

امکان سنجی کاهش شوری آب توسط جاذب های زیستی پوسته برنج و صدف

فاطمه شکریان^۱، کریم سلیمانی^۲، قربانعلی نعمت زاده^۳، پوریا بی پروا^۴

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۲/۰۱

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۱/۲۳

چکیده

در پژوهش حاضر، ظرفیت جذب ترکیبات زیستی پوسته برنج و پوسته صدف مورد بررسی قرار گرفت. ذرات در ۵ اندازه ۸۴۱، ۴۰۰، ۱۷۷، ۱۲۵ و ۷۴ میکرومتر، با الکهای استاندارد ASTM دانه بندی شدند. محلولهای آب نمک با غلظت های در گستره (۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۵۰۰، ۳۰۰، ۲۰۰، ۷۵۰، ۱۰۰۰، ۳۰۰۰، ۵۰۰۰، ۷۰۰۰ و ۱۰۰۰۰ میلی گرم بر لیتر) تهیه گردیدند. تاثیر پارامترهای اندازه ذرات، مقدار جاذب، زمان تماس و سرعت بهم خوردن محلول بر حذف نمک سدیم کلراید، آزمایش های ایستا در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد مورد بررسی قرار گرفتند. در این روش محلول سدیم کلراید با مقادیر مشخصی از جاذب ها روی دستگاه شیکر با سرعت ثابت ۲۰۰ rpm و در فواصل زمانی ۱۰، ۱۵، ۲۵، ۳۵، ۴۵، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه مخلوط شدند. سپس نمونه ها در دستگاه سانتریفیوژ با سرعت ۱۰۰۰۰ rpm به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شده و محلول بالایی برای تیتراسیون کلر سنجی مورد استفاده قرار گرفت. تاثیر مقادیر مختلف جاذب ها بر میزان جذب نمک نشان می دهند که برای تمامی نمونه ها در مقدار ۲ گرم بیشترین جذب صورت گرفته است. با افزایش مقدار جاذب پوسته برنج و پوسته صدف از ۰/۵ گرم به ۲ گرم، درصد جذب به ترتیب از ۵۱ به ۵۸ و ۲۷ به ۴۲ درصد رسید. بررسی اثر اندازه ذرات جاذب بر میزان نمک جذب شده، نشان داد اندازه ۷۴ میکرون بیشترین کارایی را در جذب نمک دارد. پارامتر زمان تماس برای پوسته برنج ۲۵ دقیقه و صدف ۱۵ دقیقه به طور تقریبی ثابت و به تعادل رسیده است. طبق مدل های ایزوترمی، پوسته برنج از مدل لانگمویر و پوسته صدف از مدل فروندلیچ تبعیت می کند.

واژه های کلیدی: آب شور، جاذب های زیستی، ظرفیت جذب، مدل های ایزوترمی.

- ۱- استادیار گروه مهندسی آبخیزداری، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ۰۹۱۱۳۵۱۳۹۲۳، f.shokrian@sanru.ac.ir
- ۲- استاد گروه مهندسی آبخیزداری، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ۰۹۱۱۱۵۲۱۸۵۸، solaimani2001@yahoo.co.uk. (مسئول مکانیه)
- ۳- استاد پژوهشکده ژنتیک و زیست فناوری طبرستان، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ۰۹۱۲۱۳۲۸۳۳۷، Gh.nematzadeh@sanru.ac.ir
- ۴- استادیار گروه علوم پایه، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ۰۹۱۱۴۵۹۰۸۸۷، P. bipolarva@sanru.ac.ir

مقدمه

ایران حدود ۰/۴۵ میلیون تن می باشد (شامحمدی حیدری و خواجه، ۱۳۸۹). پوسته شلتوک به دلیل دارا بودن رشته فراوان، پروتئین، سیلیس و گروه‌های تابعی خاص، فرایند جذب را به صورت مطلوبی امکان پذیر می‌نماید (Han et al, 2006). بنابراین استفاده از پوسته شلتوک به عنوان یک جاذب نه تنها کم هزینه و سهل الوصول خواهد بود بلکه باعث کاهش آلودگی‌های محیط زیست نیز می‌شود (توکلی و طباطبایی، ۱۳۷۸).

شامحمدی حیدری (۱۳۸۶) از پوسته شلتوک اصلاح شده توسط محلول سدیم بیکربنات برای حذف کادمیم از محلول آبی استفاده نمود. همچنین بررسی بازده جذب برای تیمارهای مختلف و غلظت های ۰/۱ و ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر کادمیم نشان داد که با کاهش غلظت اولیه محلول، بازده جذب افزایش می یابد. عابدی و اصفهانی (۱۳۹۱) از نانو ذرات خاکستر پوسته برنج و بادام برای نمک زدایی آب استفاده کردند، نتایج نشان داد که بیشترین کاهش مقدار EC تا ۹۴ درصد مربوط به نانوذرات خاکستر پوسته برنج بود.

یوسفی و همکاران (۱۳۹۲) برای حذف سرب از محلول های آبی از پوسته صدف دو کفه ای استفاده نمودند، نتایج حاکی از آن بود که پوسته صدف توانایی جذب یون های دو ظرفیتی سرب را داراست و این توانایی بعلت مکانیسم جذب سطحی و تبادل یونی می باشد.

