفت خام، درصد جذب افزایش و سپس ثابت ماند. افزایش میزان جاذب در ابتدا باعث افزایش درصد جذب شد اما با اشباع شدن جاذب و برقراری تعادل بین جاذب و شونده، درصد جذب تغییر محسوسی نکرد و ثابت ماند. همچنین داده های آزمایشگاهی با مدل همدمایی فروندلیچ به خوبی برازش داده شد. نتیجه‌ها نشان داد که پوسته برنج خام در حالت بهینه قادر به حذف حدود ۵۵٪ نفت خام از محیط آبی می باشد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲، ۲۲؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴، ۹، ۲

مراجع

- [1] Prince R.C., Lessard R.R., [Crude Oil Releases to the Environment: Natural Fate and Remediation Options](#). *Encyclopedia of Energy*. **1**: 727-736. (2004).
- [2] Lee B.G., Han, J.S., Rowell R.M., Miyashita E.S., Lin Y., Roa A., "Oil Sorption by Lignocellulosic Fibers. Kenaf Properties, Processing and Products", Mississippi State, MS Thesis, Mississippi State University, Ag & Bio Engineering, 423-433: ill., (1999).
- [۳] کلارک، آر. بی.؛ آلودگی دریا، مترجم: جعفر زاده حقیقی، نعمت الله؛ فرهنگ. محمد؛ انتشارات آوای قلم، ص. ۳۹۸ (۱۳۸۵).
- [4] Bayat A., Aghamiri S.F., Moheb A., [Oil Sorption by Synthesized Exfoliated Graphite \(EG\)](#). *Iran. J. Chem. Eng.*, **5**(1): 51-64. (2008).
- [5] Lim T.T., Huang X., [Evaluation of Kapok \(*Ceiba pentandra* \(L.\) Gaertn.\) as a Natural Hollow Hydrophobic-Oleophilic Fibrous Sorbent for Oil Spill Cleanup](#), *Chemosphere.*, **66**(5): 955-963. (2007)
- [6] Ibrahim S., Wang S., Ang, H.M., [Removal of Emulsified Oil from Oily Wastewater Using Agricultural Waste Barley Straw](#), *Biochem. Eng. J.*, **49**(1): 78-83. (2010).
- [7] Teas C., Kalligeros S., Zankos F., Stournas S., Lois E., Anastopoulos G., [Investigation of the Effectiveness of Absorbent Materials in Oil spills Clean up](#), *Desalination.*, **140**(3): 259-264. (2001).
- [8] Adebajo M. O., Frost R. L., Klopogge J. T., Carmody O., Kokot S., [Porous Materials for Oil Spill Cleanup: A Review of Synthesis and Absorbing Properties](#), *J. Porous Mater.*, **10**(3): 159-170 (2003).
- [9] Annuciado T., Sydenstricker T., Amico S., [Experimental Investigation of Various Vegetable Fibers as Sorbent Materials for Oil Spills](#), *Mar. Pollut. Bull.*, **50**(11): 1340-1346 (2005).
- [10] Foo K., Hameed B., [Utilization of Rice Husk Ash as Novel Adsorbent: A Judicious Recycling of the Colloidal Agricultural Waste](#), *Adv. Colloid Interface Sci.*, **152**(1-2): 39-47. (2009)
- [11] Noor Syuhadah S. Rohasliney H., [Rice Husk as Biosorbent: A Review](#). *Health Environ. J.*, **3**(1): 89-95. (2012).
- [12] Vlaev L., Petkov P., Dimitrov A. Genieva S., [Cleanup of Water Polluted with Crude Oil or Diesel Fuel Using Rice Husks Ash](#), *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **42**(6): 957-964. (2011).

