

مطالعه توانایی جذب نفت خام از محیط آبی توسط مواد لیگنوسلولزی

چکیده

نفت خام یک فرآورده سمی برای سیستم‌های بیولوژیک است و آلوده‌کننده مهم محیط‌زیست دریایی محسوب می‌شود. تاکنون روش‌های زیادی جهت پاک‌سازی آلودگی‌های نفتی در دریاها مورد استفاده قرار گرفته که یکی از آن‌ها پاک‌سازی به‌وسیله‌ی انواع جاذب‌ها هست. در این پژوهش، جاذب‌های لیگنوسلولزی چوب گونه صنوبر در سه شکل آرد، پوشال و خرده چوب و الیاف به سه شکل خمیر کاغذ شیمیایی، مکانیکی و بازیافتی جهت پاک‌سازی آلودگی‌های نفتی از سطح آب بررسی شده است. به‌علاوه تأثیر وزن جاذب‌ها، دمای محیط جذب و غلظت نفت خام نیز هر کدام در سه سطح جزو متغیرهای دیگر این تحقیق می‌باشند. نتایج این تحقیق نشان داد که میزان جذب نفت خام توسط شش جاذب مختلف با وزن‌های متفاوت و دماهای مختلف دارای تفاوت معنادار هست. همچنین با بررسی نتایج و کارایی جذب مشخص شد که در بین جاذب‌ها، خمیر کاغذ مکانیکی با مقدار جذب ۹۰/۵ درصد و خرده چوب با مقدار جذب ۳۹ درصد به ترتیب بیشترین و کمترین میزان پاک‌سازی نفت خام از روی آب را داشتند.

واژگان کلیدی: جاذب، آلودگی محیط‌زیستی، نفت خام، مواد لیگنوسلولزی.

شقایق رضانزاد^۱

نورالدین نظرزاد^{۲*}

سید حسن شریفی^۳

^۱ دانشجوی دکتری صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران

^۲ دانشیار گروه مهندسی صنایع چوب و فرآورده‌های سلولزی، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران

^۳ استادیار گروه مهندسی صنایع چوب و فرآورده‌های سلولزی، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران

مسئول مکاتبات:

Nazamezhad91@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۶/۲۵

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۰/۲۳

مقدمه

ترکیبات نفتی و راه‌کارهای رفع آلودگی انجام‌شده است اما تاکنون روشی مؤثر و درعین‌حال ساده و اقتصادی ارائه نشده است [۱]. بررسی‌ها نشان‌دهنده این واقعیت است که آلودگی‌های نفتی به سه نوع شیمیایی، فیزیکی و بیولوژیکی در محیط‌زیست نمایان می‌شوند [۲ و ۳]. عوامل شیمیایی آلودگی نفتی در محیط‌زیست شامل، پخش آمونیاک، فنل، سیانور، فسفر، فلزهای سنگین، هیدروکربن‌های سبک و سنگین، دی‌اکسید کربن، دی‌اکسید گوگرد و دی‌اکسید نیتروژن حاصل از احتراق نفت، کلریدهای سدیم، منیزیم، سولفات، سیلیس و اکسیدهای آهن موجود در نفت که موجب گرفتگی و خوردگی تأسیسات می‌باشند، عوامل فیزیکی شامل پخش چربی، روغن، مواد معلق تغییر درجه حرارت، رنگ و بو،

امروزه به دلیل اهمیت نقش تأمین انرژی در رفع نیازهای بشر، استخراج نفت خام امری اجتناب‌ناپذیر هست. با توجه به این‌که کشور ما جزو مناطق نفت‌خیز دنیا بوده و سالیانه مقادیر بسیاری نفت، جهت فروش و مصرف استخراج می‌گردد، لذا آب دریاها همواره در معرض آلودگی نفتی قرار دارد. مواد نفتی در حین حفاری، استخراج و انتقال زمینی و دریایی، به‌رغم تدابیری که جهت کنترل آلودگی آن‌ها در نظر گرفته می‌شود، به محیط اطراف نشت می‌کنند. در کشور ما ایران به سبب وجود منابع عظیم نفت، تعدد پالایشگاه‌ها، حمل‌ونقل و انتقال وسیع ترکیبات نفتی از محلی به محل دیگر، پژوهش‌های مختلفی در زمینه شناسایی نقاط آلوده به

دسته‌بندی می‌شوند [۱۱]. از فاکتورهای مهم و مؤثر در انتخاب مواد جاذب برای حذف ترکیبات نفتی می‌توان به قابلیت دسترسی، قیمت کم، ظرفیت زیاد جذب، سرعت زیاد جذب، زمان ننگه داشت زیاد، سهولت بازیابی نفت از جاذب، قابلیت استفاده مجدد، شناوری زیاد، قابلیت تجزیه زیستی، مقاومت زیاد فیزیکی و شیمیایی در مقابل تغییر شکل، تجزیه نوری و دوست دار محیط بودن اشاره کرد [۳]. جاذب‌های طبیعی به‌طور نسبی ارزان بوده، در دسترس هستند و شدت جذب قابل قبول دارند. بسیاری از جاذب‌های طبیعی عمل‌آوری شده‌اند و به‌صورت جاذب مخصوص لکه‌های نفتی در دسترس هستند. این عمل باعث افزایش کارایی جاذب برای جذب نفت می‌شود. امروزه استفاده از مواد و جاذب‌های طبیعی به میزان زیادی رو به گسترش است. سلولز که فراوان‌ترین ماده تجدید پذیر روی زمین هست، از پتانسیل‌های کاربردی جالب توجه و رو به افزایش به‌عنوان جاذب برخوردار است. سلولز یکی از فراوان‌ترین پلیمرهای طبیعی است که خواص مطلوبی از قبیل قابلیت تجزیه زیستی، سازگاری با محیط‌زیست، قیمت کم و میزان سمیت کم از خود به نمایش گذاشته است. استفاده از مواد آلی طبیعی مانند مواد سلولزی و فرآورده‌های جانبی کشاورزی مانند باقیمانده‌های کنف، ذرت، پنبه، کاه، پوست برنج، خرده‌های چوب و حتی مواد دورریز مانند پرها و پشم به دلایلی مانند زیست تخریب پذیری، تجدیدپذیری، هزینه کم و اثر کم‌تر بر اکوسیستم، مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند. پژوهش‌هایی در زمینه استفاده از جاذب‌های طبیعی متفاوت جهت حذف آلودگی‌های نفتی انجام گردیده است. Hasanzadeh و همکاران (۲۰۱۳)، در تحقیقی از خاکاره چوب صنوبر برای جذب آلودگی نفتی در سطح دریا استفاده کردند و نشأت لکه‌های نفت خام پالایشگاه تهران را بر روی آب دریای خزر شبیه‌سازی نمودند [۶]. Razavi و Mirghaffari (۲۰۱۷)، از پوسته برنج خام به‌عنوان جاذب برای حذف آلودگی‌های نفتی از محیط آبی استفاده کردند. اثر پارامترهای گوناگون مؤثر بر جذب شامل زمان تماس، دانه‌بندی، غلظت اولیه ترکیب نفتی و میزان جاذب بررسی شد [۱۲]. Sayyadamin و همکاران (۲۰۱۵)، در پژوهشی توانایی جذب یک نوع ماده نفتی بنزین، گازوییل و

