

تهیه و شناسایی خصوصیات کربن فعال حاصل از بیومس و بررسی کارایی آن در حذف علف کش آترازین از آب های آلوده

مهناز ترابی حکم آبادی^۱، احمد اله آبادی*^۲، غلامرضا موسوی^۳

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط و عضو کمیته تحقیقات دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، ایران.
۲. استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، ایران.
۳. استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.

چکیده

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۲/۲۴

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۴/۳۱

زمینه علف کش ها، از جمله آترازین، از مهم ترین آلاینده های نوپدید هستند که در پیکره آب های سطحی و زیرزمینی پیدا می شوند و برای سلامتی انسان و محیط خطرناک اند. «جذب» یکی از بهترین تکنیک هایی است که برای حذف آن ها از آب های آلوده استفاده می گردد. به همین دلیل در این پژوهش به بررسی حذف علف کش آترازین با استفاده از کربن اسکنبیل پرداخته شد.

روش کار در این پژوهش، از کربن حاصل از چوب انار و اسکنبیل جهت حذف علف کش آترازین استفاده شد؛ به این ترتیب که کربن های فوق با NH_4Cl و سپس در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت فعال سازی شد و سپس آزمایش های پارامتریک صورت گرفت و تأثیر pH، غلظت جاذب، غلظت آترازین و زمان تماس در حذف آترازین توسط دو کربن بررسی شد؛ در ادامه آزمایش های تعادل جذب انجام شد و ظرفیت جذب و ایزوترم های آن محاسبه گردید.

یافته ها نتایج نشان داد کارایی کربن حاصل از چوب اسکنبیل در شرایط بهینه در $pH = 7$ غلظت کربن ۰/۲ گرم بر لیتر، مدت زمان اختلاط ۵۰ دقیقه و غلظت ۲۵ میلی گرم در لیتر ۱۰۰٪ آترازین را حذف کند. کربن حاصل از چوب انار نیز در شرایط بهینه $pH = 6$ ، غلظت کربن ۰/۲ گرم بر لیتر و مدت زمان اختلاط ۵۰ دقیقه توانست ۹۱/۵٪ آترازین با غلظت ۲۵ میلی گرم بر لیتر را حذف کند. آزمایش های تعادل جذب نشان داد کربن اسکنبیل دارای ظرفیت جذب ۶۷۲ و کربن چوب انار ۶۴۵ میلی گرم بر گرم است.

نتیجه گیری براساس نتایج این پژوهش، کربن فعال حاصل از چوب درخت اسکنبیل و انار دارای ظرفیت جذب زیادی در حذف علف کش آترازین هستند و می توانند جاذب های اقتصادی و مؤثر در حذف این آلاینده از آب های طبیعی باشند.

کلیدواژه ها:

آب آلوده، کربن فعال، جذب، آترازین.

۱. مقدمه

برای سلامتی انسان و محیط خطرناک اند. آترازین به فرمول $C_8 H_{14} CLN_5$ یکی از علف کش های سیستمیک است که به میزان زیادی در نقاط مختلف دنیا به منظور کنترل علف های هرز پهن برگ در مزارع نیشکر، ذرت، آناناس و مزارع غله و

آفت کش ها یکی از مهم ترین گروه های آلاینده های خطرناک هستند که در بُعد وسیعی در پیکره آب ها یافت می شوند و

* نویسنده مسئول: احمد اله آبادی

نشانی: سبزوار، دانشگاه علوم پزشکی، دانشکده بهداشت، گروه بهداشت محیط

دورنگار:

تلفن: ۰۹۱۵۱۷۱۳۴۲۴

رایانه: ahmad_health@yahoo.com

شناسه ORCID: 0000-0002-7374-7637

شناسه ORCID نویسنده اول: 0000-0003-0063-5682

مجله علمی - پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، دوره ۲۶، شماره ۳، مرداد و شهریور ۱۳۹۸، ص ۲۷۲-۲۸۳

آدرس سایت: <http://jsums.medsab.ac.ir> رایانه: journal@medsab.ac.ir

شاپای چاپی: ۱۶۰۶-۷۴۸۷

که می‌تواند با هزینه اندکی آلودگی‌ها را حذف کند. مهم‌ترین مسئله در تکنولوژی جذب در کربن فعال این است که ظرفیت جذب کربن را بهبود بخشیم تا بتوانیم هزینه جذب توسط این روش را کاهش دهیم. به همین دلیل هنوز هم به آزمایش‌های جدید در مورد کربن‌های مختلف می‌پردازیم تا بتوانیم کربن‌هایی با ظرفیت جذب بیشتر پیدا کنیم و به وسیله آن‌ها قیمت حذف آلودگی را کاهش دهیم. به همین منظور، در این پژوهش با هدف تهیه کربنی با ظرفیت جذب مناسب و بومی به تهیه کربن فعال از چوب درخت اسکنبیل می‌پردازیم و پس از آماده‌سازی کربن فوق، راندمان آن را در حذف علف‌کش آترازین بررسی می‌کنیم.

۲. مواد و روش‌ها

این پژوهش یک مطالعه جذب به روش ناپیوسته بوده که پس از تهیه کربن فعال و بهینه‌سازی آن، متغیرهای مختلف مؤثر در جذب آترازین توسط کربن حاصل از چوب انار و اسکنبیل مورد آزمایش قرار گرفت که روش تهیه کربن و آزمایش‌های جذب در ذیل آمده است.

۲.۱. روش تهیه و خواص جاذب

چوب درخت کویری اسکنبیل با نام علمی Calligonum Comosum از شنزارهای اطراف شهرستان سبزوار و چوب درخت انار با نام علمی Pomegranate از باغات شهرستان سبزوار تهیه و در هوای آزاد خشک شد و سپس قطعه‌قطعه و به‌عنوان ماده اولیه کربن فعال استفاده گردید. ابتدا این قطعات پوست‌کنی شدند و در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت اتمسفر گاز نیتروژن به مدت ۲ ساعت تبدیل به بیوجار گردیدند. بیوجارهای به‌دست‌آمده توسط الک‌هایی با مش ۱۶-۲۰ دانه‌بندی و به گرانول کربن تبدیل شدند. گرانول‌های حاصله به NH_4Cl آغشته گردیدند تا در زمان فعال‌سازی انفجار آمونیوم سبب افزایش خلل و فرج کربن و در نتیجه افزایش ظرفیت جذب شوند. نسبت چار به کلرید آمونیوم ۱ تا ۱۰٪ وزنی بود و عمل اختلاط به مدت ۶ ساعت انجام شد؛ سپس محلول صاف و گرانول‌ها در هوای آزاد به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند و در محیط تحت خلأ در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد بیوجارهای فوق فعال‌سازی گردیدند [۱۴]. کربن‌های فعال حاصله ابتدا تحت آزمایش قرار گرفتند تا بهترین نسبت وزنی کلرید آمونیوم مشخص شود. در این آزمایش اولیه، ۰/۱ گرم از کربن‌های حاصل از نسبت‌های وزنی با ۵۰ سی‌سی محلول با غلظت ۲۵ میلی‌گرم در لیتر

