

Dor: [20.1001.1.20089597.1400.12.23.13.3](https://doi.org/10.1001.1.20089597.1400.12.23.13.3)

## بررسی کارایی جاذب آلی پوست برنج، در جذب آلودگی‌های نفتی از آب

محمدهادی ابوالحسنی<sup>۱\*</sup>، نیلوفر پیرستانی<sup>۲</sup>، فهیمه طهماسبی<sup>۳</sup>

۱ استادیار، گروه محیط‌زیست، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اصفهان (خوراسگان)، اصفهان، ایران  
۲ دانشجوی دکتری، گروه محیط‌زیست، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اصفهان (خوراسگان)، اصفهان، ایران  
۳ کارشناسی، گروه محیط‌زیست، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اصفهان (خوراسگان)، اصفهان، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۹/۲۰؛ تاریخ تصویب: ۱۴۰۰/۰۴/۰۷)

### چکیده

آلودگی آب با ترکیبات نفتی یکی از مهمترین معضلات محیط‌زیستی در کشورهای نفت‌خیز محسوب می‌شود. زیرا، می‌تواند تأثیرات نامطلوبی بر سلامت انسان و محیط‌زیست بر جای بگذارد. استفاده از روش‌های بهینه و کارآمد برای تصفیه پساب‌های حاوی مواد نفتی کاملاً ضروری می‌باشد. روش‌های مختلفی برای پاکسازی آلودگی‌های نفتی و مشتقات آن وجود دارد. در این پژوهش، از جاذب پوست برنج به عنوان جاذب آلی برای حذف آلودگی نفتی از پساب استفاده شد. در ابتدا با استفاده از آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز<sup>(۱)</sup> ترکیب شیمیایی پوست برنج تعیین، سپس آزمایشات جذب به صورت ناپیوسته با استفاده از محلول‌های آزمایشگاهی حاوی نفت انجام گرفت و شرایط بهینه جذب با تغییر فاکتورهای موثر بر جذب که شامل pH، غلظت اولیه آلوده‌کننده، زمان تماس و مقدار جاذب بر میزان جذب در سطوح مختلف بود، مورد بررسی قرار گرفت و میزان جذب نفت به روش وزنی تعیین شد. در نهایت استفاده از جاذب برای پساب آزمایشگاهی مورد مطالعه قرار گرفت. بیشترین کارایی جاذب، برای جذب نفت با استفاده از جاذب پوست برنج در زمان ۱۵ دقیقه مشاهده شد که اختلاف معنی‌داری با دیگر زمان‌های تماس داشت (میزان ۷۹/۷۷ درصد جذب؛  $P < 0/05$ ) و کمترین مقدار آن با اختلاف معنی‌داری در ۳ دقیقه دیده شد (میزان ۶۵/۹۳ درصد جذب). بیشترین میزان جذب پوست برنج در  $pH=5$  و  $pH=3$  مشاهده شد که این دو pH با یکدیگر اختلاف معنی‌داری نداشتند اما با دیگر pHها اختلاف معنی‌داری داشت (میزان ۷۶/۵۷ و ۷۵/۳۴ درصد جذب -  $P < 0/05$ ) و کمترین درصد جذب در  $pH=9$  دیده شد که اختلاف معنی‌داری با سایر pHها نداشت (میزان ۵۸/۹۳ درصد جذب -  $P < 0/05$ ). تأثیر مقادیر جاذب پوست برنج در ۱/۵ گرم در لیتر با اختلاف معنی‌داری بیشتر از دیگر مقادیر جاذبها بود (میزان ۸۴/۱۱ درصد جذب؛  $P < 0/05$ ) و کمترین درصد جذب با اختلاف معنی‌داری نسبت به سایر مقادیر در ۰/۲۵ گرم در لیتر مشاهده شد (میزان ۶۲/۵۸ درصد -  $P < 0/05$ ). برازش هم‌دماهای جذب سطحی نشان داد که جذب نفت توسط پوست برنج با مدل فروندویچ مطابقت داشت ( $R^2=0/98$ ). از این رو می‌توان نتیجه گرفت که جاذب پوست برنج کارایی بالایی در جذب نفت از پساب دارد و می‌تواند در تصفیه فاضلاب‌های صنعتی مورد استفاده قرار گیرد.

کلیدواژه‌ها: آلودگی نفتی، پساب ساختگی، پوست برنج، فاکتورهای موثر بر جذب

## سرآغاز

(Bande et al., 2008). متداول‌ترین این روش‌ها عبارتند از روش‌های بیولوژیکی، شیمیایی مانند انعقاد، اکسیداسیون شیمیایی و فرایندهای غشایی است. اما در فاضلاب نفت ترکیبات سخت و مقاومی وجود دارد، که توسط فرآیندهای بیولوژیکی به طور موثر حذف نمی‌شوند (Chavan & Mukherji, 2008). مقدار مواد شیمیایی مورد نیاز فرآیندهای شیمیایی نیز بسیار زیاد بوده و این فرایندها با تولید لجن همراه است (Kuyukina et al., 2009). استفاده از سیستم‌های غشایی نیز برای فاضلاب‌هایی با حجم بالا نامناسب است (Kuyukina et al., 2009). بنابراین، اگر جاذب مورد استفاده ارزان و به سهولت در دسترس باشد، فرآیند جذب سطحی، روشی مناسب برای تصفیه یسررفته فاضلاب‌های نفتی می‌باشد (El-Naas et al., 2010). برای تولید جاذب‌های ارزان قیمت با استفاده از مواد ارزان و در دسترس تلاش‌های زیادی صورت گرفته است (Purnomo et al., 2012; Isil Gurten et al., 2012). مواد جاذب آلاینده‌های نفتی به سه دسته کلی جاذب‌های آلی طبیعی (گیاهی)، جاذب‌های معدنی و جاذب‌های آلی سنتزی تقسیم می‌شوند (Adebajo et al., 2003). از جاذب‌های آلی گیاهی، می‌توان باگاس نیشکر، کاه، چوب ذرت، پوسته بادام زمینی، فیبر چوب و تورب ساخته شده از خزهی پوسیده را نام برد (Annunciado et al., 2005). به هر حال استفاده از این مواد دورریز کشاورزی به عنوان جاذب برای پاکسازی محیط‌زیست افزون بر این که به کاهش آلودگی‌های محیطی کمک می‌کند می‌تواند منجر به کاهش آلودگی‌های ناشی از سوزاندن و دفع آن‌ها نیز شود (Foo & Hameed, 2009). پوست برنج یک فرآورده جانبی به دست آمده از کارخانه‌های تولید برنج است که به دلیل ارزش اقتصادی کم، متاسفانه مقدارهای زیادی از آن در اطراف جاده‌ها سوزانده می‌شود و یا در زمین‌های کشاورزی انبار می‌شود که سبب آلودگی محیط‌زیست می‌شود (Foo & Hameed, 2009; Razavi et al., 2012; Noor & Syuhadah, 2012). در مطالعه‌ای که توسط (Balarak et al, 2016) بر روی بررسی جذب فنل از محیط‌های آبی توسط گیاه سورگوم و کلزا انجام شد. نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس و دوز جاذب میزان جذب برای هر دو جاذب افزایش می‌یابد، ولی بعد از ۷۵ دقیقه برای گیاه سورگوم و ۹۰ دقیقه برای کلزا، میزان جذب تقریباً ثابت می‌ماند. همچنین میزان جذب برای دوزهای بالاتر از ۵ گرم در لیتر تغییر نمی‌کند. حداکثر جذب فنل در pH برابر با ۳ و غلظت اولیه فنل