(Ajmal et al, 2003) با استفاده از پوسته شلتوک خام و پوسته شلتوک اصلاح شده توسط فسفات، جذب کروم، کادمیم، روی و نیکل را مورد مطالعه قرار داده و نشان دادند که نیکل و کادمیم با استفاده از پوسته شلتوک اصلاح شده توسط فسفات بهتر جذب می شود و میزان جذب به زمان تماس، غلظت، دما، مقدار جاذب و pH محلول بستگی دارد.

(Tarley et al, 2004) استفاده از پوسته شلتوک اصلاح شده را به عنوان یک جاذب طبیعی برای فلز

با توجه به رشد جمعیت جهان که منجر به رشد بسیار سریع صنایع مختلف گردیده و هر یک به نحوی مصرف کننده منابع آب هستند، موجب کاهش شدید منابع آب سطحی و زیرزمینی شده و ضرورت برنامه‌ریزی دقیق جهت دستیابی به منابع جدید آبی را ایجاب می‌کند. در سال‌های اخیر توجه خاصی به انواع مختلفی از جاذب های طبیعی و مواد هزینه- اثر بخش نظیر پوست درختان، کیتوزان، زئولیت، زغال چوب، لجن آلود، گل قرمز و سایر زائدات کشاورزی (نظیر پوسته برنج) و پسماندهای صنعتی (نظیر خاکستر فرار و زغال)، به منظور حذف انواع مختلفی از مواد سمی و فلزات سنگین معطوف شده است. پوسته صدف دو کفه ای از جمله موادی است که پس از مرگ صدف ها در سواحل دریایی به راحتی یافت می شود. جمع آوری و تهیه این پوسته ها که به وفور در سواحل دریا وجود دارد کار آسانی است. پوسته صدف های دریایی حاوی مقدار زیادی از ترکیبات آلی و ماکرو ملکول ها نظیر کیتین می باشد. که توانایی جذب بسیاری از آنیون ها و کاتیون ها را دارد (Hamidpour et al, 2010; Issabayeva et al, Moussavi and Khosravi, 2010, 2008).

پوسته صدف دو کفه‌ای شامل دو قسمت اصلی آلی و معدنی می باشد. بخش آلی آن در تعیین ساختار پوسته نقش اصلی را دارد و به طور معمول، ۰/۱ تا ۵ درصد کل وزن یک پوسته را شامل می شود. قسمت اعظم بخش آلی آن از فیبرهای پروتئینی تشکیل شده است. کیتین یکی از عناصر کلیدی پوسته صدف و مهم‌ترین بخش اجزای آلی آن می باشد. کربنات کلسیم مهم‌ترین واحد معدنی پوسته صدف است که حدود ۹۵ درصد ساختار آن را تشکیل می دهد (Keith et al, 1993; Weiss et al, 2006).

پوسته شلتوک یکی از مهم ترین پسماندهای کشاورزی است که از استحصال برنج از شلتوک در کارخانه های برنجکوبی بدست می آید. تولید سالانه پوسته شلتوک در جهان حدود ۱۰۰ میلیون تن، و در

تهیه نمونه‌های محلول نمک کلرید سدیم

در این تحقیق حذف نمک سدیم کلراید (NaCl) با وزن مولکولی معادل ۵۸/۵g/mol مورد مطالعه قرار گرفت. برای انجام این فرایند، محلول‌های آب نمک با غلظت‌های در گستره (۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۳۰۰، ۵۰۰، ۷۵۰، ۱۰۰۰، ۳۰۰۰، ۵۰۰۰، ۷۰۰۰ و ۱۰۰۰۰ میلی گرم بر لیتر) تهیه شدند. محلول پایه^۱ به غلظت ۱۰۰۰۰ میلی گرم بر لیتر با حل کردن ۱۰ گرم سدیم کلراید در ۱ لیتر آب مقطر تهیه و محلول‌های با غلظت مورد نظر از طریق رقیق کردن محلول پایه بدست آمدند. قابل ذکر است که دلیل انتخاب غلظت‌های مختلف آب نمک بدست آوردن حداکثر ظرفیت جذب جاذب‌ها بوده است.

روش آزمایشگاهی ایستا^۲

به منظور مطالعه اثر پارامترهای مورد بررسی در این پژوهش از قبیل اندازه ذرات جاذب، مقدار جاذب، زمان تماس و سرعت بهم خوردن محلول بر حذف نمک سدیم کلراید آزمایش‌های ایستا در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد انجام شدند. در این روش، ۵۰ میلی‌لیتر از محلول سدیم کلراید با غلظت مشخص ۵۰ میلی گرم بر لیتر و pH خنثی با مقادیر مشخصی از جاذب‌های مورد استفاده مخلوط و روی دستگاه شیکر با سرعت ثابت ۲۰۰ rpm و در فواصل زمانی ۱۰، ۱۵، ۲۵، ۳۵، ۴۵، ۶۰، ۱۲۰ دقیقه مخلوط شدند. سپس نمونه‌ها در دستگاه سانتریفیوژ با سرعت ۱۰۰۰۰ rpm به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ و محلول بالایی برای تیتراسیون کلر سنجی مورد استفاده قرار گرفتند.