دیگر محصولات کشاورزی و برای رفع علف‌های هرز باغات میوه به‌کار می‌رود و در پیکره آب‌ها نیز دیده می‌شود؛ همچنین در پساب کارخانجات تولید این علف‌کش غلظت بالایی از آن وجود دارد. سمی بودن آترازین برای انسان و حیوانات نیز ثابت شده است. آترازین بر سیستم‌های غدد درون ریز و تولیدمثلی تأثیر می‌گذارد و قرارگیری درازمدت در معرض این علف‌کش خطر ابتلا به سرطان سینه و تخمدان را افزایش می‌دهد [۱].

بنابراین آترازین به‌عنوان یک آلاینده آب و پساب باید از سیستم‌های تصفیه فاضلاب و همچنین از پیکره آب‌ها حذف گردد. از روش‌های مختلفی برای حذف این علف‌کش از آب‌های آلوده استفاده می‌شود. در این میان، روش‌های بیولوژیک در حذف آن کارایی کمی دارند و روش‌های شیمیایی نیز به دلیل هزینه زیاد و تولید محصولات فرعی مضر چندان پذیرفته نیستند؛ از همین رو جذب یکی از پرکاربردترین تکنیک‌هایی است که برای حذف این علف‌کش از جریان‌های آب‌های آلوده و فاضلاب استفاده می‌شود [۲]. بررسی مقالات نشان می‌دهد که جذب آترازین در کربن‌های مختلف متفاوت بوده و از کربن‌های معمولی و تغییریافته، چنددیواره و تک‌دیواره و بیوجارها برای جذب آترازین از آب‌های آلوده استفاده شده است [۳-۱۱]. برای مثال در مطالعه گوپتا [۴] در مورد حذف آفت‌کش‌ها از فاضلاب با استفاده از کربن فعال حاصل از تایرهای لاستیکی مستعمل به این نتایج دست یافتند که این کربن در یک سیستم بسته توانست متوکسی کلر، متیل پاراتیون و آترازین را در غلظت اولیه ۱۲ میلی‌گرم از هرکدام در شرایط بهینه و زمان ۶۰ دقیقه با ظرفیت جذب ۱۱۲، ۱۰۴/۹ و ۸۸/۹ میلی‌گرم بر گرم حذف کند. تانگ و همکاران [۹] در مطالعه حذف آترازین و مس از فاضلاب توسط کربن نانوتیوب چنددیواره مگنتیک به این نتایج دست یافتند که این کربن در شرایط بهینه آزمایش تعادل جذب با زمان اختلاط ۷ ساعت قادر است در غلظت اولیه ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر آترازین و ۸۰ میلی‌گرم بر لیتر مس به ترتیب به ظرفیت جذب ۳۸/۹۱ و ۴۰/۱۶ میلی‌گرم بر گرم دست یابد.

بنابراین خواص سطحی و ساختمانی جاذب در خواص جذب آن مؤثر خواهد بود [۱۲]. لذا کربن فعال باید از نظر قدرت جذب برای حذف ترکیبات آلی از فاضلاب‌های صنعتی مورد مطالعه قرار گیرد. فعال‌سازی شیمیایی نیز عامل مهمی است [۱۳]. به هر حال، جذب کربن فعال، در بین روش‌های تصفیه پیشرفته آب و فاضلاب، یک تکنولوژی ارزان‌قیمت است

پس از محاسبه ظرفیت جذب، توسط معادلات فروندلیچ و لانگمویر ایزوترم‌های جذب در این پژوهش محاسبه شد [۱۴].

۲.۳. سنجش آتزازین

آتزازین از شرکت سروا با درجه خلوص ۹۹٪ تهیه گردید و توسط آب مقطر در غلظت‌های مختلف رقیق‌سازی و به وسیله دستگاه HPLC (مدل کنور آلمان) با ستون C₁₈ با ابعاد ۲۵ در ۴/۶ در ۵ میلی‌متر با دکتور uv در طول موج ۲۳۰ نانومتر با فاز متحرک مخلوط متانول ۴۰٪ و آب ۶۰٪ با جریان یک میلی‌لیتر در دقیقه سنجش شد. با تزریق غلظت‌های ۵ تا ۴۰ میلی‌گرم در لیتر محلول آتزازین به دستگاه HPLC منحنی استاندارد آن با توجه به سطح زیر پیک هر غلظت ترسیم و R² آن محاسبه گردید [۹]. PH نمونه‌ها با استفاده از PH متر شرکت هچ اندازه‌گیری شد.

۳. یافته‌های پژوهش

۳.۱. نتایج خواص کربن

کربن‌های تهیه‌شده در غلظت‌های مختلف NH₄CL (صفر تا ۱۰٪ وزنی) نشان داد که کربن تهیه‌شده در غلظت ۲٪ وزنی نسبت به سایر غلظت‌های کلرید آمونیوم در مورد هر دو کربن درصد حذف بهتری را داراست و غلظت‌های کمتر و بیشتر از ۲٪ کلرید آمونیوم درصد حذف کمتری را داشتند. نتایج آزمایش سطح مخصوص (BET) نشان داد که کربن اسکنبیل دارای سطح ویژه ۱۴۷۳ مترمربع بر گرم، حجم روزه‌ها ۰/۸۱ سانتی‌مترمکعب بر گرم و قطر متوسط روزه‌ها ۲/۱۹ نانومتر است. همان‌گونه که در شکل ۱ آمده، محاسبه pH_{ZPC} کربن‌های فوق نشان داد که کربن اسکنبیل دارای pH_{ZPC} = ۷/۵ و کربن حاصل از چوب انار دارای pH_{ZPC} = ۶/۵ است.