اکتشاف و استخراج و بهره‌برداری از منابع از منابع نفتی در کشورهای نفت‌خیز مانند ایران با وجود فواید بسیار، موجب بروز مشکلات محیط‌زیستی متعددی شده است. یکی از مهم‌ترین این معضلات آلودگی منابع آب با ترکیبات نفتی می‌باشد (Chen et al., 2016; Fox et al., 2016). بر اساس مطالعات صورت گرفته سالانه بیش از ۲ میلیون تن فاضلاب نفتی در پالایشگاه نفت کشورهای خاورمیانه و اتحادیه اروپا تولید می‌شود، که تخلیه آن به محیط‌زیست سبب بروز معضل اکولوژیکی در سراسر جهان شده است. بنابراین، باید این نوع فاضلاب به گونه‌ای تصفیه شود که بتواند مورد استفاده مجدد واقع شود، تا علاوه بر صرفه‌جویی در استفاده از منابع آب از آلودگی محیط‌زیست نیز جلوگیری شود (Salahi et al., 2013).

ترکیبات نفتی یکی از منابع آلوده‌کننده آب‌ها به شمار می‌روند که نشت و ریزش عمدی یا تصادفی آن‌ها به منابع آبی می‌تواند خسارات جبران‌ناپذیری به دنبال داشته باشد. مصرف آب‌های آلوده به مشتقات نفتی، تهدیدی جدی برای سلامت محیط‌زیست، انسان‌ها و سایر موجودات زنده به حساب می‌آید. قرارگیری در معرض این آلاینده‌ها می‌تواند منجر به مرگ موجودات زنده آبی شود و آثار مضر از جمله کاهش تولید مثل، رشد نامناسب، مشکل در مکانیسم تغذیه و کاهش قدرت دفاعی در مقابل بیماری‌ها را موجب شود (Bícego et al., 2006; Lee & Jung, 2015; Fox et al., 2016). با توجه به این که ریزش و نشت نفت به آب در اکثر مواقع اجتناب‌ناپذیر است و همچنین نظر به عوارض نامطلوب آب آلوده به مشتقات نفتی بر روی انسان و محیط‌زیست، تاکنون روش‌های متعددی به منظور تصفیه‌ی آب‌ها و جداسازی این دو ماده‌ی مهم از یکدیگر پیشنهاد شده است. جداسازی ثقی، انواع فیلترها، اسمز معکوس، فرایندهای بیولوژیکی، ممبرانی، جذب با انواع جاذب‌های سنتزی، آلی و معدنی، انعقاد شیمیایی و غیره از جمله راه‌حل‌هایی هستند که تاکنون برای تصفیه آب مورد استفاده قرار گرفته‌اند (Bande et al., 2008; Tir & Moulai-Mostefa, 2008). اکثر فرایندهای رایج به دلیل کارایی محدود و اثر بخشی کم، ایجاد لجن زیاد، نیاز به افزودن مواد شیمیایی، پرهزینه بودن، نیاز به پیش تصفیه و راهبری مشکل به عنوان یک روش تصفیه‌ی کارآمد برای جداسازی آب از نفت معرفی نمی‌گردند (Balla et al., 2010).

سپس نمونه‌های جاذب با استفاده از دستگاه مولینکس خرد شد و با الک کوچکتر از ۲ میلی‌متر دانه‌بندی شد (Ahmad et al., 2005).

### شناسایی ویژگی جاذب

برای بررسی طیف جذبی و تعیین انواع گروه‌های عاملی پوسته برنج، دستگاه پرتو سنجی فروسرخ با تبدیل فوریه مدل Bruker Equinox 5 گرفته شد. در حقیقت پرتوی FT-IR جاذب، اطلاعاتی در مورد ساختار شیمیایی و گروه‌های عاملی سطحی جاذب (قطبی یا غیرقطبی) ارائه داد (Genieva et al., 2008).

### آزمایش جذب آب و نفت بطور جداگانه

مقدار ۲۰۰ میلی‌لیتر از نمونه (آب مقطر یا نفت) را داخل یک بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد و مقدار توزین شده‌ای از جاذب (۰/۵ گرم از جاذب) به آن افزوده شد و پس از زمان ۵ دقیقه جاذب از نمونه جدا و سپس وزن شد. اختلاف وزن جاذب قبل و بعد از جذب برابر با میزان جذب نمونه شد.

### آزمایش جذب نفت از روی آب

در این مطالعه تجربی از پساب ساختگی استفاده شد. برای تهیه پساب ساختگی، ۱۰۰ میلی‌لیتر نفت به حجم یک لیتر (با آب مقطر) رسیده شد. سپس به منظور مخلوط شدن آب و نفت، به مدت ۳۰ دقیقه توسط دستگاه شیکر تکان داده شد.

### تأثیر پارامترهای مختلف بر فرایند جذب

برای دستیابی به بیشترین میزان جذب، تأثیر عامل‌های گوناگون موثر بر جذب بررسی شد و میزان جذب محاسبه شد. بدین منظور ترکیب نفتی و جاذب به نسبت ۱ به ۱ در یک ارلن ۱۰۰ میلی‌لیتری ریخته شد و بقیه آن آب شهری افزوده شد سپس با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه بر هم‌زده شد و از صافی عبور داده شد و در آن 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 (۱) به دست آمد (Anbia & Moradi, 2009).