نشأت نفت به هنگام استخراج هستند [۲]. عوامل بیولوژیکی شامل افزایش میزان اکسیژن‌خواهی بیولوژیکی (BOD) و اکسیژن‌خواهی شیمیایی (COD) می‌باشد. به‌علاوه طبیعت چسبندگی و خاصیت چسبناکی لکه‌های نفتی که موجب آلودگی فیزیکی و ایجاد خفگی در اثر جلوگیری از نفوذ هوا برای موجودات دریایی شده و همچنین ترکیبات شیمیایی نفت موجب ایجاد اثرات سمی زودگذر یا بیماری‌های مزمن شده و تجمع زیستی این ترکیبات در بافت‌ها نیز سبب آلودگی این بافت‌ها، ایجاد بیماری و اثرات سو بر مصرف‌کنندگان آن‌ها می‌شود [۳]. ترکیبات نفتی، همراه با جریان‌های عمقی آب به آب‌های زیرزمینی وارد شده و می‌توانند به زنجیره غذایی گیاه، حیوان و انسان وارد شوند و موجودات زنده را مسموم کنند [۴]. تاکنون روش‌های متفاوت شیمیایی، فیزیکی و بیولوژیکی جهت حذف آلودگی‌های نفتی به کار گرفته شده است، از جمله آن‌ها استفاده از مواد بازدارنده و شکننده امولسیون، مواد ژل ساز، مواد پراکنده‌ساز، میکروارگانیزم‌های نفت خوار، بوم‌های شناور، مواد جاذب و اسکیمرها هست [۵ و ۶] مهم‌ترین محدودیت‌های بعضی روش‌های موجود حذف آلودگی نفت خام، هزینه زیاد آن‌ها و ناکارآمدی در جذب سطحی است. همچنین برخی پراکنده‌سازها اغلب قابل اشتعال هستند و باعث آسیب‌های بهداشتی به کاربران و آسیب احتمالی به مرغ‌های دریایی، ماهی و پستانداران دریایی و یا آلودگی منابع آبی می‌شوند [۷]. در میان فرآیندهایی که برای حذف آلاینده‌های نفتی به کار گرفته شده حذف نفت خام با فرآیند جذب یکی از مؤثرترین روش‌ها است. به‌طوری‌که امروزه استفاده از مواد جاذب جزو اقتصادی‌ترین روش‌های حذف آلودگی نفتی در زمین و یا آب‌های آلوده است [۳، ۸، ۹ و ۱۰]. جاذب‌ها ماده یا مخلوطی از مواد می‌باشند که غیرقابل حل بوده و از طریق مکانیسم‌های جذب و جذب سطحی و یا هردوی آن‌ها به حذف آلودگی‌های نفتی کمک می‌کند [۵]. جاذب قابلیت تبدیل نفت مایع به حالت نیمه جامد و جامد را تسهیل می‌کند [۳]. وقتی که این تغییر حاصل شد، حذف نفت با استفاده از جداسازی جاذب از سطح آب مشکل نخواهد بود. جاذب‌ها از نظر جنس، به چهار گروه جاذب‌های طبیعی، طبیعی فرآوری شده، معدنی و سنتزی

درصد از شرکت سیگما آلدریچ و بی کربنات سدیم ۹۹ درصد، دی سدیم هیدروژن فسفات ۹۹ درصد و سولفید سدیم ۳۵ درصد از شرکت مرک خریداری شدند.

نمونه برداری و آماده سازی مواد خام چوبی

از دستگاه آسیاب آزمایشگاهی جهت تبدیل خرده چوب صنوبر به آرد چوب استفاده شد. سپس نمونه ها با استفاده از الک، غربال شده و نمونه های باقیمانده روی الک با مش ۴۰ مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین، به وسیله دستگاه گندگی از قطعات چوب صنوبر پوشال تهیه شد. نمونه های تهیه شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد در آون آزمایشگاهی قرار داده شدند تا به تعادل رطوبتی برسند.

تهیه خمیر کاغذ شیمیایی

جهت تهیه خمیر کاغذ کرافت، ۱۰۰ گرم خرده چوب بر مبنای خشک، به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۷۵ درجه سانتی گراد، با مواد شیمیایی هیدروکسید سدیم و سولفید سدیم (قلیایی فعال) ۲۰ درصد و سولفید ۲۵ درصد) مورد پخت شیمیایی قرار گرفت. پس از پخت، خمیر کاغذ به دست آمده با آب مقطر شستشو و سپس هوا خشک شدند.

تهیه خمیر کاغذ بازیافتی

ابتدا کاغذهای روزنامه به ابعاد یک در یک سانتی متر برش داده شدند. سپس کاغذها به منظور حذف مواد خارجی مثل جوهر با محلول بی کربنات سدیم تیمار شده و خمیر حاصل با آب مقطر شستشو داده شد تا به pH حالت خنثی برسد و در نهایت خمیر حاصل هوا خشک شد. در مرحله بعد خمیر حاصل از روزنامه باطله با نسبت ۵ درصد بر اساس وزن خمیر با دی سدیم هیدروژن فسفات به مدت ۴ ساعت تحت تیمار قرار گرفته و پس از تیمار خمیر با آب مقطر شستشو شده و هوا خشک گردید.

روغن سوخته از سطح آب توسط دو جاذب طبیعی (چوب ممرز و پوسته برنج) و دو جاذب مصنوعی (پودر تایلر و لیاف پلی پروپیلن) را با هم مقایسه کردند. همچنین یک جاذب ترکیبی از چهار ماده فوق با نسبت وزنی برابر را مورد آزمایش قرار دادند [۱۳]. Barati و همکاران (۲۰۱۴)، در تحقیقی سنتز میکرو کامپوزیت ژل جاذب لکه های نفتی از سطح آب و بررسی خواص جذبی و بازیابی آن، جهت پاک سازی سریع آلودگی های نفتی پس از وقوع حادثه را انجام دادند. به منظور بهبود خواص جذبی ژل جاذب، میکرو صفحات گرافیت با درصد های مختلف داخل ماتریس زمینه بارگذاری گردید و خواص جذبی و بازیابی آن در آلاینده های نفتی مختلف روی سطح آب، مورد بررسی قرار گرفت [۱۴]. همچنین پژوهش هایی برای حذف آلودگی نفت خام با جاذب های زیستی و طبیعی مانند لیاف پنبه به صورت خام و تیمار شده [۹]، ۱۰ و [۱۵]، درخت گل طاووس^۱ [۱۶]، باگاس [۱۷]، میوه درختچه شاخ زرد^۲ [۸]، مواد بر پایه پشم [۱۸]، لیاف صنوبر [۱۹] انجام شده است.

هدف از این پژوهش بررسی جاذب های لیگنوسلولزی در اشکال و با تیمار های متفاوت برای پاک سازی آلودگی آب توسط نفت خام هست. بدین منظور جاذب های لیگنوسلولزی تهیه شده از چوب گونه صنوبر در سه شکل آرد، پوشال و خرده چوب و لیاف لیگنوسلولزی تیمار شده به سه شکل خمیر کاغذ شیمیایی، مکانیکی و بازیافتی جهت پاک سازی آلودگی های نفتی از سطح آب بررسی شده است. جهت انجام این آزمایش ها علاوه بر نوع جاذب ها، فاکتور های دمای آب و وزن جاذب نیز در ۳ سطح به عنوان متغیر در نظر گرفته شد.

مواد و روش ها

نفت خام مورد آزمایش از پالایشگاه نفت اراک تهیه شد. خمیر کاغذ مکانیکی از کارخانه آراین سینا و خرده چوب گونه صنوبر از کارخانه چوب و کاغذ مازندران تهیه گردید. آماده سازی پوشال و آرد چوب در آزمایشگاه و از خرده چوب های صنوبر انجام شد. هیدروکسید سدیم ۹۹

¹ Delonix regia

² Xanthoceras sorbifolia

طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)

طیف‌سنجی با دستگاه طیف‌سنج تبدیل فوریه مادون قرمز مدل Cary 630، ساخت شرکت Aglient انجام شد. آنالیز نمونه‌ها بعد از جذب نفت خام، به شکل پودر و در محدوده‌ی ۶۵۰ تا ۴۰۰۰ cm^{-1} انجام شد.