اسپکترام FTIR جذب حاصل از چوب انار که در شکل ۱ نمایان است، چندین پیک جالب را نشان می‌دهد که نمودار تعدادی از گروه‌های فعال سطحی بر روی کربن فوق است. باندهای جذب در عدد موج‌های ۳۶۰۰-۳۲۰۰ (پیک باندهای ۳۴۴۳ cm⁻¹) نشانه حضور گروه‌های هیدروکسیل روی سطح کربن است. جذب در عدد موج ۲۹۲۲ cm⁻¹ برهم‌کنش‌های C-H آلیفاتیک با سطح جذب را نشان می‌دهد. جذب در عدد موج ۲۳۵۰ cm⁻¹ نشان‌دهنده ارتعاش کششی نامتقارن C=O در CO₂ است.

باندهای جذب قوی در عدد موج‌های ۱۴۲۰ cm⁻¹ تا ۱۰۹۰ cm⁻¹ حاکی از عملکرد اکسیژن در کشش گروه‌های کربوکسیلیک و کربوکسیلات در سطح کربن فعال هستند.

آتزازین در مدت ۱۵ دقیقه اختلاط و راندمان حذف آتزازین محاسبه و بهترین درصد وزنی NH₄CL تعیین شد.

پس از تهیه کربن، آزمایش‌های PH_{ZPC}، اندازه خلل و فرج، سطح مخصوص، گروه‌های فعال سطحی و مورفولوژی آن انجام شد. آزمایش PH_{ZPC} پس از اختلاط دوازده‌ساعته ۰/۱ گرم کربن در PH‌های ۲ تا ۱۲ و سپس صاف کردن و سنجش PH نهایی پس از اختلاط، PH_{ZPC} کربن به دست آمد که در این pH کربن دارای شارژ صفر است.

سطح مخصوص و اندازه خلل و فرج توسط جذب و واجذب ازت با آزمایش BET (برونر، اسمیت، تیلر) محاسبه شد.

گروه‌های فعال سطحی توسط آزمایش طیف‌سنج مادون قرمز (FTIR) در محدوده تابش ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ cm⁻¹ مشخص و مورفولوژی کربن توسط اسکن میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) شناسایی شد.

۲.۲. آزمایش‌های جذب

پس از تهیه بهترین کربن فعال حاصل از بیوچار اسکنبیل و انار، آزمایش‌های جذب در یک سیستم بسته انجام شد. در هر آزمایش، ۵۰ سی‌سی از محلول آتزازین در غلظت‌های ۰/۴-۰/۱ گرم در لیتر کربن، PH برابر ۲ تا ۸، زمان‌های تماس ۵ تا ۵۰ دقیقه و غلظت‌های ۱۰، ۲۵ و ۵۰ میلی‌گرم در لیتر آتزازین با سرعت ۱۰۰ دور در دقیقه مخلوط و سپس نمونه‌ها توسط فیلتر پلی‌امید ۰/۴۵ میکرومتر توسط پمپ خلأ صاف و آتزازین باقی‌مانده توسط دستگاه HPLC اندازه‌گیری و براساس فرمول زیر در هر آزمایش راندمان حذف آتزازین محاسبه شد.

$$\text{(فرمول ۱)} \quad \text{راندمان حذف آتزازین} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} * 100$$

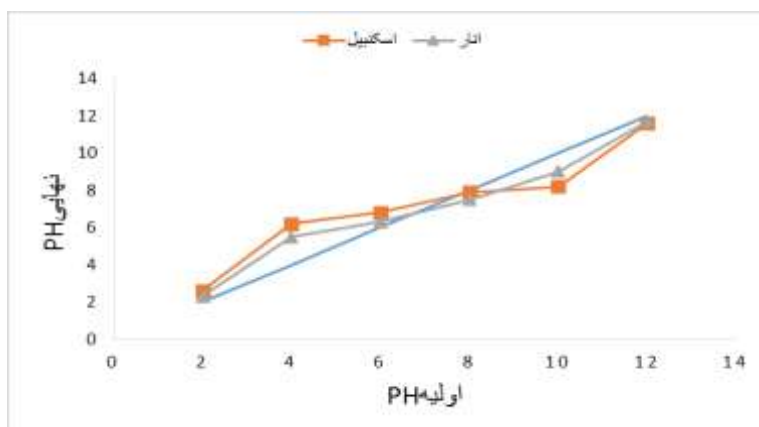
در این فرمول:

A₀: غلظت اولیه آتزازین؛

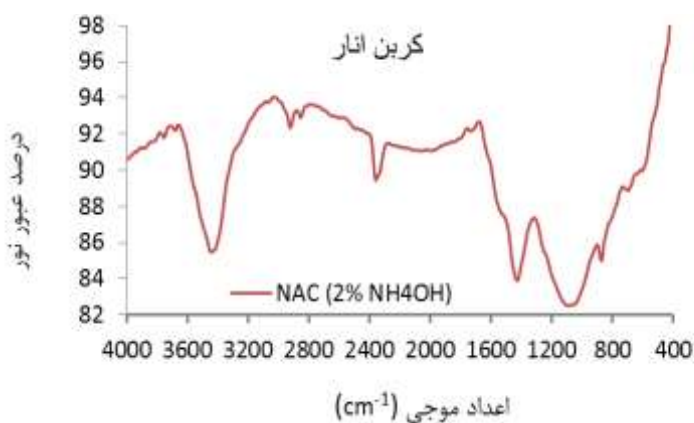
A_t: غلظت آتزازین پس از اختلاط با کربن است.

برای محاسبه ظرفیت جذب کربن فعال تهیه‌شده، آزمایش تعادل جذب انجام شد؛ به طوری که ۵۰ سی‌سی از محلول‌های ۲۵، ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر آتزازین تهیه و در هر کدام ۰/۱ گرم کربن فعال افزوده شد و در PH بهینه به مدت ۶ ساعت اختلاط صورت گرفت و نمونه‌ها صاف و غلظت آتزازین باقی‌مانده سنجش و سپس طبق فرمول ۱ راندمان حذف آتزازین محاسبه شد و پس از آن از طریق فرمول ۲ ظرفیت جذب به دست آمد.

$$\text{(فرمول ۲)} \quad \text{ظرفیت جذب} = \frac{A_0 - A_t}{M_{ads}} \text{ mg/g}$$