تیتراسیون کلر سنجی

برای تعیین میزان کلر موجود در نمونه‌ها از نیترات نقره ($AgNO_3$) ساخت شرکت مرک^۳ با غلظت ۰/۰۲ مولار و کرومات پتاسیم (K_2CrO_4) به عنوان

کادمیم و سرب، مورد مطالعه قرار دادند. نتایج بدست آمده نشان داد که پوسته شلتوک اصلاح شده با محلول ۰/۷۵ مولار سود سوزآور نسبت به پوسته شلتوک خام از ظرفیت جذب بیشتری برای هر دو فلز برخوردار است. همچنین مطالعات ایزوترم‌ها نشان داد که مدل لانگمویر از تطابق بیشتری نسبت به فروندلیچ برخوردار است. (Abdel Ghani et al, 2007)، از پوسته شلتوک، چوب ذرت و خاک اره برای حذف سرب از محلول آبی استفاده کردند. زمان تعادل بعد از ۱۲۰ دقیقه حاصل شد. آنها نشان دادند که با کاهش غلظت اولیه یون فلزی، راندمان جذب سرب توسط جاذب‌های مختلف افزایش می‌یابد.

مواد و روش‌ها

تهیه جاذب‌ها

پوسته برنج، از شالیزارهای حومه شهر ساری در استان مازندران تهیه گردید. قبل از استفاده به عنوان جاذب، چندین بار با آب مقطر برای حذف گرد و غبار آبکشی شده و در آن با دمای $80^{\circ}C$ به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید. پوسته برنج خشک شده توسط دستگاه آسیاب خرد و به صورت پودر در آمد. سپس به منظور بدست آوردن اندازه‌های مختلف (در ۵ اندازه) از الک‌های استاندارد ASTM با قطر منافذ ۲۰ (۸۴۱ میکرومتر)، ۴۰ (۴۰۰ میکرومتر)، ۸۰ (۱۷۷ میکرومتر)، ۱۲۰ (۱۲۵ میکرومتر) و ۲۰۰ (۷۴ میکرومتر)، برای دانه بندی استفاده گردید. پوسته صدف مورد استفاده در این تحقیق (Cerastoderma lamarica) از ساحل دریای مازندران جمع آوری گردید. به منظور حذف زائدات از آن‌ها چندین بار با آب مقطر شسته شدند و در آن با دمای $100^{\circ}C$ به مدت ۲۴ ساعت خشک گردیدند. سپس برای سایز بندی آن‌ها از روش بالا استفاده گردید.

1- Stock solution

2- Batch

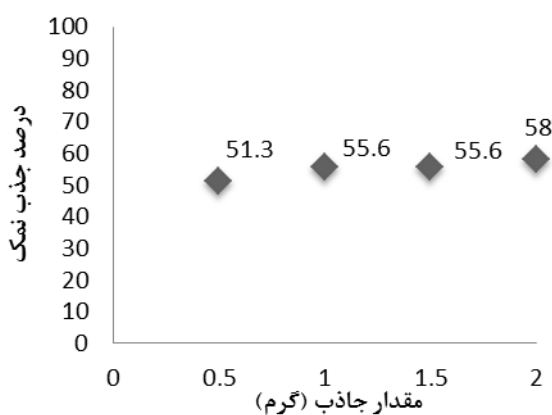
3- Merck

گرفته است، یعنی در این نقطه به تعادل می‌رسند. در ارتباط با جاذب پوسته برنج و پوسته صدف افزایش مقدار جاذب از ۰/۵ گرم به ۲ گرم، درصد جذب بترتیب از ۵۱ به ۵۸ و ۲۷ به ۴۲ افزایش داشتند. از آن جایی که اختلاف معنی‌داری بین این مقادیر برای پوسته برنج مشاهده نگردید از ۰/۵ گرم جاذب و برای پوسته صدف ۱ گرم استفاده شد.

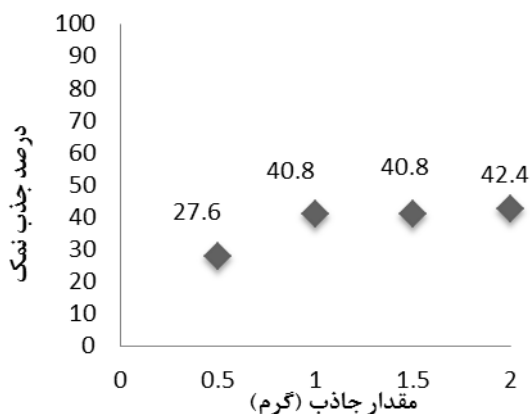
معرف و حجم ۵۰ میلی لیتر محلول آب نمک جهت تیتراسیون کلرسنجی استفاده گردید.

تاثیر مقدار جاذب در کاهش نمک با روش نا پیوسته

اشکال (۱) و (۲) تاثیر مقادیر مختلفی از جاذبها را بر میزان جذب نمک نشان می‌دهند. نتایج حاکی از آن است که در مقدار ۲ گرم، بیشترین جذب صورت



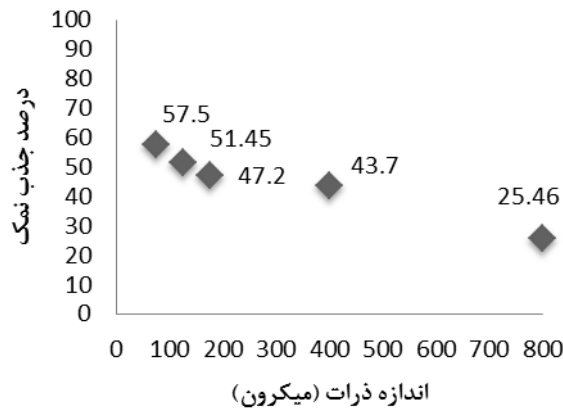
شکل (۱): تاثیر مقدار جاذب پوسته برنج بر میزان جذب نمک