تجزیه و تحلیل آماری

جهت تجزیه و تحلیل آماری این پژوهش از نرم‌افزار SPSS استفاده شد و داده‌ها به صورت تصادفی با استفاده از تکنیک تجزیه واریانس مورد تحلیل آماری قرار گرفتند. مقایسه بین نمونه‌ها و تیمارهای مختلف بر اساس گروه-بندی میانگین‌ها و به روش آزمون دانکن انجام شد.

نتایج و بحث**تأثیر نوع و وزن جاذب در میزان جذب**

شکل ۱ تأثیر وزن و نوع جاذب را در غلظت نفت ۵ میلی‌لیتر و دمای ثابت ۲۵ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد. تجزیه واریانس مقادیر جذب در جاذب‌های مختلف نشان می‌دهد که بین میزان جذب جاذب‌های مختلف در سطح احتمال ۵ درصد اختلاف معنی‌داری وجود دارد و آزمون مقایسه میانگین‌ها نیز نشان داده است که مقادیر میانگین جذب در پنج گروه قرار گرفته‌اند. همچنین تجزیه واریانس بین مقادیر وزن جاذب‌ها نشان داد که به جز خرده چوب و خمیر کاغذ شیمیایی، برای جاذب‌های دیگر اختلاف معنی‌دار نبوده است. بیشترین جذب (۹۴/۸ درصد) به خمیر کاغذ مکانیکی با وزن ۱ گرم و کمترین جذب (۴۲/۹ درصد) به خرده چوب با وزن ۰/۷۵ گرم اختصاص یافت.

روش جذب با استفاده از جاذب‌های آماده‌سازی

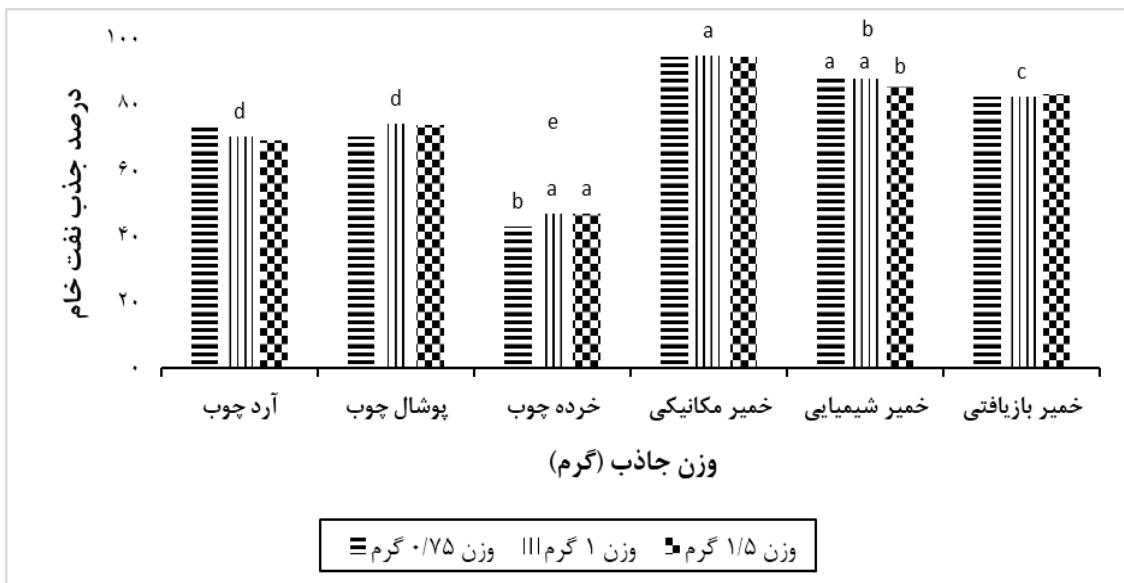
شده

پس از آماده‌سازی جاذب‌های لیگنوسلولزی تهیه‌شده از چوب گونه صنوبر در سه شکل آرد، پوشال و خرده چوب و الیاف به سه شکل خمیر شیمیایی، مکانیکی و بازیافتی، شبیه‌سازی آلودگی نفتی در آب جهت آزمایش جذب انجام شد. وزن جاذب‌ها، دمای محیط جذب و غلظت اولیه نفت خام به‌عنوان متغیرهای آزمایش در نظر گرفته شد به‌طوری‌که سطوح ۰/۷۵، ۱ و ۱/۵ گرم برای وزن جاذب، سطوح ۱۵، ۲۵ و ۳۵ درجه سانتی‌گراد برای دما و سطوح ۵، ۷/۵ و ۱۰ میلی‌لیتر برای غلظت نفت خام در نظر گرفته شد. جهت شبیه‌سازی، ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر در بشر ریخته و سپس نفت خام در غلظت‌های تعیین‌شده به آن اضافه‌شده و در نهایت ماده جاذب در وزن‌های متفاوت ذکرشده به آن‌ها اضافه گردید. زمان ماندگاری جاذب در مخلوط آب و نفت ۳۰ دقیقه در نظر گرفته شد. کلیه آزمایش‌های جذب در ۳ تکرار انجام گردید.

روش محاسبه میزان جذب آلودگی نفتی توسط**جاذب‌ها**

پس از انجام تیمارها و اندازه‌گیری وزن جاذب قبل و بعد تیمار، درصد جذب از رابطه زیر محاسبه شد.

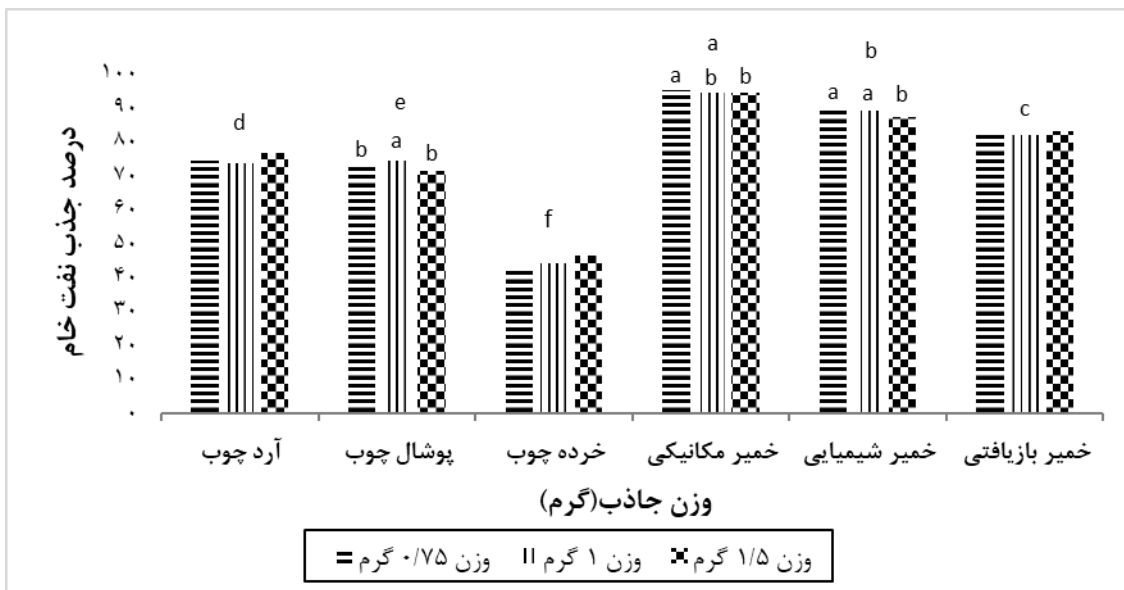
$$(1) \quad \frac{\text{وزن اولیه جاذب} - \text{وزن جاذب بعد از جذب}}{\text{اولیه جاذب}} \times 100$$