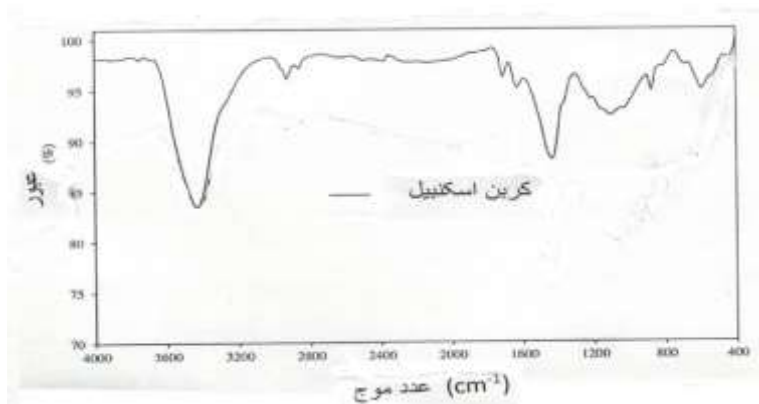
شکل ۱. بررسی pH_{zpc} دو کربن حاصل از چوب انار و اسکنبیل (زمان اختلاط ۱۲ ساعت، حجم نمونه ۵۰ سانتی متر مکعب، غلظت کربن ۰/۰۱ گرم)



شکل ۲. FTIR کربن حاصل از چوب انار

مشاهده شده در موج 2924cm^{-1} نشان دهنده باند C-H در گروه متیل است؛ وجود موج 1707cm^{-1} گویای باند C=O در اسید کربوکسیلیک و جذب موج مشاهده شده در 1628cm^{-1} نشان دهنده گروه های آمید است.

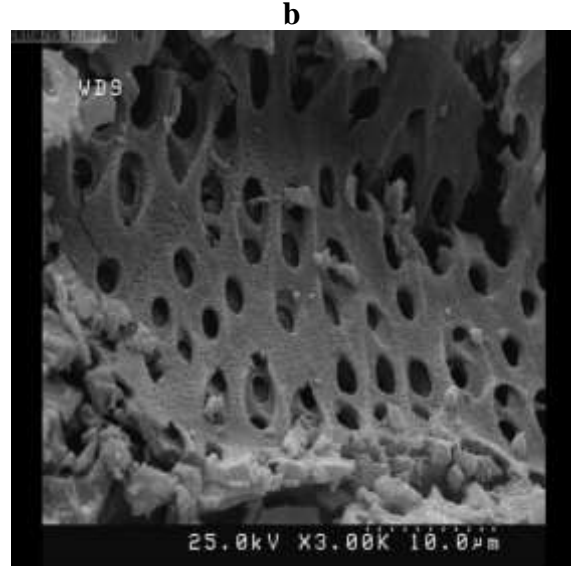
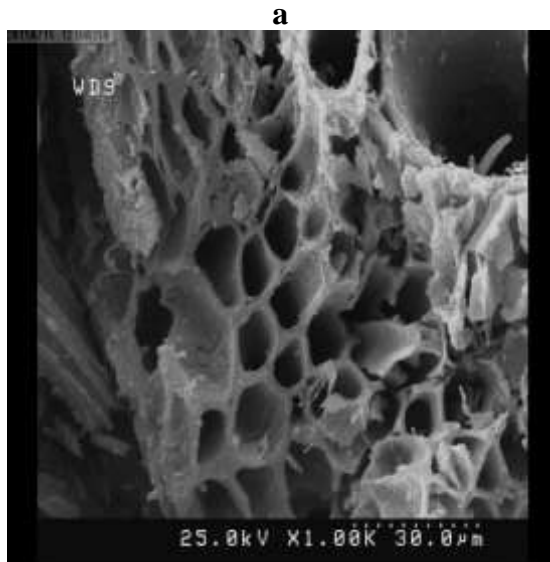
اسپکترام FTIR کربن حاصل از چوب اسکنبیل در شکل ۲ نشان می دهد که این کربن دارای جذب در عدد موج cm^{-1} 3430 تا 875 بوده و ماگزیمم جذب در موج 3430cm^{-1} است و این بدان معناست که کربن فوق دارای باندهای O-H و گروه هیدروکسیل در این موج است. همچنین باندهای



شکل ۳. FTIR کربن حاصل از اسکنبیل

مخصوص بالای این دو کربن به علت همین خلل و فرج زیاد و صاف و موازی قرار گرفتن مولکول‌های کربن‌های فوق است.

شکل ۳ نمایانگر اسکن میکروسکوپ الکترونیکی دو کربن است. این شکل نشان‌دهنده لوله‌های موازی و مشابه در ساختمان کربن حاصل از چوب انار و اسکنبیل است که احتمالاً سطح



شکل ۴. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی دو کربن (کربن اسکنبیل a، کربن انار b)

بودن این pH انتخاب نمی‌شود. نکته قابل توجه این است که این کربن تأثیرپذیری زیادی از pH نداشته و در pHهای متفاوت درصد حذف بالایی دارد و در محدوده وسیعی از pH عمل می‌کند. برعکس کربن حاصل از چوب انار دارای pH بهینه برابر ۶ است و در pHهای کمتر و بیشتر از آن دارای راندمان حذف کمتری است؛ به طوری که در pH برابر ۲ این کربن ۵۶٪ حذف دارد و با افزایش pH به ۶، درصد حذف به ۷۴/۵ افزایش می‌یابد و با افزایش pH به ۱۰، حذف کاهش و به ۴۳/۵٪ می‌رسد.

۳.۲. نتایج آزمایش‌های پارامتریک

۳.۲.۱. اثر pH

اثر pH محلول آتزازین بین ۲-۱۰ در جذب آن توسط کربن حاصل از چوب انار و اسکنبیل نشان داد که در غلظت ۲۵mg/l آتزازین زمان اختلاط ۱۵ دقیقه و میزان کربن ۰/۰۱ میلی‌گرم در لیتر، pH بهینه برای کربن حاصل از چوب اسکنبیل pH = ۷ است که به میزان ۸۰/۶٪ آتزازین حذف می‌شود. هرچند در pHهای بیشتر مثل pH = ۱۰، درصد حذف ۸۲/۴ است، به علت قلیایی بودن محیط و غیرکاربردی



شکل ۵. بررسی اثر pH در حذف آتزازین توسط دو کربن اسکنبیل و انار (غلظت کربن ۰/۰۲ گرم در لیتر؛ زمان اختلاط ۱۵ دقیقه؛ غلظت آتزازین ۲۵ میلی‌گرم در لیتر)

۳.۲.۲. اثر غلظت جاذب

کربن از ۰/۱ به ۰/۴ گرم در لیتر، درصد حذف از ۳۶٪ به ۹۰٪ افزایش می‌یابد. با توجه به اینکه مصرف جاذب یکی از موارد مهم در مطالعات جذب است، برای هر دو کربن غلظت بهینه جاذب ۰/۲ گرم در لیتر انتخاب می‌شود؛ چون درصد حذف این غلظت کربن درصدی است که می‌توان با افزایش زمان تماس و دمای محیط درصد حذف را افزایش داد و به ۱۰۰٪ رساند.