۱۰ میلی‌گرم در لیتر به‌دست آمد که به‌ترتیب برای بیومس سورگوم و کلزا برابر با ۹۹/۱ و ۹۲/۴ درصد می‌باشد. نتایج مطالعه جذب برای هر دو جاذب بیشترین همبستگی را با مدل لانگمیر و سینتیک درجه دو نشان داد. به‌طور کلی از گیاهان سورگوم و کلزا می‌توان به‌عنوان جاذب‌هایی موثر در تصفیه محلول‌های آبی حاوی فنل استفاده نمود. در مطالعه‌ای که توسط (Salehi et al., 2013) بر روی حذف زایلن از آب به‌وسیله نانوآکسید روی به‌عنوان جاذب نفت انجام شد. نتایج نشان داد که بیشترین میزان جذب نانو جاذب سنتز شده در pH برابر با ۶ و پس از گذشت ۲۵ دقیقه از زمان تماس می‌باشد. همچنین نتایج نشان داد که با افزایش غلظت نانو جاذب درصد حذف نیز افزایش می‌یابد. در نهایت با توجه به بررسی‌های انجام شده کارایی بالای استفاده از نانوآکسید روی اصلاح شده در حذف زایلن از محیط‌های آبی تایید گردید و امکان استفاده از آن در حذف آلاینده‌های نفتی از آب مطرح شد.

از این رو، هدف از انجام این مطالعه بررسی تأثیر فاکتورهای مختلف مانند زمان تماس، pH اولیه، غلظت آلاینده نفتی در پساب و مقدار جاذب بر روی میزان جذب توسط جاذب پوست برنج بود. همچنین به منظور آنالیز معادله هم‌دمای جذب از مدل‌های جذب لانگمیر و فروندلیچ استفاده شد.

### مواد و روش

در این پژوهش تأثیر فاکتورهای مختلف زمان تماس، pH اولیه، غلظت آلاینده نفتی در پساب و مقدار جاذب، بر روی میزان جذب توسط جاذب پوست برنج مطالعه شد. همچنین به منظور آنالیز معادله جذب از مدل‌های جذب لانگمیر و فروندلیچ استفاده شد. با در نظر گرفتن ۴ تیمار: جذب وابسته به pH، جذب وابسته به غلظت اولیه پساب، جذب وابسته به زمان تماس و جذب وابسته به مقدار جاذب، پژوهش طی مراحل زیر انجام شد.

### آماده‌سازی جاذب‌ها

نمونه جاذب پوست برنج به‌عنوان جاذب آلی از شالیکارهای برنج واقع در شمال کشور تهیه شد. نمونه‌های جاذب بعد از تهیه با آب مقطر چندین بار به منظور حذف گرد و غبار به خوبی شسته شد و در دستگاه آون در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۴ ساعت خشک شد (Rahmani et al., 2010; Proctor et al., 1995).

$$(۱) \quad \text{جذب درصد} = \frac{100 \times \text{وزن جاذب اولیه (گرم)} - \text{وزن کل نمونه خشک شده جاذب و نفت (گرم)}}{\text{میزان اولیه نفت (گرم)}}$$

$$\text{معادله (۳)} \quad \log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} (\log C_e)$$

با رسم نمودار  $\log q_e$  (بر روی محور Y) نسبت به مقادیر  $\log C_e$  (بر روی محور X) خط راستی حاصل می‌شود که دارای شیب  $1/n$  و عرض از مبدا  $\log K_f$  است. مدل لانگمویر برای جذب فیزیکی و تک لایه‌ای کاربرد دارد (Roop & Goyal, 2005).

$$\text{معادله (۴)} \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \left( \frac{1}{K_L q_{\max}} \right) (C_e)$$

$C_e$  = غلظت تعادلی (میلی‌گرم بر لیتر)  
 $q_e$  = مقدار ماده جذب شده (میلی‌گرم بر گرم)  
 $q_{\max}$  = بیشترین مقدار ظرفیت جذب که مطابق با پوشش تک لایه کامل سطح جاذب است (میلی‌گرم بر گرم).  
 $K_L$  = ثابت لانگمویر یا ثابت تعادلی (لیتر بر میلی‌گرم) است که به انرژی جذب سطحی مربوط است.  
 با رسم نمودار  $C_e/q_e$  (بر روی محور Y) نسبت به غلظت در نقطه تعادل یعنی  $C_e$  (بر روی محور X)، خط راستی حاصل می‌شود که دارای شیب  $1/n$  و عرض از مبدا  $1/q_{\max} K_L$  است.

### روش تجزیه و تحلیل اطلاعات

داده‌های به دست آمده توسط نرم‌افزارهای اکسل، نسخه SAS ۹/۴ مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. برای رسم نمودارهای تاثیر pH، دما، مقدار جاذب، غلظت و زمان تماس بر جذب نفت از پساب ساختگی از نرم‌افزار اکسل و جهت پردازش داده‌های حاصل از نرم‌افزار SAS استفاده شد. همچنین مقایسه میانگین بین پارامترها توسط آزمون دانکن در سطح ۰/۰۵ درصد انجام گرفت.

### نتایج

نتایج طیف سنجی FT-IR جاذب پوست برنج در شکل (۱) نشان داده شد. طبق شکل به دست آمده، باندهای  $3423 \text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده گروه OH- بوده که نشان‌دهنده ترکیبات فنول و الکل است و محدوده  $2922-2853 \text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده C-H که توزیع  $\text{CH}_2$  و  $\text{CH}_3$  کششی را نشان می‌دهد، محدوده باندهای  $1627-1427 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به نوسان کششی C=C آلکان‌ها و ترکیبات آروماتیک بوده، که احتمالاً بیشتر نشان‌دهنده ترکیبات آلکان است و محدوده پیک  $1090 \text{ cm}^{-1}$  به دلیل پیوندهای C-O بوده که