شکل ۱: مقایسه نوع و وزن جاذب‌ها بر میزان جذب در غلظت ثابت نفت خام ۵ میلی لیتر

جاذب‌های پوشال چوب، خمیر کاغذ مکانیکی و خمیر کاغذ شیمیایی در سطح احتمال ۵ درصد دارای اختلاف معنی-دار به لحاظ میزان جذب بودند. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، بین نوع جاذب‌ها در سطح احتمال ۵ درصد اختلاف معنی‌دار جذب وجود داشته است به طوری-که بیشترین جذب (۹۵ درصد) به خمیر کاغذ مکانیکی با وزن ۱ گرم و کمترین جذب (۴۲/۱ درصد) به خرده چوب با وزن ۰/۷۵ گرم مربوط می‌شود.

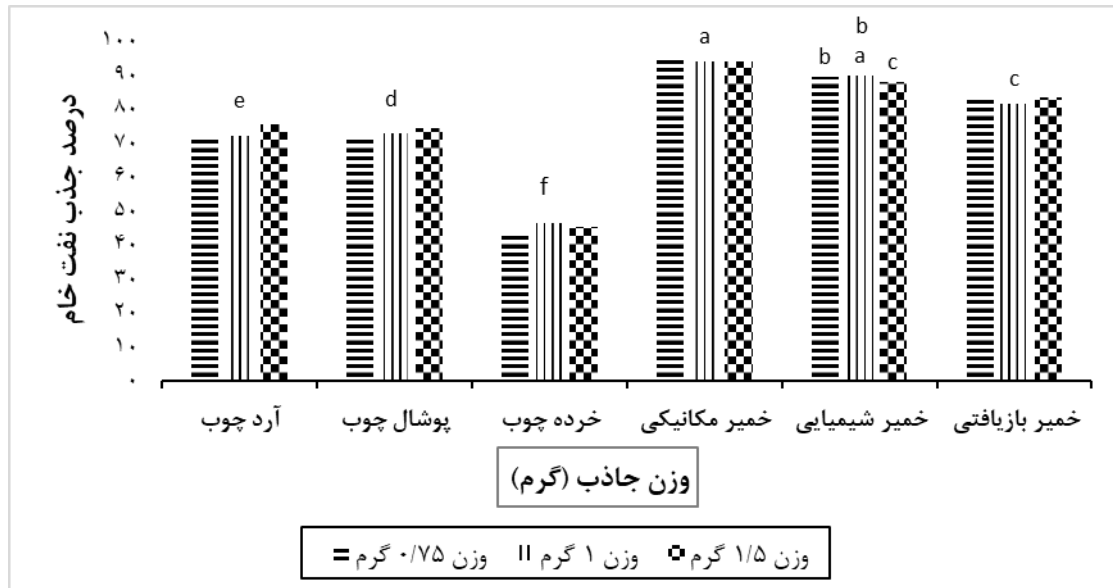
شکل ۲ تأثیر وزن و نوع جاذب را در غلظت نفت ۷/۵ میلی لیتر و دمای ثابت ۲۵ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد. تجزیه واریانس مقادیر جذب توسط جاذب‌ها نشان می‌دهد که بین میزان جذب جاذب‌های مختلف در سطح احتمال ۵ درصد اختلاف معنی‌داری وجود دارد و آزمون مقایسه میانگین‌ها نیز نشان داده است که مقادیر میانگین جذب در شش گروه قرارگرفته‌اند. همچنین تجزیه واریانس بین مقادیر جذب در وزن متفاوت جاذب‌ها نشان داد که تنها



شکل ۲: تأثیر نوع و وزن جاذب‌ها بر میزان جذب در غلظت ثابت نفت خام ۷/۵ میلی لیتر

مقادیر وزن جاذب‌ها نشان داد که فقط بین مقادیر خمیرکاغذ شیمیایی در سطح احتمال ۵ درصد اختلاف معنی‌دار وجود دارد. آزمایش‌ها نشان داد که بیشترین جذب مربوط به خمیرکاغذ مکانیکی با وزن ۰/۷۵ گرم با مقدار ۹۴/۸۴ درصد و کمترین جذب مربوط به خرده چوب با وزن ۰/۷۵ گرم با مقدار ۴۳/۹ درصد است.

شکل ۳ تأثیر وزن و نوع جاذب را در غلظت نفت ۱۰ میلی‌لیتر و دمای ثابت ۲۵ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد. تجزیه واریانس مقادیر جذب با جاذب‌ها نشان می‌دهد که بین میزان جذب جاذب‌های مختلف در سطح احتمال ۵ درصد اختلاف معنی‌داری وجود دارد و آزمون مقایسه میانگین‌ها نیز نشان داده است که مقادیر میانگین جذب در شش گروه قرارگرفته‌اند. همچنین تجزیه واریانس بین



شکل ۳: تأثیر نوع و وزن جاذب‌ها بر میزان جذب در غلظت ثابت نفت خام ۱۰ میلی‌لیتر

کاهش اندازه ذرات سطح تماس بیشتری برای نفت فراهم شده است. Choi و Cloud (۱۹۹۲) با به‌کارگیری جاذب‌های طبیعی کنف و استبرق برای جذب نفت خام و Husseien و همکاران (۲۰۰۹) با مطالعه حذف نفت خام به‌وسیله باقیمانده جو به همین نتیجه اشاره کردند، بر طبق این یافته‌های این تحقیق به این نتیجه رسیدند که افزایش سطح ویژه، موئینگی را افزایش داده و سبب افزایش جذب می‌شود [۲۲ و ۷]. پژوهشگرانی مانند Nwokoma و همکاران (۲۰۱۰)، در مطالعات خود بر روی جذب ترکیبات نفتی با پوسته بادام‌زمینی و Ibrahim و همکاران (۲۰۱۰) در مطالعه جذب ترکیب‌های روغنی به‌وسیله گیاه جو، کاهش اندازه ذرات و افزایش سطح جذب را دلیل برجذب بیشتر دانستند [۲۱ و ۲۰]. Hussein و همکاران (۲۰۰۹)، با بررسی جذب نفت خام به‌وسیله باگاس به این نتیجه دست یافتند که سطح در دسترس برای عمل جذب به ۲ دسته تقسیم می‌شود. سطح بین

در این پژوهش مشاهده شد که نفت خام مانند یک‌لایه سطح آب را به‌طور کامل می‌پوشاند. مولکول‌های تشکیل‌دهنده نفت غیر قطبی و بزرگ‌تر از مولکول‌های آب هستند. نیروی جاذبه بین مولکول‌های نفت و آب کمتر از نیروی جاذبه بین مولکول‌های نفت است، به همین دلیل قطرات نفت روی آب شناور می‌مانند [۱۱]. کم بودن چگالی ماده نفتی باعث می‌شود این ماده در عمق کمتری از مایع فرورفته و تماس مطلوب‌تری با جاذب داشته باشد و هر چه چگالی نفت خام کمتر باشد، فرآیند جذب روی آن بهتر صورت می‌پذیرد [۱۱]. در جاذب‌های خام چوبی (آرد چوب، پوشال و خرده چوب) جذب در وزن‌های جاذب افزوده‌شده به محیط آزمایش، متفاوت بود. در بین سه جاذب خام چوبی، کمترین جذب در خرده چوب‌ها مشاهده شد که این می‌تواند به دلیل سطح جذب کمتر و دانسیته بیشتر خرده چوب‌ها نسبت به پوشال و آرد چوب باشد. در دو جاذب پوشال و خاکاره به دلیل تغییر شکل و

در نتیجه میزان جذب بیشتری از خود نشان دادند. نتایج آزمایش نشان داد که هر چه غلظت نفت خام روی آب بیشتر باشد، به دلیل برخورد بیشتر نفت خام با ماده جاذب، جذب بیشتری اتفاق می‌افتد. در نتیجه غلظت نفت خام در میزان جذب تأثیرگذار بوده است.