اثر غلظت ۰/۱ تا ۰/۴ گرم در لیتر کربن اسکنبیل و انار در محلول ۲۵mg/l آتزازین در زمان اختلاط ۱۵ دقیقه و PH بهینه برای هر دو کربن مطابق شکل ۶ نشان می‌دهد که حذف آتزازین در غلظت ۰/۱ گرم در لیتر اسکنبیل ۴۲٪ و با افزایش غلظت به ۰/۴ گرم در لیتر، درصد حذف ۱۰۰٪ می‌شود و برای کربن حاصل از چوب انار نیز با افزایش غلظت

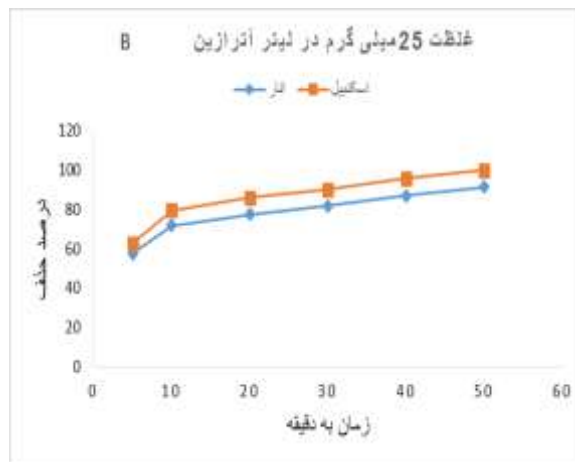
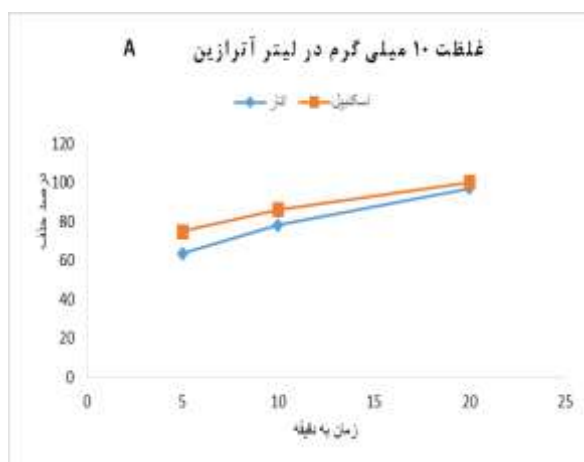


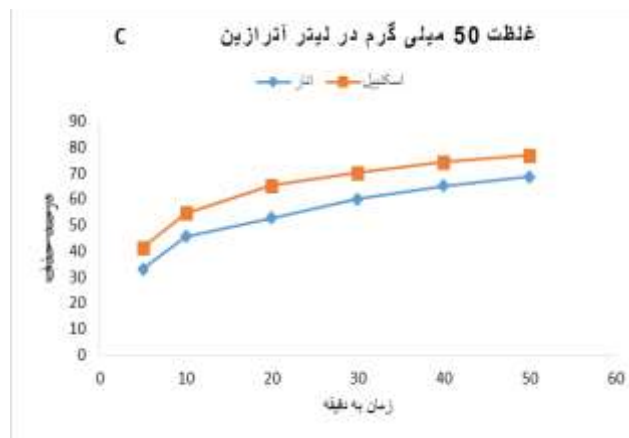
شکل ۶. بررسی اثر غلظت جاذب در حذف آتزازین توسط کربن اسکنبیل و انار (PH بهینه؛ غلظت آتزازین ۲۵ میلی گرم در لیتر؛ زمان اختلاط ۱۵ دقیقه)

۳.۲.۳. بررسی اثر زمان تماس و غلظت آتزازین

لیتر آتزازین وقتی زمان تماس از ۵ به ۵۰ دقیقه فزونی می‌گیرد، درصد حذف کربن اسکنبیل از ۶۲/۸ به ۱۰۰٪ و کربن حاصل از چوب انار از ۵۷/۶ به ۹۱/۵٪ افزایش می‌یابد. غلظت آتزازین نیز از عوامل مؤثر بر درصد حذف است؛ به طوری که در زمان ۲۰ دقیقه، وقتی غلظت آتزازین از ۱۰ به ۵۰ میلی گرم در لیتر افزایش می‌یابد، درصد حذف کربن اسکنبیل از ۱۰۰ به ۶۵/۴٪ و درصد حذف حاصل از چوب انار از ۱۰۰ به ۵۲/۷٪ کاهش می‌یابد.

برای بررسی اثر زمان تماس و غلظت آتزازین از سه غلظت ۱۰، ۲۵ و ۵۰ میلی گرم در لیتر آتزازین در زمان‌های اختلاط ۵ تا ۵۰ دقیقه استفاده شد. غلظت هر دو کربن ۰/۲gr/l و pH برای هر دو کربن بهینه است. در این بررسی که در شکل ۷ نتایج آن آمده است، با افزایش زمان تماس در هر سه غلظت، درصد حذف افزایش می‌یابد؛ به طوری که در غلظت ۲۵ میلی گرم در



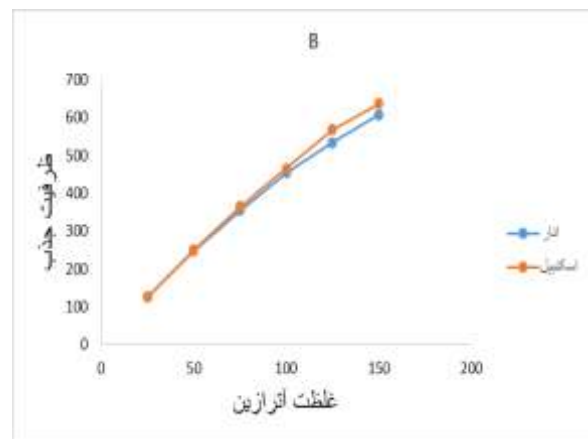
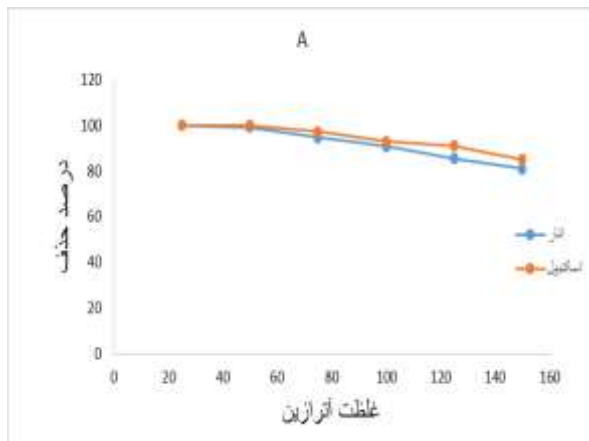