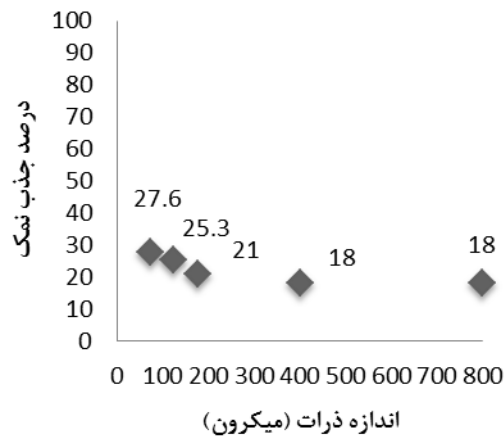
شکل (۲): تاثیر مقدار جاذب پوسته صدف بر میزان جذب نمک

شکل (۳) از ۲۵ درصد به ۵۷ درصد و پوسته صدف شکل (۴)، از ۱۸ درصد به ۲۷ درصد رسید.

تاثیر اندازه ذرات جاذب با روش نا پیوسته با کوچک‌تر شدن اندازه ذرات از ۸۴۱ میکرون به ۷۴ میکرون درصد جذب نمک توسط پوسته برنج



شکل (۳): تاثیر اندازه ذرات جاذب پوسته برنج بر میزان جذب نمک

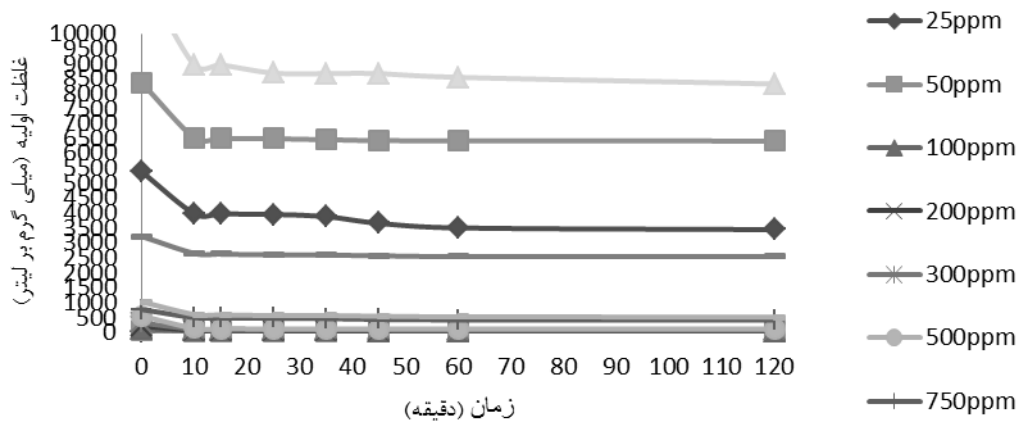


شکل (۴): تاثیر اندازه ذرات جاذب پوسته صدف بر میزان جذب نمک

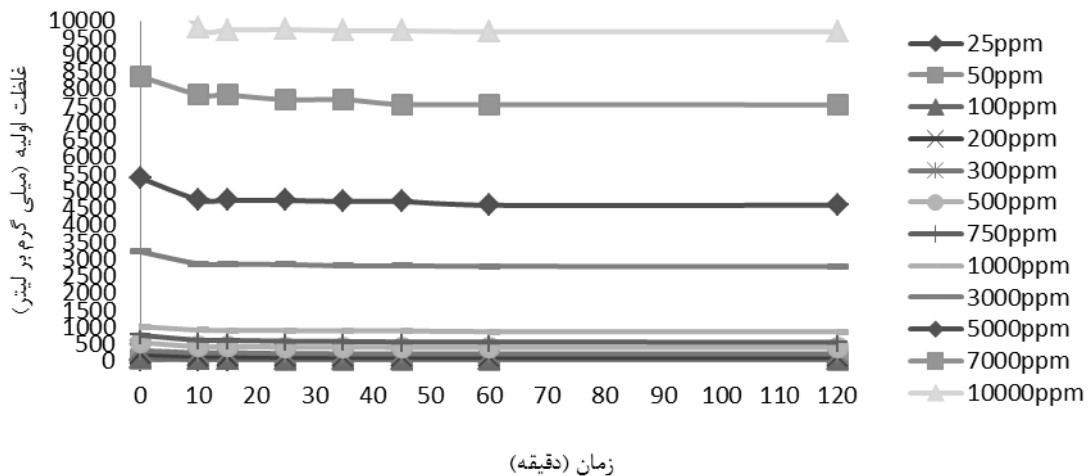
شکل (۵) برای پوسته برنج و (۶) مرتبط با پوسته صدف، ظرفیت جذب در هر زمان (Q_t) با زمان افزایش می‌یابد و سپس به یک مقدار ثابت می‌رسد و نمک بیشتری از محلول حذف نمی‌گردد.