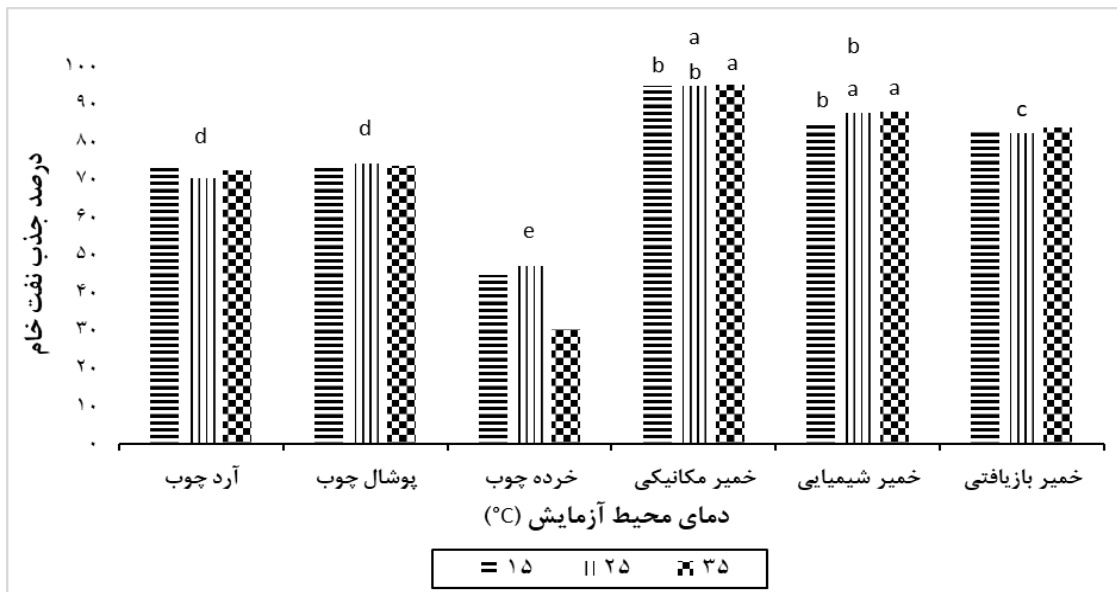
تأثیر دمای محیط آزمایش در میزان جذب نفت

خام با غلظت‌های متفاوت

در شکل‌های ۴ تا ۶ تأثیر دماهای محیط آزمایش ۱۵، ۲۵ و ۳۵ درجه سانتی‌گراد، انواع مختلف جاذب با وزن ثابت ۱ گرم و مقادیر متفاوت نفت خام ۵، ۷/۵ و ۱۰ میلی‌لیتر در میزان جذب نفت خام نشان داده شده است.

شکل ۴ تأثیر دما و نوع جاذب (با وزن ثابت ۱ گرم) بر میزان جذب در غلظت نفت ثابت ۵ میلی‌لیتر را نشان می‌دهد. تجزیه واریانس مقادیر جذب با جاذب‌ها نشان می‌دهد که بین میزان جذب جاذب‌های مختلف در سطح احتمال ۵ درصد اختلاف معنی‌داری وجود دارد و آزمون مقایسه میانگین‌ها نیز نشان داده است که مقادیر میانگین جذب در پنج گروه قرار گرفته‌اند. همچنین تجزیه واریانس بین مقادیر جذب به وسیله جاذب‌ها در دماهای مختلف نشان داد که بین مقادیر جذب با خمیر کاغذ مکانیکی و شیمیایی در سطح احتمال ۵ درصد اختلاف معنی‌دار وجود دارد. آزمایش‌ها نشان داد که بیشترین جذب مربوط به خمیر کاغذ مکانیکی با مقدار ۹۵ درصد و کمترین جذب مربوط به خرده چوب با مقدار ۴۴/۶ درصد است.

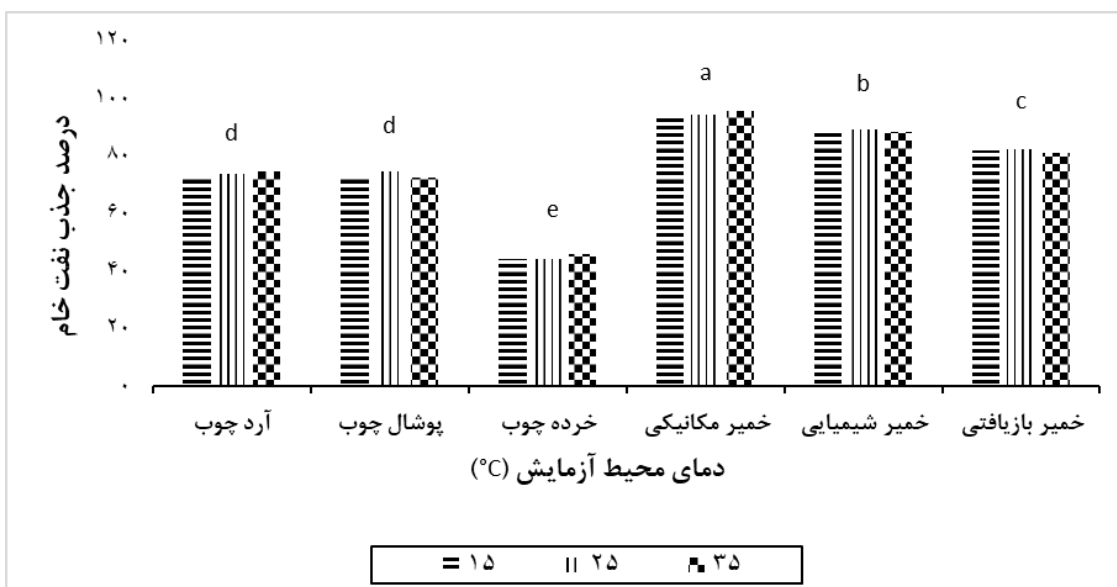
الیاف که سبب شکل‌گیری موینگی شده و این شکل جذب بیشتر مشاهده می‌شود و دوم سطح داخلی الیاف که به دلیل خلل و فرج ریزی که دارند مانند حفره‌ای برای جذب سیالات عمل می‌کنند. آن‌ها دریافتند که جذب در الیاف باگاس به هر دو صورت انجام شده است [۱۷]. در بین ۳ نوع جاذب فیبری (خمیر کاغذ) مورد استفاده به‌عنوان جاذب، خمیر کاغذ مکانیکی در هر سه وزن جاذب، بیشترین میزان جذب را نشان داد، به طوری که میزان جذب بیشتر از ۹۰ درصد بوده است. علت این امر می‌تواند به دلیل وجود مقدار زیاد لیگنین در خمیر کاغذ مکانیکی و در دسترس بودن آن در سطح الیاف هست. از آنجاکه لیگنین ماده‌ای با خاصیت آب‌گریزی هست، میزان جذب نفت خام در خمیر کاغذ مکانیکی نسبت به جاذب‌های دیگر بیشتر بوده است [۸]. Deschamps و همکاران (۲۰۰۳) در تحقیق روی الیاف پنبه خام و تیمار شده به این نتیجه رسیدند که سطح الیاف پس از تیمار دارای ساختار چربی‌دوست شده و پیوند نفت با این مولکول‌ها بیشتر شده و به افزایش جذب کمک کرده است. همچنین آن‌ها بیان کردند که در الیاف خام به دلیل حضور مواد استخراجی که ساختار چربی‌دوست دارند، جذب نفت خام افزایش یافته است [۹]. مشاهدات آزمایش نشان داد که در وزن برابر، حجم خمیر کاغذ مکانیکی نسبت به دو جاذب دیگر بیشتر بوده است. همچنین الیاف خمیر مکانیکی بسیار سبک بوده و در سطح باقی‌مانده و تماس فیزیکی بیشتری با لایه نفت خام تشکیل شده در سطح آب ایجاد کرده و سبب افزایش بیشتر جذب شده است. به‌طور کلی در بین ۶ جاذب، خمیر کاغذهای مورد استفاده به دلیل حجم بیشتر و دانسیته کمتر، سطح تماس بیشتری داشته و