شکل ۷. بررسی اثر زمان در حذف علف کش آتزازین در سه غلظت ۱۰ (نمودار A)، غلظت ۲۵ (نمودار B) و غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر آتزازین (نمودار C) توسط دو کربن اسکنبیل و انار (غلظت کربن ۰/۲ گرم در لیتر، PH بهینه)

۳.۲.۴. نتایج آزمایش تعادل جذب

یکی از مهم ترین آزمایش ها در مطالعات مربوط به جذب بررسی ایزوترم های جذب و محاسبه ظرفیت جذب است. بنابراین غلظت های ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۲۵، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی گرم از آتزازین به مدت ۶ ساعت با مگنت ۱۰۰ دور در دقیقه و ۰/۲ گرم از هر کربن مختلط شدند که نتایج آن در شکل ۸ آمده است. براساس شکل ۸، با افزایش غلظت آتزازین درصد حذف در هر دو کربن کاهش می یابد؛ به طوری که در غلظت ۲۵ میلی گرم در لیتر آتزازین هر دو کربن حاصل از چوب اسکنبیل و انار ۱۰۰٪ حذف را نشان می دهند. ولی با افزایش

غلظت آتزازین به ۱۵۰ میلی گرم در لیتر، درصد حذف آن توسط کربن اسکنبیل به ۸۵٪ و در مورد کربن انار به ۸۱٪ کاهش می یابد. هرچند با افزایش غلظت آتزازین در آزمایش تعادل جذب درصد حذف کاهش می یابد، ظرفیت جذب در هر دو کربن افزایش را نشان می دهد. برپایه این نتایج، با افزایش غلظت آتزازین از ۲۵ به ۱۵۰ میلی گرم در لیتر ظرفیت جذب در مورد کربن حاصل از چوب انار از ۱۲۵ به ۶۰۷/۵ میلی گرم در لیتر و در مورد کربن حاصل از چوب اسکنبیل از ۱۲۵ به ۶۳۷/۵ میلی گرم در لیتر افزایش می یابد.

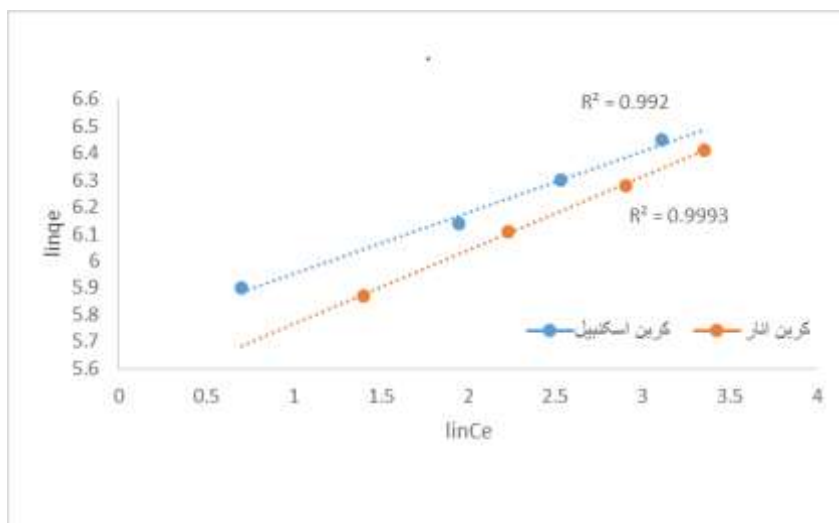


شکل ۸. بررسی میزان درصد حذف (نمودار A) و ظرفیت جذب آتزازین (نمودار B) دو کربن اسکنبیل و انار در آزمایش تعادل جذب (زمان اختلاط ۶ ساعت؛ غلظت کربن ۰/۲ گرم در لیتر)

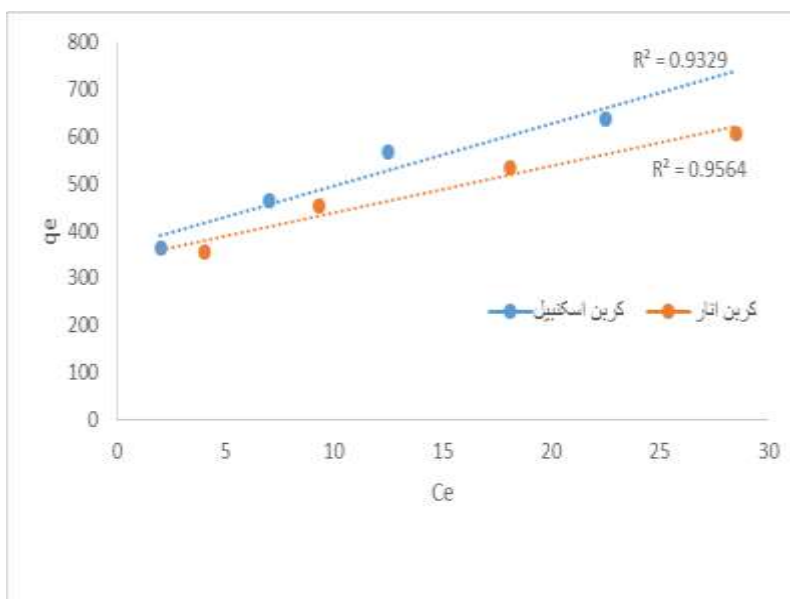
۳.۲.۵. بررسی ایزوترم های جذب

به منظور بررسی چگونگی جذب آتزازین بر روی دو کربن حاصل از چوب انار و اسکنبیل ایزوترم های لانگمویر و فروندلیچ برای دو کربن فوق محاسبه و ترسیم شد که در

شکل های ۹ و ۱۰ آمده است. چنان که از شکل های نام برده مشخص است، جذب آتزازین بر روی هر دو کربن از نمودار فروندلیچ تبعیت می کند؛ چون دارای R^2 بیشتری نسبت به نمودار لانگمویر است.