اثر زمان تماس و غلظت اولیه نمک با روش نا پیوسته

تاثیر زمان تماس در فواصل ۱۰-۱۲۰ دقیقه با غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم بر لیتر و مقادیر مشخصی از جاذب‌ها بررسی شد. همانطور که مشاهده می‌شود



شکل (۵): میزان جذب نمک پوسته برنج بر حسب زمان در غلظت های ۱۰۰۰۰-۲۵ میلی گرم بر لیتر



شکل (۶): میزان جذب نمک صدف بر حسب زمان در غلظت های ۱۰۰۰۰-۲۵ میلی گرم بر لیتر

میزان ظرفیت جذب (میلی گرم بر گرم) K_L : ثابت لانگمویر یا ثابت تعادلی (لیتر بر میلی گرم) می باشد 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 می شود که دارای شیب $1/n$ و عرض از مبدا $1/q_m K$ می باشد.

مدل فروندلیچ توسط معادله (۳) بیان می شود:

$$\log q_e = \log K_f + 1/n \log C_e \quad (3)$$

q_e : غلظت تعادلی نمک روی جاذب (mg/g)
 k_f : ثابت فروندلیچ که نشان دهنده ظرفیت جذب جاذب است $(L/mg)^{1/n}$ (mg/g)

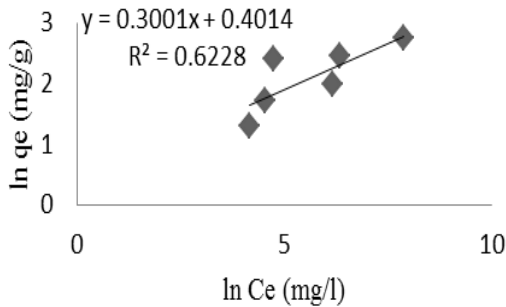
ایزوترم های جذب سطحی

به منظور پی بردن به مکانیزم های جذب سطحی نمک توسط جاذب های زیستی پوسته برنج و صدف، داده های جذب توسط مدل های لانگمویر و فروندلیچ آنالیز شدند. این دو معادله بطور گسترده برای توصیف جذب سطحی در محیط های آبی مورد استفاده قرار گرفته است. مدل لانگمویر توسط معادله (۲) بیان می شود:

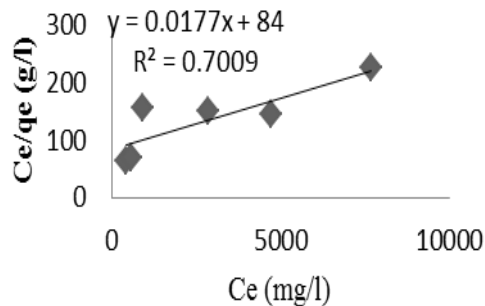
$$1/q_e = 1/q_{max} + (1/K_L q_{max}) (1/C_e) \quad (2)$$

C_e : غلظت تعادلی (میلی گرم بر لیتر) q_e : میزان ماده جذب شده (میلی گرم بر گرم) q_{max} : بیشترین

جاذبها محاسبه گردید. اختصاص مقدار بزرگ q_{max} در پوسته برنج نشان از جذب بسیار بالای این جاذب در جذب نمک می‌باشد. همچنین پوسته صدف ضریب جذب حداکثر ۱۰۷ میلی گرم بر گرم را به خود اختصاص داده است. نتایج حاصل مبین آن است که مقدار ضریب تبیین (R^2) برای جذب نمک سدیم کلراید توسط جاذب پوسته برنج برابر ۰/۹۶ است. یعنی نشان دهنده تناسب خوب مدل تک لایه ای لانگمویر می باشد. جاذب پوسته صدف از مدل ایزوترمی فروندلیچ تبعیت می کنند و مقدار ضریب تبیین منتج از آن ۰/۸۹ می باشد.



شکل (۸): ایزوترم جذب سطحی فروندلیچ برای پوسته برنج

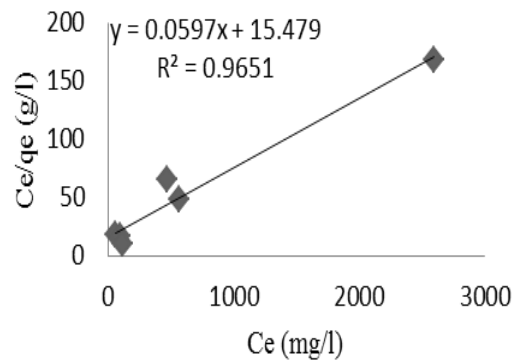


شکل (۹): ایزوترم جذب سطحی لانگمویر برای پوسته صدف

Ce: غلظت تعادلی نمک در محلول (mg/l).
 شدت جذب سطحی 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 $\log K_f$ می‌باشد. مقادیر ضرایب حداکثر ظرفیت جذب (q_{max}) و ثابت لانگمویر (KL) در ایزوترم جذب لانگمویر توسط رگرسیون خطی برای جاذب پوسته برنج در جدول (۱) و برای پوسته صدف در جدول (۲) بدست آمده است. همچنین مدل جذب چند لایه‌ای فروندلیچ نیز برای ارزیابی داده‌های حاصل مورد بررسی قرار گرفت و مقادیر ضرایب ثابت فروندلیچ (K_f) و شدت جذب سطحی (n_f) نیز برای

جدول (۱): پارامترهای لانگمویر و فروندلیچ برای جذب سطحی نمک سدیم کلراید بر روی پوسته برنج