از جمله فاکتورهایی که اثر آن‌ها بر روی جذب ترکیب نفتی بررسی شد pH، مقدار جاذب، زمان تماس و مقدار غلظت آلاینده بود که اثر آن‌ها مقادیر متغیرهای مختلف برای pH (۳، ۵، ۷ و ۹)، برای مقدار جاذب پوست برنج (۱، ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۵، ۷۵، ۱۰۰ و ۱۵۰ دقیقه) و برای مقدار آلاینده نفت (حجم‌های ۱۵۰، ۲۵۰، ۳۵۰ و ۴۵۰ میلی‌لیتر) بود و مقادیر پارامترهای ثابت در اندازه‌گیری متغیر pH (مقدار ۰/۵ گرم جاذب پوست برنج، زمان ۵ دقیقه و پساب ساختگی (۲۵۰ میلی‌لیتر نفت به حجم یک لیتر)، برای اندازه‌گیری متغیر مقدار جاذب (pH=۵)، زمان ۵ دقیقه و پساب ساختگی (۲۵۰ میلی‌لیتر نفت به حجم یک لیتر))، در اندازه‌گیری متغیر زمان تماس (pH=۵)، مقدار ۰/۵ گرم جاذب و پساب ساختگی (۲۵۰ میلی‌لیتر نفت به حجم یک لیتر)) و در نهایت برای متغیر مقدار آلاینده (pH=۵)، مقدار ۰/۵ گرم جاذب و زمان تماس ۵ دقیقه) بود.

### هم‌دماهای جذب تعادلی

معادله فروندلیچ مدلی تجربی است که بر اساس جذب سطحی فیزیکی بین عنصر جذب شونده و ماده جاذب بیان شده است. در این مدل فرض بر این است که جذب به صورت چند لایه‌ای صورت می‌پذیرد و با اضافه شدن مقدار ماده محلول جذب شده، انرژی جذب سطحی به صورت نمایی کاهش می‌یابد. به عبارتی این مدل برای جذب سطحی روی سطوح ناهمگن توام با برهمکنش بین مولکول‌های جذب سطحی شده به کار می‌رود و توسط معادله (۲) بیان می‌شود.

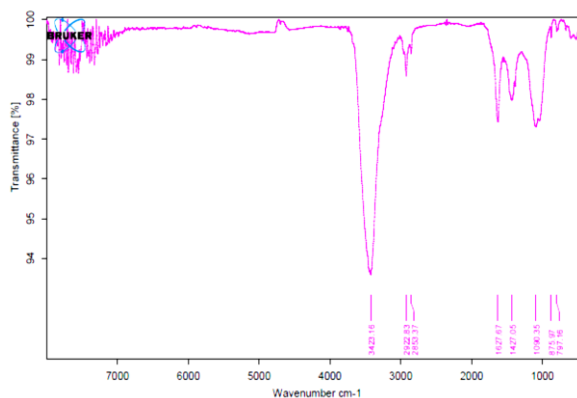
$$\text{معادله (۲)} \quad q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}}$$

$q_e$  = غلظت تعادلی نمک روی جاذب (mg/g)  
 $K_f$  = ثابت فروندلیچ که نشان‌دهنده ظرفیت جذب جاذب است  $1/n (l/mg)(mg/g)$   
 $n$  = شدت جذب سطحی  
 با افزایش  $K_f$ ، ظرفیت جذب جاذب برای جذب ماده جذب شونده افزایش می‌یابد، همچنین مقدار  $n$  بین ۱ تا ۱۰ نشان‌دهنده فرایند جذب مناسب است (Aklil et al., 2004).  
 با لگاریتم گرفتن از دو طرف رابطه (۲) رابطه خطی (۳) به دست می‌آید:

طبق جدول (۱) بیشترین میزان جذب پوست برنج در  $pH=3$  و  $pH=5$  مشاهده شد که این دو  $pH$  با یکدیگر اختلاف معنی داری نداشتند اما با دیگر  $pH$ ها اختلاف معنی داری داشتند (میزان  $75/34$  و  $76/57$  درصد،  $P < 0/05$ ) و کمترین درصد جذب با اختلافی معنی دار در  $pH=9$  دیده شد (میزان  $58/93$  درصد،  $P < 0/05$ ).

جدول (۲) نشان داد که با افزایش غلظت جاذب از  $0/25$  به  $1$  و  $1/5$  میزان جذب افزایش یافت و بیشترین میزان جذب پوست برنج در  $1/5$  گرم در لیتر مشاهده شد (به میزان  $84/11$  درصد،  $P < 0/05$ ) که این میزان با مقدار  $1$  گرم در لیتر اختلاف معنی داری نداشت اما از دیگر مقدار جاذبها با اختلاف معنی داری بیشتر بود و کمترین درصد جذب با اختلافی معنی دار در  $0/25$  گرم دیده شد (به میزان  $62/58$  درصد،  $P < 0/05$ ).

تاییدی بر وجود این نوع ترکیبات است. منطقه  $1500-400$  بر سانتی‌متر معمولاً ارزش تحلیل ندارد.



شکل (۱): نمودار حاصل از طیف سنجی تبدیل فوریه-FT (IR جاذب پوست برنج)

جدول (۱): جدول مقایسه میانگین درصد جذب پوست برنج در pHهای مختلف

pH	۳	۵	۷	۹
پوست برنج	$75/34 \pm 2/47^a$	$76/57 \pm 0/27^a$	$68/82 \pm 4/67^b$	$58/93 \pm 0/68^c$

حروف نشان‌دهنده اختلاف معنی دار در سطح  $\alpha=0/05$  است.

جدول (۲): جدول مقایسه میانگین درصد جذب پوست برنج در مقدارهای مختلف جاذب (g/L)

مقدار جاذب (گرم در لیتر)	۰/۲۵	۰/۵	۱	۱/۵	۲
پوست برنج	$62/58 \pm 1/18^c$	$71/35 \pm 2/69^b$	$80/93 \pm 6/42^a$	$84/11 \pm 0/77^a$	$79/48 \pm 0/70^b$

حروف نشان‌دهنده اختلاف معنی دار در سطح  $\alpha=0/05$  است.

$P < 0/05$ .

طبق جدول (۴) میزان جذب پوست برنج، در تمامی حجمها اختلاف معنی داری با دیگر غلظت‌ها نداشت و در تمامی حجمها بالاتر از  $60\%$  می‌باشد.