شکل ۴: تأثیر دما بر میزان جذب در غلظت ثابت نفت خام ۵ میلی لیتر

جذب در پنج گروه قرار گرفته‌اند. همچنین تجزیه واریانس بین مقادیر دما در هر جاذب نشان داد که بین این مقادیر اختلاف معنی‌داری وجود ندارد. آزمایش‌ها نشان داد که بیشترین جذب مربوط به خمیرکاغذ مکانیکی با مقدار ۹۵/۳۳ درصد و کمترین جذب مربوط به خرده چوب با مقدار ۴۳/۹ درصد است.

شکل ۵ تأثیر دما و نوع جاذب (با وزن ثابت ۱ گرم) بر میزان جذب در غلظت ثابت نفت ۷/۵ میلی لیتر را نشان می‌دهد. تجزیه واریانس مقادیر جذب با جاذب‌ها نشان می‌دهد که بین میزان جذب جاذب‌های مختلف در سطح اختلاف ۵ درصد اختلاف معنی‌داری وجود دارد و آزمون مقایسه میانگین‌ها نیز نشان داده است که مقادیر میانگین



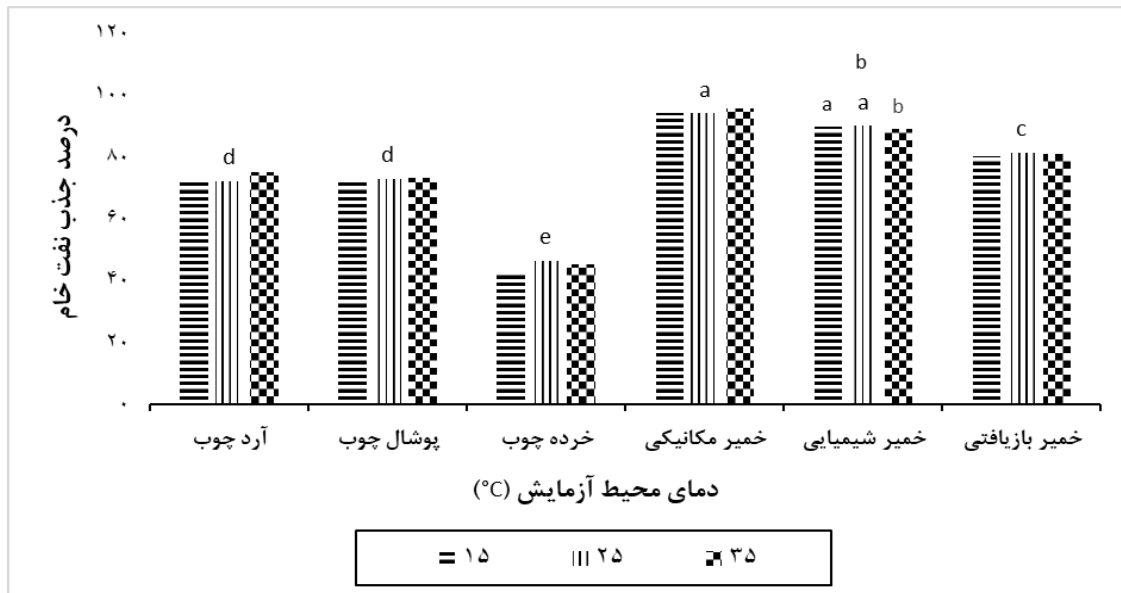
نمودار ۵: تأثیر دما بر میزان جذب در غلظت ثابت نفت خام ۷/۵ میلی لیتر

می‌دهد. تجزیه واریانس مقادیر جذب با جاذب‌ها نشان می‌دهد که بین میزان جذب جاذب‌های مختلف در سطح

شکل ۶ تأثیر دما و نوع جاذب (با وزن ثابت ۱ گرم) بر میزان جذب در غلظت ثابت نفت ۱۰ میلی لیتر را نشان

دار بود. نتایج آزمایش‌ها نشان می‌دهد که بیشترین جذب مربوط به خمیر کاغذ مکانیکی با مقدار ۹۵/۶۴ درصد و کمترین جذب مربوط به خرده چوب با مقدار ۴۲/۱ درصد است.

احتمال ۵ درصد اختلاف معنی‌داری وجود دارد و آزمون مقایسه میانگین‌ها نیز نشان داده است که مقادیر میانگین جذب در پنج گروه قرار گرفته‌اند. همچنین تجزیه واریانس بین مقادیر دما در هر جاذب نشان داد که این مقادیر تنها در خمیر کاغذ شیمیایی در سطح احتمال ۵ درصد معنی



شکل ۶: تأثیر دما بر میزان جذب در غلظت ثابت نفت خام ۱۰ میلی لیتر

[۹]. دلیل تفاوت در نتیجه‌گیری‌ها در مقالات متفاوت، می‌تواند به نوع ویژگی فیزیکی جاذب‌ها و ترکیب نفتی مرتبط باشد.

طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) از

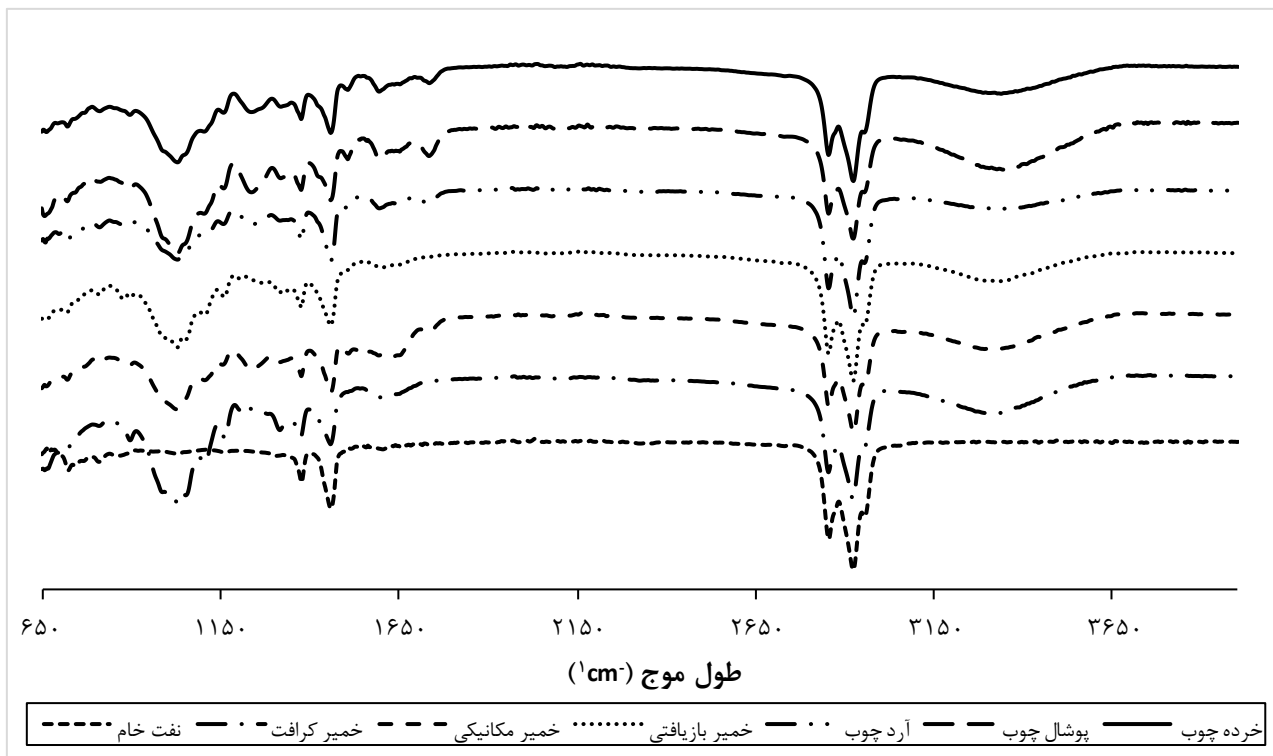
نفت خام و شش جاذب پس از جذب نفت خام

شکل ۷ طیف‌های FTIR نمونه نفت خام و شش جاذب مورد استفاده بعد از فرآیند جذب را نشان می‌دهد. در تمامی جاذب‌ها پیک‌های مشاهده‌شده در محدوده 3292 تا 3306 cm^{-1} نشان‌دهنده گروه OH موجود در آب تبلور مواد سلولزی، پیک در 1734 cm^{-1} نشان‌دهنده گروه‌های C=O کششی در همی سلولزها و پیک ایجادشده در محدوده 1237 cm^{-1} نشان‌دهنده گروه‌های C-O کششی در گروه آریل و پیک 1594 cm^{-1} در نمونه‌های خام چوبی نشان‌دهنده گروه C-O حلقه آروماتیک لیگنین هست [۱۹ و ۸]. این گروه‌های عاملی نقش مهمی در جذب آلودگی‌های آلی به دلیل واکنش با گروه‌های آلیفاتیک در نفت خام دارند [۸]. پیک‌های مربوط به همی

به‌طور کلی دما پارامتری مهم برای فرآیند جذب محسوب می‌شود که در فصول مختلف سال، تغییر می‌کند و روی ویسکوزیته نفت خام و ظرفیت جذب تأثیر دارد [۸]. Husseien و همکاران (۲۰۱۱)، در بررسی میزان جذب نفت خام با الیاف پنبه به این نتیجه دست یافتند که ظرفیت جذب با افزایش دما تا مقدار مشخص (دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد) افزایش و سپس کاهش می‌یابد [۱۰]. همچنین Liu و همکاران (۲۰۱۸)، بیان کردند که خصوصیات سطحی ماده جاذب مثل اندازه ذرات و تخلخل آن‌ها عامل محدودکننده و تأثیرگذار برای افزایش جذب با افزایش دما هست [۸]. بررسی نتایج تأثیر دما در این پژوهش نشان داد که دماهای مورد آزمایش در این تحقیق تأثیر قابل‌ملاحظه‌ای در میزان جذب نداشته است؛ بنابراین دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد که دمای محیط هست می‌تواند مناسب‌ترین دما از نظر صرفه اقتصادی در نظر گرفته شود. Deschamps و همکاران (۲۰۰۳) در بررسی جذب نفت خام با الیاف پنبه نیز به نتیجه مشابه دست یافتند و دمای محیط جذب تأثیری روی میزان جذب نداشته است

مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده جذب نفت خام توسط جاذب‌ها با شدت‌های متفاوت هست. وجود پیوندها در طیف‌سنجی نشان داد که جذب فقط به شکل سطحی انجام‌نشده و ماده جذب‌شونده وارد ساختار جاذب‌ها شده و به صورت شیمیایی جذب‌شده است که می‌تواند به دلیل ساختار فیبری جاذب‌ها باشد که با نیروی موینگی جذب‌شونده وارد ساختار آن‌ها شده است. Hussein و همکاران (۲۰۰۹) در پژوهش خود به بررسی تأثیر شعاع موینگی الیاف پنبه در ظرفیت جذب نفت خام پرداختند و در نتایج اشاره کردند که جذب نفت خام با شعاع موینگی رابطه مستقیم دارد [۷].

سلولز و لیگنین، در دو جاذب خمیر کاغذ شیمیایی کرافت و خمیر کاغذ بازیافتی به دلیل واکنش‌های مربوط به آماده‌سازی و حذف لیگنین در آن‌ها مشاهده نشد. همان‌طوری که در شکل دیده می‌شود در نمونه نفت خام که به‌عنوان شاهد بوده است، در عدد موج‌های cm^{-1} ۱۴۵۸، ۲۹۲۲، ۲۸۵۳ و ۱۳۷۵ پیک‌هایی مشاهده شده است که به ترتیب نشان‌دهنده CH_2 نامتقارن، OCH_2R و OCH_2O و CH_3 متقارن در گروه‌های هیدروکربن است [۲۳ و ۱۶]. پیک cm^{-1} ۱۴۵۸ در نمونه‌های خام چوبی و خمیر کاغذ بعد از جذب مشاهده شد که نشان‌دهنده گروه-های C-H در آلکن‌های ترکیب‌های نفتی است [۱۶]. پیک‌ها با شدت‌های متفاوت در تمام نمونه‌های جاذب



شکل ۷: طیف‌های FTIR نمونه نفت خام و جاذب‌ها پس از جذب

مکانیکی بیشترین مقدار جذب را داشته است. همچنین بررسی جذب در وزن‌های مختلف جاذب نشان داد که با افزایش وزن جاذب میزان جذب نیز افزایش داشته است؛ اما عملکرد جذب در سه سطح دمایی تفاوت چندانی نشان نداده است. بررسی پس از جذب نمونه‌ها با طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز، وجود پیک‌های مربوط به نفت

نتیجه‌گیری

در این پژوهش از جاذب‌های لیگنوسلولزی به شکل خام و تیمار شده جهت جذب نفت خام از سطح آب استفاده شد. بررسی آزمون‌های جذب با ۶ جاذب مختلف نشان داد که جاذب‌ها عملکرد متفاوتی داشته است. طوری که خرده چوب، کمترین مقدار جذب و خمیر کاغذ

قابلیت استفاده مجدد در عمل جذب را دارا می‌باشند. همچنین جاذب باقیمانده چه قبل از فشرده‌سازی و چه بعد از فشرده‌سازی به دلیل ساختارشان قابلیت استفاده به‌عنوان ماده سوختی در صنایع مختلف را خواهند داشت.