K_L	q_{max}	R^2
۰/۰۰۰۱	۵۰۹	۰/۹۶
K_f	n_f	R^2
۱/۴۹	۳/۳۳	۰/۶۲

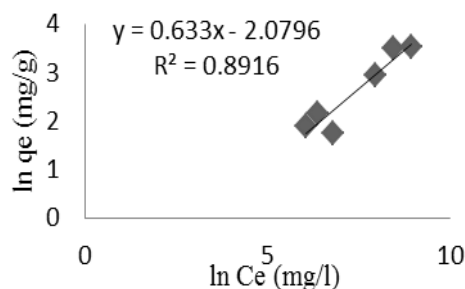


شکل (۷): ایزوترم جذب سطحی لانگمویر برای پوسته برنج

غلظت های بالای جاذب باشد، زیرا تراکم منجر به کاهش سطح فعال جاذب می شود (Rao et al, 2009). طبق یافته های (Chen et al, 2010) افزایش مقدار جاذب کارایی حذف را کاهش می دهد. این امر به دلیل سطح فعال جاذب و عوامل دینامیکی مانند افزایش باند های آزاد بر روی جاذب است. از طرف دیگر بر اساس بررسی های (Wan and Hanafiah, 2008) و (Bulut and Aydin, 2006) با افزایش مقدار جاذب درصد جذب نمک زیاد می شود. علت این افزایش این است که با افزایش مقدار جاذب، تعداد سایت های فعال جذب که بر روی جاذب می تواند در اختیار یون های سدیم کلراید قرار گیرد، افزایش می یابد. با این حال مقدار نمک جذب شده در واحد جرم جاذب یک روند کاهشی را نشان می دهد. این روند کاهشی در روند جذب با افزایش مقدار جاذب به خاطر تعداد زیاد سایت های غیر اشباع جذب است. در واقع با افزایش مقدار جاذب تعداد زیادی از سایت های جذبی که می تواند در عمل جذب شرکت نماید به دلیل محدود بودن تعداد یون های سدیم کلراید به صورت آزاد باقی خواهد ماند.

بررسی تاثیر اندازه ذرات جاذب بر جذب نمک

درصد حذف نمک به اندازه ذرات جاذب سطحی وابسته می باشد. توزیع اندازه ذرات در جاذب مهم است و بر سرعت جذب آن اثر می گذارد. ساختمان و توزیع اندازه حفره ها تا حد زیادی وابسته به نوع ماده اولیه می باشد (اسفرم و فتحی، ۱۳۹۲). همانطور که در اشکال (۳) و (۴) دیده می شود افزایش جذب در نتیجه کاهش اندازه ذرات به زیاد بودن مساحت سطح نسبت داده می شود. بعلاوه ذرات ریزتر سریع تر از ذرات درشت تر عمل جذب را انجام می دهند. اما بتدریج بعلاوه عوامل مختلفی همچون طول مسیر نفوذ، یا مقاومت در انتقال جرم و مسدود شدن برخی از مسیرهای نفوذ، از اکثر سطوح درونی ذرات برای جذب سطحی احتمالاً استفاده نمی شود در نتیجه از کارایی جذب سطحی ممکن است کاسته شود (سعادتجو و همکاران، ۱۳۸۷). با کوچک شدن اندازه ذرات جاذب



شکل (۱۰): ایزوترم جذب سطحی فروندلیچ برای پوسته صدف

جدول (۲): پارامترهای لانگمویر و فروندلیچ برای جذب سطحی نمک سدیم کلراید بر روی صدف

K_L	q_{max}	R^2
۰/۰۰۰۱	۱۰۷	۰/۷۰
K_f	n_f	R^2
۰/۱۲	۱/۵۷	۰/۸۹

بحث و نتیجه گیری

بررسی تاثیر مقدار جاذب در کاهش نمک

در ارتباط با تاثیر مقدار جاذب در کاهش نمک، با افزایش مقدار جاذب مصرفی، میزان حذف افزایش یافته است. یعنی بدلیل افزایش تعداد جایگاه های جذبی موجود و بدنبال آن افزایش دسترسی مولکول های ماده جذب شونده به مکان های جذب روی انواع جاذب های مورد مطالعه در مقابل مقدار ثابتی از غلظت آب نمک می باشد (Xiao et al, 2010; Erdem et al, 2005; Wang et al, 2008). از طرفی با افزایش مقدار جاذب، احتمال ایجاد برهم کنش بین ذرات جاذب افزایش می یابد که منجر به کاهش میزان جذب می شود (Kang et al, 1998). کاهش ظرفیت جذب با افزایش مقدار جاذب ممکن است ناشی از اشباع نشدن جایگاه های فعال روی سطح جاذب در طول فرایند جذب باشد، دلیل دیگر این امر می تواند واکنش های ذره ای نظیر تراکم و یا تجمع ناشی از

به دلیل افزایش نسبت سطح به حجم و در نهایت افزایش مساحت سطح، تعداد سایت های تعویض یون افزایش یافته و راندمان جذب افزایش می یابد. در این رابطه (Ok et al, 2007) نشان دادند که با کوچک شدن اندازه ذرات زئولیت راندمان جذب آن برای فلزات سنگین افزایش می یابد به طوری که با کاهش قطر ذرات زئولیت تا حد ۲ میلی متر افزایش قابل توجهی در راندمان حذف فلز مشاهده نمود اما راندمان جذب برای قطره های زیر ۲ میلی متر تقریباً یکسان بود. بنابراین از جاذب هایی با اندازه ذرات ۷۴ میکرومتر بدلیل درصد جذب بیشتری از نمک استفاده گردید. در مطالعات (Annadurai et al, 2002) پوسته فندق و پوسته بادام از ظرفیت جذب کمتری نسبت به جاذب های مشابه در مطالعه محمدی گله زن و شامحمدی (۱۳۹۱) دارند. دلیل آن را می توان بزرگتر بودن قطر ذرات جاذب در مطالعات آنادورای و همکاران نسبت به مطالعه حاضر دانست.