طبق جدول (۳) بیشترین میزان جذب پوست برنج در  $15$  دقیقه مشاهده شد که اختلاف معنی داری با دیگر زمان‌های تماس داشت (به میزان  $79/77$  درصد،  $P < 0/05$ ) و کمترین درصد جذب با اختلافی معنی دار در  $3$  دقیقه دیده شد (به میزان  $65/93$  درصد،

جدول (۳): جدول مقایسه میانگین درصد جذب پوست برنج در زمان‌های مختلف (دقیقه)

زمان (دقیقه)	۳	۵	۱۰	۱۵
پوست برنج	$65/93 \pm 2/75^c$	$71/69 \pm 1/43^b$	$75/46 \pm 0/12^b$	$79/77 \pm 0/3^a$

حروف نشان‌دهنده اختلاف معنی دار در سطح  $\alpha=0/05$  است.

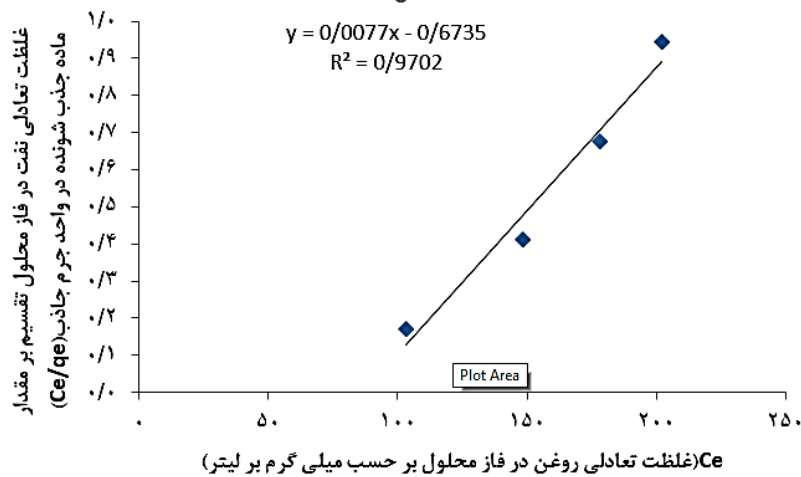
جدول (۴): مقایسه میانگین درصد جذب کاه در غلظت‌های مختلف (میلی لیتر)

غلظت آلوده کننده (میلی لیتر)	۱۵۰	۲۵۰	۳۵۰	۴۵۰
پوست برنج	$69/14 \pm 2/54^a$	$64/75 \pm 5/62^a$	$67/18 \pm 4/61^a$	$61/02 \pm 7/49^a$

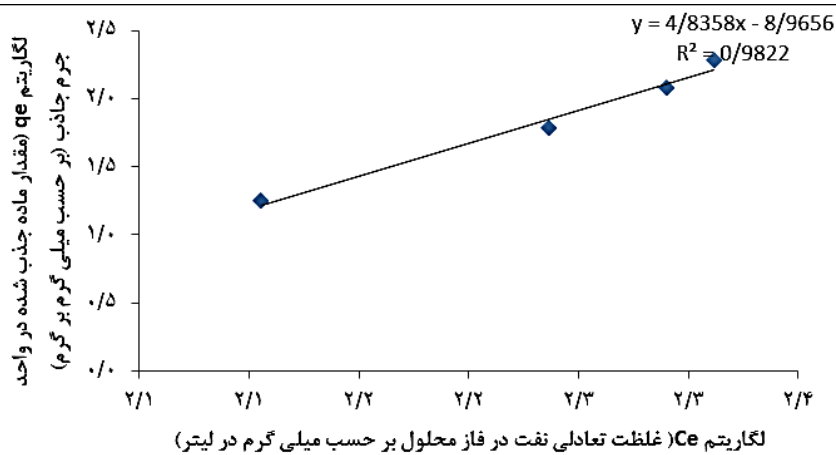
حروف نشان‌دهنده اختلاف معنی دار در سطح  $\alpha=0/05$  است.

با مدل‌های جذبی لانگمویر و فروندلیچ برای جذب پوست برنج در شکل‌های (۲ و ۳) نشان داده شد. پارامترهای این مدل‌ها نیز در جدول (۵) ارایه شد.

به منظور برازش مدل‌های جذبی بر روی هم‌دماهای جذب باید به این نکته اشاره کرد که این هم‌دماها در اصل جذب سطحی مواد حل‌شونده بر روی مواد جامد را در دمای ثابت بر اساس واحدهای کمی توصیف می‌نمایند. بدین منظور برازش نتایج به دست آمده



شکل (۲): هم‌دمای جذبی لانگمویر برای جذب نفت به وسیله پوست برنج



شکل (۳): هم‌دمای جذبی فروندلیچ برای جذب نفت به وسیله پوست برنج

جدول (۵): ثابت‌های هم‌دماهای جذبی لانگمویر و فروندلیچ برای جذب پوست برنج

مدل	ضریب	مقدار
۱.۰ <sup>۸</sup> ۴/۸۲۵۸ ۰/۹۸۲۲	$k_f(L/g)$ $1/n$ $R^2$	فروندلیچ $\text{Log } q_e = \text{Log } k_f + 1/n \text{ Log } C_e$
۰/۰۱ ۱۲۹/۸۷ ۰/۹۷۰۲ ۰/۰۵	$K_L(L/mg)$ $b(\mu g/g)$ $R^2$ $R_L$	لانگمویر $c/x/m = 1/kb + c/b$

جذب نفت به وسیله تیمار پوست برنج از مدل فروندلیچ به علت داشتن  $R^2$  بالاتر (میزان ۰/۹۸۲۲)، تبعیت می‌کند. ضریب  $K_f$  نیز که معیاری از قدرت جذب می‌باشد برابر  $۱۰^۸$  لیتر بر گرم بود. ضریب  $1/n$  مدل فروندلیچ که معیار شدت جذب است، برای نفت توسط پوست برنج  $۴/۸۳$  تعیین گردید. انحراف  $1/n$ ، از واحد  $1/n$  نشان‌دهنده جذب غیرخطی بر روی سطوح غیر همگن می‌باشد. در مدل لانگمویر جاذب پوست برنج، بیشینه ظرفیت جذب نفت (b) مقدار  $۱۲۹/۸۷$  میلی‌گرم نفت بر گرم پوست برنج تعیین شده و ثابت تمایل جذب ( $K_L$ ) آن  $۰/۰۱$  لیتر بر میلی‌گرم و مقادیر  $R_L$  محاسبه شده برای جذب نفت مقدار  $۰/۰۵$  تعیین گردید. این عدد بین صفر تا یک می‌باشد.  $R_L$  به دست آمده نشان‌دهنده جذب مطلوب توسط جاذب است.