شکل ۹. نمودار ایزوترم فروندلیچ حذف آتزازین توسط دو کربن اسکنبیل و انار در آزمایش تعادل جذب (مدت اختلاط ۶ ساعت؛ غلظت کربن ۰/۲ گرم در لیتر)



شکل ۱۰. نمودار لانگمویر حذف آتزازین توسط دو کربن اسکنبیل و انار در آزمایش تعادل جذب (مدت اختلاط ۶ ساعت؛ غلظت کربن ۰/۲ گرم در لیتر)

۴. بحث و نتیجه گیری

دو کربن افزایش نشان می‌دهد. با افزایش PH به بالای PHZPC کربن شارژ منفی پیدا می‌کند و آتزازین نیز حالت مولکولی می‌یابد و جذب آتزازین روی کربن به سبب نیروی واندروالس بین آتزازین و گروه‌های فعال سطحی روی کربن است که به نظر می‌رسد در مورد کربن اسکنبیل این نیروی واندروالس بیشتر بوده و با افزایش PH در بالای PHZPC درصد حذف کمی افزایش می‌یابد. ولی در مورد کربن حاصل از چوب انار این نیروی واندروالس کمتر می‌شود و درصد حذف کاهش می‌یابد. تانگ و همکاران [۹] در بررسی جذب آتزازین روی کربن

نتایج تأثیر PH بر حذف آتزازین نشان داد که سطح دو کربن در PHهای اسیدی و کمتر از PHZPC دارای شارژ مثبت است و آتزازین نیز در PHهای اسیدی به فرم کاتیونی می‌باشد و این سبب می‌شود در PHهای اسیدی سطح کربن حالت دافعه داشته باشد و درصد حذف در PHهای پایین کم باشد. با افزایش PH هم حالت بار مثبت آتزازین کاهش می‌یابد و هم شارژ مثبت کربن کم می‌شود و در اطراف خنثی درصد حذف

مربوط به محدود شدن محل جذب بر روی کربن برای تعداد بیشتر مولکول‌های آترازین در محلول است؛ ولی افزایش ظرفیت جذب با افزایش غلظت آترازین در محلول در حضور مقدار ثابت ماده جاذب مربوط به افزایش انتقال جرم مولکول‌های آترازین در غلظت‌های بیشتر آن است که سبب افزایش ظرفیت جذب می‌گردد. این یافته‌ها با نتایج تحقیقات دیگران نیز همخوانی دارد؛ مثلاً در تحقیق موسوی و همکاران [۱۶] در جذب آموکسی سیلین بر روی جاذب چوب انار نیز نتایج مشابهی به دست آمد؛ ولی ظرفیت جذب کربن انار در جذب آموکسی سیلین به میزان ۴۲۵ میلی‌گرم بر گرم بود که نسبت به آترازین بسیار کمتر بود و این نشان می‌دهد کربن فوق در جذب آلاینده‌های مختلف ظرفیت‌های متفاوتی دارد و برای هر آلاینده باید بررسی جداگانه صورت گیرد. همچنین به علت وجود سطح مخصوص و گروه‌های فعال سطحی بیشتر کربن اسکنبیل نسبت به کربن چوب انار، ظرفیت جذب آن بیشتر است. نتایج ایزوترم‌های جذب نشان داد که هر دو کربن در جذب آترازین از ایزوترم فروندلیچ تبعیت می‌کنند؛ یعنی جذب آلاینده بر روی کربن‌ها به صورت چندلایه است و نقاطی که عمل جذب را انجام می‌دهند، دارای شرایط یکسانی نیستند.

نتیجه این است که جاذب‌های حاصل از چوب اسکنبیل و چوب انار که اثر آن‌ها در جذب آترازین در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفت، هر دو کربن ظرفیت و سرعت جذب بالایی در جذب آترازین و سایر مواد آلی داشته و علت وضعیت جذب بالا داشتن تخلخل بالا و دانسیته و نوع گروه‌های فعال سطحی در سطح آن‌هاست؛ بنابراین به دلیل ظرفیت و سرعت جذب بالا و بومی بودن و در دسترس بودن مواد پایه برای تهیه جاذب، این دو کربن به عنوان جاذب‌های مناسب و اقتصادی برای حذف سموم و علف‌کش‌ها و سایر آلاینده‌های نوپدید از منابع آب توصیه می‌شود.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل پژوهش بخشی از طرح پژوهشی مصوب شورای پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی سبزوار است که با کد اخلاق IR.MEDSAB.REC.1396.89 به تصویب رسیده است و بدین وسیله از این معاونت به جهت تأمین منابع مالی طرح فوق سپاس‌گزاری می‌کنیم.

نانوتیوب مگنتیک چنددیواره نیز نشان دادند که درصد حذف آن در $PH = 3$ پایین بوده و در PH بین ۴ تا ۹ تقریباً ثابت است.

چنان‌که در نمودار اثر غلظت کربن در حذف آترازین مشهود است، با افزایش غلظت هر دو کربن، درصد حذف آترازین افزایش یافته است. چینگ و همکاران [۱۳] نیز نشان دادند که با افزایش غلظت کربن بین ۰/۴-۰/۱۰ گرم در لیتر، راندمان حذف آترازین بهبود می‌یابد. افزایش راندمان حذف با افزایش غلظت جاذب مربوط به افزایش سایت‌های فعال در دسترس برای جذب در یک غلظت ثابت آترازین است. علت پتانسیل بالای جذب کربن حاصل از اسکنبیل در مقایسه با کربن حاصل از چوب انار در غلظت یکسان هر دو کربن می‌تواند مربوط به فعال بودن بیشتر گروه‌های فعال سطحی و همچنین زیاد بودن تعداد آن‌ها خصوصاً گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل باشد. همچنین بالا بودن سطح ویژه کربن اسکنبیل نسبت به چوب انار نیز می‌تواند یکی از دلایل زیاد بودن قدرت جذب کربن اسکنبیل باشد.

افزایش غلظت اولیه آترازین و زمان تماس مشخص کرد که با افزایش غلظت آترازین افزایش نیروی انتقال را خواهیم داشت؛ ولی به علت اشغال شدن محل‌های جذب روی کربن در غلظت‌های بالای آترازین راندمان حذف آترازین کاهش نشان می‌دهد. با افزایش زمان اختلاط، برخورد بین مولکول‌های آترازین و کربن افزایش می‌یابد و راندمان حذف بیشتر می‌شود؛ ولی نکته قابل توجه این است که در تمام غلظت‌ها، در مقایسه با مطالعات مشابه، هر دو کربن اسکنبیل و انار سرعت جذب بالایی دارند و بیش از ۵۰٪ ظرفیت جذب در ۵ دقیقه اول تکمیل شده است و در ۲۰ دقیقه کربن اسکنبیل به ۸۵٫۸٪ حذف راه می‌یابد؛ در حالی که در مطالعه کومار [۱۵] در مورد حذف آترازین از آب‌های آلوده توسط کربن فعال حاصل از ضایعات در مدت ۷۵ دقیقه به ۸۷٫۵٪ حذف راه یافتند. جذب سریع آترازین روی هر دو کربن انتقال جرم سطحی بالا را نشان می‌دهد که متأثر از در دسترس بودن محل‌های جذب روی جاذب است و همچنین فعل‌وانفعالات بالا و سریع مولکول‌های آترازین با سطح جاذب را نمایان می‌سازد.