بررسی اثر زمان تماس و غلظت اولیه نمک

زمان تماس پارامتر مهمی برای استفاده مناسب از یک جاذب در زمینه های کاربردی بوده و بیانگر سرعت جذب در بین پارامترها است (Sar and Tuzen, 2009); (Ozer and Ozer, 2003). راندمان حذف و ظرفیت جذب با زمان تماس رابطه مستقیم دارد. ظرفیت جذب مرتبط با جاذب ها در هر زمان (Q_t) افزایش می یابد و سپس به یک مقدار ثابت می رسد و نمک بیشتری از محلول حذف نمی گردد، که زمان مربوط به آن را زمان تعادل (t_e) گویند. در این زمان مقدار نمک جذب شده برابر با حداکثر ظرفیت جذب جاذب می باشد. مشاهده می شود که در زمان ۱۰ دقیقه ابتدایی منحنی جاذب ها شیب تندی داشته و ظرفیت جذب به سرعت افزایش یافته است. این حالت ممکن است به دلیل وجود مکان های فعال زیاد و اشباع نشده در سطوح خارجی جاذب باشد (Amin, 2009). اما در ادامه با افزایش زمان شیب به تدریج کند شده و در نهایت این زمان برای پوسته برنج ۲۵ دقیقه و صدف

۱۵ دقیقه به طور تقریبی ثابت و به تعادل رسیده است. ثابت شدن ظرفیت جذب و یا دستیابی به نقطه تعادل در زمان های ذکر شده برای جاذب ها می تواند ناشی از پر شدن مکان های فعال روی سطح جاذب و یا کامل شدن ظرفیت جاذب باشد (Yazdanbakhsh et al, 2011). در غلظت های پایین زمان مورد نیاز برای رسیدن به تعادل کمتر بوده در حالیکه در غلظت های بالا این زمان افزایش می یابد. با افزایش غلظت اولیه نمک، مقدار نمک جذب شده نیز افزایش می یابد به نحوی که می توان گفت حذف نمک تحت تاثیر غلظت اولیه می باشد. نتایج مشابه در خصوص جذب متیلن بلو بر روی کربن فعال حاصل از گیاه بامبو (نی) (Hameed et al, 2007)، زائادات کتان (Ertas et al, 2010) و خاکستر فرار (Basava and Ram Mohan, 2006 Rao) حاصل شده است.

تفسیر ایزوترم های جذب تعادلی

ایزوترم های جذب چگونگی فعل و انفعال بین جاذب و جسم جذب شونده را تشریح می کند. لذا همواره به عنوان یک فاکتور اساسی جهت تعیین ظرفیت یک جاذب و بهینه نمودن مصرف جاذب مد نظر می باشد. دو رابطه ای که کاربرد زیادی برای توصیف ایزوترم های جذب در سیستم های جامد-مایع دارند معادلات لانگمویر و فروندلیچ هستند که در این تحقیق بکار گرفته شدند (محمودی و همکاران، ۱۳۹۰) و (خلقی و همکاران، ۱۳۹۱) و (Langmuir, 1916؛ Freundlich, 1906). یک فرض پایه از تئوری لانگمویر بدین صورت است که جذب بصورت هموزن است. به نظر می رسد که ماده جذب شونده یک منطقه را اشغال می کند و جذب دیگری در آن منطقه رخ نمی دهد. عبارتی دیگر جذب فقط در مکان های خاص و همگن و بدون هیچ واکنشی بین ملکول های ماده جذب شونده و جاذب اتفاق می افتد (کاکاوندی و همکاران، ۱۳۹۲). در مدل لانگمویر هرچه Q_{max} بیشتر باشد، جذب فلز به جاذب نیز بیشتر بوده است. این پارامترها معیارهای خوبی برای مقایسه جذب های

Raji ،Rao and Bhole, 2001 ؛ Jimenez et al, 2005 et al, 1997). با توجه به n بدست آمده از برازش مدل فروندلیچ بر داده های جذب می توان چنین نتیجه گیری نمود که جذب یون های سدیم کلراید روی جاذب های مورد مطالعه از مطلوبیت خوبی برخوردار است.

نتیجه گیری

در این پژوهش به بررسی ظرفیت جذب ترکیبات زیستی پوسته برنج و پوسته صدف پرداخته شد. نتایج حاصل موید آن است که با کوچک شدن اندازه ذرات جاذب ها به دلیل افزایش نسبت سطح به حجم تعداد سایت های تعویض یون افزایش یافته و راندمان جذب افزایش می یابد. بنابراین از جاذب هایی با اندازه ذرات ۷۴ میکرومتر استفاده گردید. تاثیر مقادیر مختلف جاذب ها بر میزان جذب نمک نشان می دهند که برای تمامی نمونه ها در مقدار ۲ گرم بیشترین جذب صورت گرفته است. از آن جایی که اختلاف معنی داری بین مقادیر استفاده شده مشاهده نگردید برای پوسته برنج از ۰/۵ گرم و پوسته صدف از ۱ گرم جاذب استفاده شد. در ارتباط با پوسته برنج و پوسته صدف ظرفیت جذب در هر زمان (Q_t) افزایش یافته و سپس به یک مقدار ثابت می رسد و نمک بیشتری از محلول حذف نمی گردد، که این زمان را زمان تعادل (t_e) می نامند. در زمان تعادل مقدار نمک جذب شده برابر با حداکثر ظرفیت جذب جاذب می باشد. این زمان برای پوسته برنج ۲۵ دقیقه و صدف ۱۵ دقیقه برآورد شده است. طبق مدل های ایزوترمی، پوسته برنج از مدل تک لایه ای لانگمویر و پوسته صدف از مدل چند لایه ای فروندلیچ تبعیت می کند.