- [13] Kudaybergenov K.K., Ongarbayev E.K., Mansurov Z.A., [Thermally Treated Rice Husks for Petroleum Adsorption](#), *Int. J. of Biol. Chem.*, **1**: 3-12 (2012).
- [14] Bazargan A., Tan J., Hui C.W., McKay G., [Utilization of Rice Husks for the Production of Oil Sorbent Materials](#), *Cellulose.*, **21**(3): 1679-1688. (2014).
- [15] Thompson N. E., Emmanuel G. C., Adagadzu K.J., Yusuf N.B., [Sorption Studies of Crude Oil on Acetylated Rice Husks](#), *Arch. Appl. Sci. Res.*, **2**(5): 142-151. (2010).
- [16] Ali N., El-Harbawi M., Jabal A.A. Yin C-Y., [Characteristics and Oil Sorption Effectiveness of Kapok Fibre, Sugarcane Bagasse and Rice Husks: Oil Removal Suitability Matrix](#), *Environ.technol.*, **33**(4): 481-486. (2012).
- [17] Khan E., Virojnagud W., Ratpukdi T., [Use of Biomass Sorbents for Oil Removal from Gas Station Runoff](#), *Chemosphere.*, **57**(7): 681-689. (2004).
- [18] Sun X.F., Sun R.C., Sun J.X., [Acetylation of Rice Straw with or Without Catalysts and Its Characterization as a Natural Sorbent in Oil Spill Cleanup](#), *J. Agric. Food Chem.*, **50**(22): 6428-6433. (2002).
- [19] Elliott C., Snyder G.H., [Autoclave-Induced Digestion for the Colorimetric Determination of Silicon in Rice Straw](#), *J. Agric. Food Chem.*, **39**(6): 1118-1119. (1991).
- [20] Kalapathy U., Proctor A., Shultz J., [A Simple Method for Production of Pure Silica from Rice Hull Ash](#), *Bioresource Technol.*, **73**(3): 257-262. (2000).
- [21] Genieva S., Turmanova S.C., Dimitrova A., Vlaev L., [Characterization of Rice Husks and the Products of Its Thermal Degradation in Air or Nitrogen Atmosphere](#), *J. Therm. Anal. Calorim.*, **93**(2):387-396. (2008).
- [22] Ahmaruzzaman M., Gupta V.K., [Rice Husk and Its Ash as Low-Cost Adsorbents in Water and Wastewater Treatment](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**: 13589-13613. (2011).
- [23] Markovska I., Lyubchev L., [A Study on the Thermal Destruction of Rice Husk in Air and Nitrogen Atmosphere](#), *J. Therm. Anal. Calorim.*, **89**(3): 809-814. (2007).
- [24] Gupta S.S., Bhattacharyya K.G., [Kinetics of Adsorption of Metal Ions on Inorganic Materials: A Review](#), *Adv. Colloid Interface Sci.*, **162**(1): 39-58. (2011).
- [25] Ho Y.-S., [Review of Second-Order Models for Adsorption Systems](#), *J. Hazard. Mater.*, **136**(3): 681-689. (2006).
- [26] Kim M., Yoon S.H., Choi E., Gil, B., [Comparison of the Adsorbent Performance between Rice Hull Ash and Rice Hull Silica Gel According to Their Structural Differences](#), *LWT Food Sci. Technol.*, **41**(4): 701-706. (2008).
- [27] Choi H.M., Cloud R.M., [Natural Sorbents in Oil Spill Cleanup](#), *Environ. Sci. Technol.*, **26**(4): 772-776. (1992).
- [28] Hussein M., Amer A., El-Maghraby A. Taha N., [Availability of Barley Straw Application on Oil Spill Clean up](#), *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **6**(1): 123-130. (2009).

- [29] Nwokoma D.B. Anene U., [Adsorption of Crude Oil Using Meshed Groundnut Husk](#), *Chem. Prod. Process Model.*, **5**(1): 9 (2010).
- [30] Haussard M., Gaballah I., Kanari N., De Donato P., Barres O., Villieras F., [Separation of Hydrocarbons and Lipid from Water Using Treated Bark](#), *Water Res.*, **37**(2): 362-374. (2003).
- [31] Liew K., Yee A., Nordin M., [Adsorption of Carotene from Palm Oil by Acid-Treated Rice Hull Ash](#), *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **70**(5): 539-541 (1993).
- [32] Foo K., Hameed B., [Insights into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems](#), *Chem. Eng. J.*, **156**(1): 2-10. (2010).
- [33] Farook A., Ravendran S., [Saturated Fatty Acid Adsorption by Acidified Rice Hull Ash](#), *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **77**(4): 437-440 (2000)
- [34] Davila-Jimenez M., Elizalde-Gonzalez M., Peláez-Cid A., [Adsorption Interaction between Natural Adsorbents and Textile Dyes in Aqueous Solution](#), *Colloids Surf., A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **254**(1-3): 107-114 (2005)
- [35] Chowdhury A.K., Sarkar A.D., Bandyopadhyay A., [Rice Husk Ash as a Low Cost Adsorbent for the Removal of Methylene Blue and Congo Red in Aqueous Phases](#), *Clean-Soil, Air, Water*, **37**(7): 581-591. (2009).