خام را به‌طور واضح نشان داده است. در جاذب‌های استفاده‌شده در پژوهش حاضر، پس از جذب نفت توسط جاذب‌ها با فشرده‌سازی جاذب‌ها، عمل واجذب اتفاق می‌افتد و نفت از ساختار جاذب‌ها خارج می‌شود؛ بنابراین

منابع

- [1] Besalatpur, A. A., Hajabbasi, M., Khoshgotarmanesh, A. and Afyuni, M., 2008. Investigation of pollutants contaminated with hydrocarbons around the Tehran refinery by plant provocation method. *Journal of Agricultural Science and Natural Resources*, 15 (4): 1-15.
- [2] Rasooli, M., Mahdavi Gurabi, M., Imam, R. and Naderi, A., 2012. Investigating the performance of adsorbent materials in order to clean up oil pollution in the Persian Gulf and suggest the use of nano-adsorbent technology in removing oil pollution from the sea. *Quarterly Viewpoint*, 1: 95-139.
- [3] Behraves, M., Amiri, N. and Ghadiri, F., 2016. Investigating the Effects of Oil Pollution on Aquatic Ecosystems. 3th Oil, Gas, Petrochemical and Sustainable Development Conference. Tehran, 7-8 May: 7 p.
- [4] Besalatpur, A. A. and Hajabbasi, M., 2009. Effect of Different Levels of Oil Pollutants in a Calcareous Soil on the Physical Purification of Petroleum Hydrocarbons. *Agricultural research: Water and soil and Plant in agriculture*, 8(1): 233-244.
- [5] Khodashenas, A., Raayae, A. and Abtahi, M., 2010. Examining the Benefits of Using Natural Adsorbents to Cleanup Oil Pollution. *National Conference on Safety Engineering and HSE Management*, Tehran, 8-10 March, 10 p.
- [6] Hasanzaadeh, A., Bastani, D. and Zabihi, F., 2013. The effect of sea water temperature on the absorption rate of oil spots by sawdust as absorbent. *National Conference on New Technologies in Chemistry and Chemical Engineering*, Tehran, 16 May: 9 p.
- [7] Hussein, M., Amer, A., El-Maghraby, A. and Taha, N., 2009. Availability of Barley Straw Application on Oil Spill Clean-up. *International Journal Environment Science Technology*, 6(1): 123-130.
- [8] Liu, L., Wang, L., Song, W., Yang, L., Yin, L., Xia, SH., Wang, Sh., James, P. and Song, Zh., 2018. Crude oil removal from aqueous solution using raw and carbonized *Xanthoceras sorbifolia* shells. *Environmental Science and Pollution Research*, doi.org/10.1007/s11356-018-2895-0. 10 p.
- [9] Deschamps, J., Caruel, H., Borredon, E., Bonnin, Ch. and Vignoles, Ch., 2003. Oil Removal from Water by Selective Sorption on Hydrophobic Cotton Fibers. 1. Study of Sorption Properties and Comparison with Other Cotton Fiber-Based Sorbents. *Environmental science and technology*, 37 (5): 1013-1015
- [10] Hussein, M., Amer, A. A. and Sawsan, I., 2011. Heavy oil spill cleanup using low grade raw cotton fibers: Trial for practical application. *Journal of Petroleum Technology and Alternative Fuels*, 2 (8). 132-140.
- [11] Hezbehnezhad, A. and Zarrinabadi, S., 2015. Laboratory study of the ability to reduce oil pollution in Arvand river water samples by sugar cane bagasse (Case study). *International Conference on Science, Engineering and Environmental Technology*, Tehran, 5-6 may, 8 p.
- [12] Razavi, Z. and Mir Ghaffari, N., 2017. The application of raw rice husk in the removal of crude from aquatic environments. *Journal of Iranian Chemistry and Chemical Engineering*, 35(1): 13-23.
- [13] Sayyad Amin, J., Abkenar, M. and Akbarzadeh, A., 2015. Laboratory review of the removal of oil pollutants from seawater by a combination of natural and synthetic adsorbents. *National and Specialized Conference on Environmental Research of Iran, Hamedan*, 6 August: 10 p.

- [14] Barati, A., Roshenas, M. and Hasannezhad, H., 2014. Synthesis of microcomposite graphetic gel absorbent of oil spots from saline water. 6th Water, Wastewater and Waste conference. Tehran, 14 December: 15 p.
- [15] Singh, V., Kendall, R., Hake, K. And Ramkumar, S., 2013. Crude oil sorption by raw cotton. Industrial and engineering chemistry research, 52: 6277-6281.
- [16] Onwuka, Ch., Agbaji, E., Ajibola, V. And Okibe, F., 2016. Kinetic studies of surface modification of lignocellulosic Delonix regia podsas sorbent for crude oil spill in water. Journal of applied research and technology, 14: 415-424.
- [17] Hussein, M., Amer, A. A. and Sawsan, I., 2009. Oil spill sorption using carbonized pith bagasse. Application of carbonized pith bagasse as loose fiber. Global NEST Journal, 11 (4): 440-448.
- [18] Radetic, M., Ilic, V., Radojevic, D., Miladinovic, R., Jovic, D. And Jovancic, P., 2008. Efficiency of recycled wool-based nonwoven material for the removal of oils from water. Chemosphere, 70: 525-530.
- [19] Zhang, Y., Yang, Sh., Wu, J., Yuan, T., and Sun, R., 2014. Preparation and Characterization of Lignocellulosic Oil Sorbent by Hydrothermal Treatment of Populus Fiber. Materials, 7: 6733-6747.
- [20] Nwokoma, D.B. and Anene, U., 2010. Adsorption of Crude Oil Using Meshed Groundnut Husk, Chemistry Production Process Model, 5(1): 9p.
- [21] Ibrahim, S., Wang, S. and Ang, H.M., 2010. Removal of Emulsified Oil from Oily Wastewater Using Agricultural Waste Barley Straw. Biochemistry Engineering Journal, 49(1): 78-83.
- [22] Choi, H.M. and Cloud, R.M., 1992. Natural Sorbents in Oil Spill Cleanup, Environ. Science Technology, 26(4): 772-776.
- [23] Salajeghe, A., 2011. Principles of instrumental analysis (vol 1). University Publication Center. Tehran. 434

Study on the ability of lignocellulosic materials to absorb crude oil from aqueous media

Abstract

Crude oil is a toxic product for biological systems and is an important contaminant in the marine environment. So far, many methods have been used to clean up oil pollution in the seas, one of which is purification by a variety of adsorbents. In this study, wood lignocellulosic sorbents of poplar species in three forms of sawdust, straw, and wood chips and fibers in three forms of chemical, mechanical and recycled pulp were investigated for the cleanup of oil contamination from the water surface. Also, the effect of adsorbent weight, temperature, and crude oil concentration, each in three levels, were other variables in this study. The results of the studies showed that the absorption rate of crude by the six different adsorbents with different weights and temperatures had a significant difference. Also, the results showed that among the adsorbents, mechanical pulp having the absorption rate of 90.5% and wood chips having the absorption rate of 39% had the highest and the lowest amount of purification of crude oil from aqueous media.

Keywords: Adsorbent, Environmental pollution, Crude oil, Lignocellulosic material.

Sh. Rezanezhad¹
N. Nazarnezhad^{2*}
S.H. Sharifi³

¹ Ph.D. Student of pulp and paper Industry, Agricultural Sciences and Natural Resources of Sari University, Iran

² Associate Professor, Department of Wood and Cellulose products. Faculty of Natural Resources, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Iran

³ Assistant Professor, Department of Wood and Cellulose products. Faculty of Natural Resources, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Iran

Corresponding author:
Nazarnezhad91@gmail.com

Received: 2019/12/16

Accepted: 2020/01/13