بررسی نتایج آزمایش‌های تعادل جذب آترازین و مدل ایزوترم آن بر روی هر دو کربن نشان می‌دهد که کاهش راندمان جذب آترازین بر روی کربن با افزایش غلظت آن

References

[1]. Chen G-C, Shan X-Q, Zhou Y-Q, Shen X-E, Huang H-L, Khan SU, Adsorption kinetics, isotherms and thermodynamics of atrazine on surface oxidized

multiwall carbon nanotubes, J. Hazard. Mater 169 2009; 912-18.

- [2]. Avranci E, Hoda N, Studies on removal of metribuzin, bromacil, 2, 4-D and atrazine from water by adsorption on high area carbon cloth, *J. Hazard. Mater.* B112 2004; 163-68.
- [3]. Chingombe P, Saha B, Wakeman R, Sorption of atrazine on conventional and surface modified activated carbons, *J. Colloid Interface Sci.* 302 2006; 408-16.
- [4]. Gupta V-K, Gupta B, Rastogi A, Agarwal S, Navak A, Pesticides removal from waste water by activated carbon prepared from waste rubber tire, *J. Water Res.* 45 2011; 4047-55.
- [5]. Lladó J, Lao-Luque C, Ruiz B, Fuente E, Solé-Sardans M, Role of activated carbon properties in atrazine and paracetamol adsorption equilibrium and kinetics, *Process Saf, I. Environ.* 95 2015; 51-59.
- [6]. Nam S-W, Choi D-J, Kim S-K, Her N, Zoh K-D, Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon, *J. Hazard. Mater.* 270 2014; 144-52.
- [7]. Vanraes P, Willems G, Nikiforov A, Surmont P, Lynen F, Vandamme J, Durme I-V, Verheust Y-P, Van Hulle S-W-H, Removal of atrazine in water by combination of activated carbon and dielectric barrier discharge, *J. Hazard. Mater.* 299 2015; 647-55.
- [8]. Chen G-C, Shan X-Q, Wang Y-S, Effects of copper, lead, and cadmium on the sorption and desorption of atrazine onto and from carbon nanotubes, *J. Environ. Sci. Technol.* 42 2008; 8297-8302.
- [9]. Tang W-W, Zeng G-M, Gong J-L, Liu Y, Wang X-Y, Liu Y-Y, Liu Z-F, Simultaneous adsorption of atrazine and Cu (II) from wastewater by magnetic multi-walled carbon nanotube, *Chem. Eng. J. Eng.* 211-212 2012; 470-78.
- [10]. Yan X, Shi B, Lu J, Feng C, Wang D, Tang H, Adsorption and desorption of atrazine on carbon nanotubes, *J. Colloid Interface Sci.* 321 2008; 30-38.
- [11]. Jung C, Park J, Lim K-H, Park S, Heo J, Her N, Oh J, Yun S, Yoon Y, Adsorption of selected endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals on activated biochars, *J. Hazard. Mater.* 263 2013; 702-10.
- [12]. Pardo B, Ferrer N, Sempere J, Gonzalez-Olmos R, A key parameter on the adsorption of diluted aniline solutions with activated carbons: the surface oxygen content, *J. Chemosphere.* 162 2016; 181-88.
- [13]. Hu E, Hu Y, Cheng H, Performance of a novel microwave-based treatment technology for atrazine removal and destruction: sorbent reusability and chemical stability, and effect of water matrices, *J. Hazard. Mater.* 299 2015; 444-52.
- [14]. Moussavi Gh, Alahabadi A; Preparation, characterization and adsorption potential of the NH₄Cl-induced activated carbon for the removal of amoxicillin antibiotic from water. *J. Chemical Engineering.* 217 2013; 119-28.
- [15]. Pranab Kumar Ghosh; Ligv philip . Atrazine degradation in anaerobic environment by a mixed microbial consortium. *Water Res.* 38 2004; 76-83.
- [16]. Moussavi Gh, Yaghmaeian K, Alahabadi A, Karimi HR, Adsorption potential of the granular activated carbon for the removal of amoxicillin from water. *Journal of Sabzevar University of Medical Sciences.* 20 2013; 73-82. (Persian)]

Preparation, Characterization of Activated Carbon Biomass and Adsorption Potential of Atrazine Herbicide from Water Contaminated

Mahnaz Tora Bi Hokmabadi¹, Ahmad Allahabadi^{2*}, Gholamreza Moussavi³

1. Master's degree in Environmental Health Engineering and Student Research Committee of Sabzevar University of Medical Sciences, Iran.
2. Department of Environmental Health, School of Public Health, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran.
3. Department of Environmental Health Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

Abstract

Background Herbicides, including atrazine, are among the most important newly discovered contaminants found in water bodies and are hazardous to human health and the environment. adsorption is one of the best techniques used to remove these contaminants from contaminated water.

Materials & Methods In this study, two carbon from waste Pomegranate and calligonum Comosum were used to remove atrazine herbicide. After chemical activation these carbons with NH₄Cl, and then 800 ° C for 2 hours, parametric tests were performed and the effect of pH, adsorbent concentration, atrazine concentration and contact time were investigated; then absorption equilibrium tests; absorption capacity and its isotherms investigated for the removal of atrazine by two carbons were calculated.

Results The results showed that the carbon produced from the calligonum Comosum wood in optimal conditions at pH =7; carbon concentration 0.2 g/L, and the mixing time of 50 minutes could remove 100% atrazine at 25 mg/L . The carbon produced from pomegranate in optimal conditions pH =6; carbon concentration of 0.2 g/L and mixing time of 50 minutes could remove 91.5% atrazine to 25 mg/ L. Absorption equilibrium tests showed that the absorption capacity of carbon Calligonum Comosum and pomegranate were 672 and 645mg/g respectively.

Conclusion The results of this study showed that both carbons have high absorption capacity in the removal of atrazine herbicide and can be an effective and economical absorbent for the removal of this contaminant from natural waters.

Received: 2018/05/14

Accepted: 2018/07/22

Keywords: Contaminated water; Activated carbon; Adsorption; atrazin.