اثر تغییر زمان تماس بر فرایند جذب نفت توسط ماده جاذب بیانگر آن بود که، با افزایش زمان تماس پوست برنج با پساب ساختگی حاوی گازوئیل، راندمان جذب افزایش یافت. بهترین زمان ممکن برای جذب نفت توسط پوست برنج ۱۵ دقیقه در نظر گرفته شد که در این مدت زمان، راندمان برای جذب نفت توسط جاذب پوست برنج  $۷۹/۷۷\%$  بود. مطالعه انجام شده توسط (SaiahZade et al., 2015) بر روی حذف هیدروکربن‌های نفتی از پساب پالایشگاه نفت با استفاده از جاذب‌های طبیعی نیز نشان داد که با افزایش زمان تماس میزان جذب افزایش یافت و در حدود  $۹۰\%$  جذب، طی  $۳۰$  دقیقه اول انجام شد. مطالعات انجام شده توسط (Behnood et al., 2012) در این راستا نشان داد که با افزایش زمان تماس، میزان جذب سیر صعودی داشت چرا که مکان‌های فعال زیاد و خالی در سطح جاذب، با گذشت زمان اشغال شد.

اثر تغییر مقدار ماده جاذب بر فرایند جذب نفت از پساب بیانگر آن بود که با افزایش مقدار جاذب، درصد جذب نفت توسط ماده جاذب افزایش پیدا کرد و اما در مقادیر بالاتری از ماده جاذب، این نرخ کاسته شد. با افزایش غلظت جاذب از  $۰/۲۵$  به  $۱$  و  $۱/۵$  میزان جذب افزایش یافت و بیشترین میزان جذب پوست برنج در  $۱/۵$  گرم در لیتر به میزان  $۸۴/۱۱\%$  مشاهده شد که این میزان با مقدار  $۱$  گرم در لیتر اختلاف معنی داری نداشت اما از دیگر مقدار جاذب‌ها با اختلاف معنی داری بیشتر بود سپس با افزایش بیشتر مقدار جاذب به  $۲$  گرم در لیتر این میزان کاهش پیدا کرد و به مقدار  $۷۹/۴۸\%$  رسید. کمترین درصد جذب با اختلافی معنی‌دار در  $۰/۲۵$  گرم دیده

در بین روش‌های مختلف، استفاده از جاذب‌ها در حال حاضر مهمترین و پرکاربردترین روش تلقی می‌شود، در میان انواع جاذب‌های طبیعی و مصنوعی مواد نفتی، جاذب‌های طبیعی به دلیل تطابق فراوان با اکوسیستم و همچنین فراوانی و دسترس بودن و از همه مهم‌تر زیست تخریب‌پذیری، نسبت به جاذب‌های مصنوعی از مزیت بالاتری برخوردارند (Ibrahim et al., 2010). یافته‌های این تحقیق نشان داد که جذب نفت با استفاده از پوست برنج در pHهای اسیدی بین  $۳$  تا  $۵$  بیشترین بود که این دو pH با یکدیگر اختلاف معنی داری نداشتند اما با دیگر pHها اختلاف معنی داری داشتند، حداکثر میزان جذب بین این مقادیر pH در  $pH=۵$  به میزان  $(۷۶/۵۷\%)$  اتفاق افتاد و با افزایش مقدار pH میزان جذب کاهش یافت و کمترین مقدار جذب در  $pH=۹$  به میزان  $(۵۸/۹۳\%)$  اتفاق افتاد. pH یکی از فاکتورهای مهمی بود که از طریق تاثیر بر ساختار ماده آلاینده و بار سطحی جاذب در فرایند جذب تاثیر گذاشت (Noor Syuhadah & Rohasliney, 2012). علت کاهش درصد جذب با افزایش pH را می‌توان مرتبط به ساختار آنیونی جذب شونده دانست. بررسی‌ها نشان داد که در pH بالا، بار الکتریکی سطحی غالب در سطح جاذب‌ها به صورت بار منفی بود، بر این اساس با افزایش pH، تعداد بارهای منفی افزایش یافت و با توجه به ماهیت آنیونی جذب شونده در این شرایط جاذبه الکترواستاتیکی میان جاذب و آلاینده کاهش یافت و راندمان جذب کاهش پیدا کرد (Banat et al., 2000)

## بحث

www.SID.ir

شونده اشغال شد (Liew et al., 1993). اما به محض سیر شدن جاذب افزودن غلظت بیشتر ترکیب نفتی تأثیری بر جذب نداشت. همچنین به دلیل ثابت بودن مقدار جاذب با وجود افزایش غلظت اولیه ترکیب‌های نفتی درصد جذب ثابت ماند (Lim & Huang, 2007). در مطالعه دیگری که توسط (Razavi et al., 2013) بر روی کاربرد پوسته برنج در حذف روغن موتور از محیط‌های آبی انجام دادند به این نتیجه رسیدند که در مورد روغن موتور بهران درصد جذب برای جاذب خام در ابتدا با افزایش غلظت اولیه روغن از ۷ تا ۱ گرم در لیتر افزایش یافت (۸۰ درصد) و سپس برای غلظت ۱۰۰ گرم در لیتر روغن کاهش پیدا کرد (۷/۵ درصد).

در آخر پس از مقایسه ضرایب تبیین هم‌دمای خطی در جذب سطحی نفت با یکدیگر، مدل فروندلیچ با  $R^2$  بالا برای جاذب پوست برنج انتخاب شد. ضریب  $K_f$  در جاذب  $10^8$  لیتر بر گرم بود و ضریب  $1/n$  در جاذب پوست برنج برابر  $4/83$  تعیین شد. در مطالعه‌ای که توسط (SaiahZade et al., 2015) بر روی حذف هیدروکربن‌های نفتی از پساب پالایشگاه نفت با استفاده از جاذب‌های طبیعی انجام شد به این نتیجه رسیدند که مدل فروندلیچ تطابق بیشتری نسبت مدل‌های لانگمیر، تمکین و دوبینین در جذب هیدروکربن‌های نفتی پساب پالایشگاه بر روی کربن فعال پوست بادام و پوست گردو داشت.

### نتیجه‌گیری

هدف از این پژوهش بررسی کارایی جاذب پوست برنج در حذف نفت بود. همان‌طور که از نتایج مشخص شد، با افزایش زمان تماس، راندمان جذب افزایش یافت. جذب نفت توسط جاذب پوست برنج در بازه زمانی ۱۵ دقیقه بیشترین مقدار بود. همچنین با کاهش pH، میزان جذب برای نفت افزایش یافت. نتیجه‌ی بررسی اثر تغییر غلظت اولیه نفت نشان داد که درصد جذب در تمامی حجم‌ها اختلاف معنی‌داری با یکدیگر نداشتند و در تمامی حجم‌ها بالاتر از ۶۰٪ بود. همین‌طور در رابطه با میزان جاذب با افزایش میزان جاذب، میزان جذب افزایش یافت. با استفاده از رسم هم‌دمای جذب مشخص شد که جذب نفت با استفاده از پوست برنج از مدل فروندویچ پیروی کرد. در نهایت مشخص شد که پوست برنج کارایی بالایی در جذب نفت از پساب داشت و می‌تواند در تصفیه فاضلاب‌های صنعتی مورد استفاده قرار گیرد.

### یادداشت‌ها

#### 1. FT-IR

شد (به میزان ۶۲/۵۸ درصد،  $P < 0/05$ ). در مطالعه انجام شده توسط (SaiahZade et al., 2015) بر روی حذف هیدروکربن‌های نفتی از پساب پالایشگاه نفت با استفاده از جاذب‌های طبیعی نیز نشان داد که با افزایش غلظت جاذب از ۰/۲ تا ۱ گرم در لیتر راندمان حذف هیدروکربن‌های نفتی افزایش یافت، اما بیشتر شدن مقدار جاذب از ۱ گرم در لیتر به ۵ گرم در لیتر مقدار این نرخ به تدریج کاهش یافت و این نتیجه به این دلیل است که با افزایش میزان جاذب، منجر به چسبیده شدن بخشی از ذرات جاذب به یکدیگر شد، که کاهش نسبی سطح تماس و موقعیت‌های جذب و در نتیجه کاهش بهره‌وری از جاذب را به دنبال داشت (El-Naas et al., 2010). (Banat et al., 2000) به این نتیجه رسید که با افزایش مقدار جاذب میزان جذب در نتیجه افزایش مساحت سطحی فعال و موثر در جذب افزایش پیدا کرد اما در نهایت، افزودن مقدارهای بیشتر جاذب تأثیری در افزایش جذب نداشت. در حقیقت تعادلی بین جاذب و ماده جذب شونده در محلول رخ داد و بعد از آن جذبی صورت نگرفت. در ابتدا با افزایش میزان جاذب، مکان‌های جذب بیشتری در غلظت‌های همانند در اختیار جذب شونده قرار گرفت و درصد جذب را افزایش داد، اما وقتی ظرفیت جاذب قادر به انباشت فقط میزان خاصی از آلاینده موردنظر باشد و اشباع شود افزودن بیشتر مقدار جاذب تأثیری بر افزایش درصد جذب نداشت (Ibrahim et al., 2010; Chowdhury et al., 2009).

در تمامی حجم‌های نفت در پساب یعنی از بازه ۱۵۰ تا ۴۵۰ میلی‌لیتر، درصد جذب پوست برنج تفاوت معنی‌داری با یکدیگر نداشتند و در تمامی این غلظت‌ها درصد جذب قابل قبول و بالایی ۶۰٪ بود. (Razavi et al., 2013) به این نتیجه رسیدند که درصد جذب نفت خام توسط پوسته برنج خام در ابتدا با افزایش غلظت اولیه نفت از ۱ تا ۷ گرم در لیتر افزایش یافت (۲۵-۴۵٪) و سپس ثابت شد (حدود ۵۱٪). 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 بود که برای هر جاذب ظرفیت مشخصی برای جذب وجود داشت (Haussard et al., 2003). هر چند که با افزایش غلظت اولیه ترکیب‌های نفتی از یک سو دسترسی جاذب برای جذب آب کاهش یافت (Husseien et al., 2009). از سوی دیگر مولکول‌های بیشتری از ترکیب نفتی در اختیار جاذب قرار گرفت و مکان‌های جذب به سرعت توسط جاذب



## فهرست منابع

- Adebajo, M. O.; Frost, R. L.; Kloprogge, J. T.; Carmody, O. & Kokot, S. 2003. Porous materials for oil spill cleanup: A review of synthesis and absorbing properties. *J. of Porous Materials*. 10:159-170.
- Ahmad, A. L.; Sumathi, S. & Hameed, B. H. 2005. Adsorption of residue oil from palm oil mill effluent using powder and flake chitosan: Equilibrium and kinetic studies, *Water Research*. 39:2483–2494.
- Aklil, A.; Mouflihb, M. & Sebti, S. 2004. Removal of heavy metal ions from water by using calcined phosphate as a new adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*. 112(3): 183–190.
- Anbia, M. & Moradi, S. E. 2009. Adsorption of naphthalenederived compounds from water by chemically oxidized nanoporous carbon", *Chemical Engineering Journal*. 148(2-3): 452-458.
- Annunciado, T. R.; Sydenstricker, T. H. D. & Amico, S. C. 2005. Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills. *Marine Pollution Bulletin*. 50:1340-1346.
- Balarak, D.; Mahdavi, Y. & Mostafapour, FK. 2016. Application of alumina-coated carbon nanotubes in removal of tetracycline from aqueous solution. *Journal of Pharmaceutical Research International*. 8:1-10.
- Balla, W.; Essadki, A.; Gourich, B.; Dassaa, A.; Chenik, H. & Azzi, M. 2010. Electrocoagulation/ electroflotation of reactive, disperse and mixture dyes in an externalloop airlift reactor. *Journal of hazardous materials*. 184(1): 710-6.
- Banat, F. A.; Al-Bashir, B.; Al-Asheh, S. & Hayalneh, O. 2000. Adsorption of phenol by bentonite. *Environ Pollut*. 107: 391-398.
- Bande, R. M.; Prasad, B.; Mishra, I. & Wasewar, K. L. 2008. Oil field effluent water treatment for safe disposal by electroflotation. *Chemical Engineering Journal*. 137(3): 503-509.
- Bícego, M. C.; Taniguchi, S.; Yogui, G. T.; Montone, R. C.; Da Silva, D. A. M.; Lourenco, R. A.; De Castro Martins, C.; Sasaki, S. T.; Pellizari, V. H. & Webe, R. R. 2006. Assessment of contamination by polychlorinated biphenyls and aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of the Santos and Sao Vicente Estuary System, S ao Paulo, Brazil. *J. of Marine Pollution Bulletin*. 52(12): 1804-1816.
- Chavan, A. & Mukherji, S. 2008. Treatment of hydrocarbon-rich wastewater using oil degrading bacteria and phototrophic microorganisms in rotating biological contactor: E\_ect of N: P ratio", *Journal of Hazardous Materials*. 154(1-3): 63-72.
- Chen, L.; Si, Y.; Zhu, H.; Jiang, T. & Guo, Z. A. 2016. Study on the fabrication of porous PVDF membranes by in-situ elimination and their applications in separating oil/ water mixtures and nano-emulsions. *Journal of Membrane Science*. 520:760-800.
- Chowdhury, A. K.; Sarkar, A. D. & Bandyopadhyay, A. 2009. 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.
- El-Naas, M. H.; Al-Zuhair, S. & Abu Alhaija, M. 2010. Removal of phenol from petroleum re\_nery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon", *Journal of Hazardous Materials*. 162(3): 997-1005.
- Foo, K. & Hameed, B. 2009. 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.
- Fox, C.; OHara, P.; Bertazzon, S.; Morgan, K.; Underwood, F. & Paquet, P. 2016. A preliminary spatial assessment of risk: Marine birds and chronic oil pollution on Canada's Pacific coast. *Science of the Total Environment*. 573:799-809.
- Genieva, S.; Turmanova, SC.; Dimitrova, A. & Vlaev, L. 2008. Characterization of Rice Husks and the Products of Its Thermal Degradation in Air or Nitrogen Atmosphere, *J. Therm. Anal. Calorim*. 93(2): 387-396.
- Haussard, M.; Gaballah, I.; Kanari, N.; De Donato, P.; Barres, O. & Villieras, F. 2003. Separation of Hydrocarbons and Lipid from Water Using Treated Bark, *Water Res*. 37(2): 362-374.

- Husseien, M.; Amer, A.; El-Maghraby, A. & Taha, N. 2009. Availability of Barley Straw Application on Oil Spill Clean up, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 6(1): 123-130.
- Ibrahim, S.; Wang, S. & Ang, H. M. 2010. Removal of Emulsified Oil from Oily Wastewater Using Agricultural Waste Barley Straw, *Biochem. Eng. J.* 49(1): 78-83.
- Isil Gurten, I.; Ozmak, M.; Yagmur, E. & Aktas, Z. 2012. Preparation and characterization of activated carbon from waste tea using  $K_2CO_3$ , *Biomass and Bioenergy.* 37:73-81.
- Kuyukina, M. S.; Ivshina, I. R.; Serebrennikova, M. K.; Krivorutchko, A. B.; Podorozhko, E. A.; Ivanov, R. V. & Lozinsky, V. I. 2009. Petroleum-contaminated water treatment in a fluidized-bed bioreactor with immobilized *Rhodococcus* cells", *Int. Biodeterioration Biodegrad.* 63(4): 427-432.
- Lee, M. & Jung, J. Y. 2015. Pollution risk assessment of oil spill accidents in Garorim Bay of Korea. *Marine Pollution Bulletin.* 100(1): 297-303.
- Liew, K.; Yee, A. & Nordin, M. 1993. Adsorption of Carotene from Palm Oil by Acid-Treated Rice Hull Ash, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 70(5): 539-541.
- Lim, T. T. & Huang, X. 2007. Evaluation of Kapok (*Ceiba pentandra* (L. Gaertn.) as a Natural Hollow Hydrophobic-Oleophilic Fibrous Sorbent for Oil Spill Cleanup, *Chemosphere.* 66(5): 955-963.
- Noor Syuhadah, S. & Rohasliney, H. 2012. Rice Husk as Biosorbent: A Review. *Health Environ. J.* 3(1): 89-95.
- Ong, S.T.; Lee, C.K. & Zainal, Z. 2007. Removal of basic and reactive dyes using ethylenediamine modified rice hull. *Bioresour Technol.* 15:2792-9.
- Proctor, A.; Clark, P. & Parker, C. 1995. Rice hull ash adsorbent performance under commercial soy oil bleaching conditions, *Journal of the American Oil Chemists' Society.* 72(4): 459-462.
- Purnomo, C. W.; Salim, C. & Hinode, H. E. 2012. Effect of the activation method on the properties and adsorption behavior of bagasse y ash-based activated carbon", *Fuel Processing Technology.* 102:132-139.
- Rahmani, A. R.; Askari, G. H.; Barjeste Asgari, F.; Hedayati, K. & Alijani, F. 2010. Investigation of phenol removal from aqueous solutions using copper modified pumice, *Scientific Journal of Hamadan University of Medical Sciences and Health Services.* 17:50-56 (In Persian).
- Razavi, Z. S. & Mirghfary, N. 2013. Application of crude rice husk in the removal of crude oil from aquatic environments. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering.* 35(1): 13-23 (In Persian).
- Razavi, Z. S.; Mirghfari, N. & Rezaei, B. 2012. Application of rice husk in the removal of engine oil from aquatic environments, the sixth national conference and the first international conference on waste management, Mashhad, the Organization of Municipalities (In Persian).
- Roop, Ch. B. & Goyal, M. 2005. Activated Carbon Adsorption, CRC Press. Vol. 497.520 Pages.
- Salahi, A.; Noshadi, I.; Badrnezhad, R.; Kanjilal, B. & Mohammadi, T. 2013. Nano-porous membrane process for oily wastewater treatment: Optimization using response surface methodology", *Journal of Environmental Chemical Engineering.* 1(3): 218-225.
- Tir, M. & Moulai-Mostefa, N. 2008. Optimization of oil removal from oily wastewater by electrocoagulation using response surface method. *Journal of hazardous materials.* 158(1): 107-115.
- Varghese, S. & Vinod, V. P. 2004. Kinetic and equilibrium characterization of phenols adsorption onto a novel activated carbon in water treatment. *Indian J Chem Technol.* 11:825-833.