متفاوت می باشد (نقی زاده و اسماعیلی، ۱۳۹۳). همچنین اختصاص مقدار بزرگ Q_{max} در پوسته برنج نشان از جذب بسیار بالای این جاذب در جذب نمک می باشد. مدل فروندلیچ در غلظت های کم فلز در محلول جواب می دهد ولی در غلظت های زیاد از فلز این مدل مقدار جذب بیشتری از مقدار حقیقی را نشان می دهد لذا در غلظت کم، همخوانی مدل با واقعیت مناسب است ولی در غلظت های بالا پس از جذب لایه اول فلز، تمایل یون فلزی به جذب مجدد روی لایه جذب شده کم می شود و پدیده دفع روی سطح زیاد شده لذا مقادیر پیش بینی شده از واقعیت دور می شوند. مقدار ضریب تبیین (R^2) برای جذب نمک توسط جاذب پوسته برنج برابر ۰/۹۶ است که نشان دهنده تناسب خوب مدل تک لایه ای لانگمویر می باشد. عبارتی نماینده انطباق ریاضی خیلی خوب بوده و این انطباق ممکن است بدلیل توزیع همگون سایت های جذب بر روی سطوح این جاذب ها باشد. بنابراین نتایج مذکور بیان می کند که توزیع جایگاه های فعال روی سطوح جاذب پوسته برنج یکنواخت بوده و متعاقب آن جذب در مکان های همگن رخ داده است. همچنین مطالعات ایزوترمی (Tarley et al, 2004) نشان داد که مدل لانگمویر از تطابق بیشتری نسبت به فروندلیچ برخوردار است.

همچنین ضریب فروندلیچ (n) که نشان دهنده مطلوبیت جذب است باید در محدوده ۱ تا ۱۰ قرار گیرد تا جذب مطلوب شناخته شود. از آن جایی که مدل فروندلیچ بر اساس جذب تک لایه ای بر روی مکان های جذب هتروژن و دارای انرژی های نابرابر و غیرهمسان بنا نهاده شده است. اگر مقدار n نزدیک به ۱ باشد هتروژن بودن سطح کم اهمیت تر و قدرت جذب کنندگی جاذب بیشتر است و اگر n نزدیک به ۱۰ باشد مهم تر می شود (Fabrianto et al, 2009)

منابع

- اسفرم، ا.، و م. فتحی. ۱۳۹۲. حذف رنگزای آنیونی مستقیم قرمز B12 از محلول‌های آبی با استفاده از جاذب کاه گندم: مطالعات ایزوترمی، سینتیکی و ترمودینامیکی. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ، سال هفتم، شماره ۳، ص ۲۲۳-۲۳۵.
- توکلی، م.، و م. طباطبایی. ۱۳۷۸. آبیاری با فاضلاب تصفیه شده. مجموعه مقالات همایش جنبه‌های زیست محیطی استفاده از پساب در آبیاری. دانشگاه شهید چمران اهواز، ص ۱-۲۶۲۸.
- خلقی، س.، بدیعی، خ.، و ح. احمدی. ۱۳۹۱. بررسی ایزوترم و سینتیک جذب زیستی رنگزای اسیدی قرمز 14 از محلول آبی با استفاده از گیاه آزلای گونه *A. Filiculodes*. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ شماره ۶، ص ۳۳۷-۳۴۶.
- سعادتجو، ن.، م. رسولی فرد، و ا. حیدری. ۱۳۸۷. حذف رنگزای بازیک قرمز ۴۶ از آب آلوده با استفاده از جاذب ارزان قیمت تکه های سخت شده سیمان سفید پرتلند. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ، شماره ۲، ص ۲۲۱-۲۲۶.
- شامحمدی حیدری، ز. و م. خواجه. ۱۳۸۹. اثر تغییرات جرم جاذب خاک اره بر جنبشی جذب فلز کروم در محیط آبی. مجله محیط شناسی دانشگاه تهران. سال سی و ششم، شماره ۵۶، ص ۶۱-۶۸.
- شامحمدی حیدری، ز.، معاضد، ه.، ن. جعفرزاده حقیقی، و ن. پوررضا. ۱۳۸۶. بررسی تأثیر غلظت سدیم بی کربنات بر افزایش ظرفیت جاذب پوسته شلتوک در حذف کادمیوم از محیط آبی. مجله علوم دانشگاه شهید چمران اهواز، شماره ۱۷، ص ۱۳۶-۱۲۶.
- عابدی کوپایی، ج.، و م. اصفهانی. ۱۳۹۱. نمک زدایی از آب توسط نانوذرات خاکستر پوسته های برنج و بادام. مجموعه مقالات چهاردهمین کنفرانس بین المللی نانو ساختارها، جزیره کیش، ص ۱۱۵۰-۱۱۵۲.
- کاکاوندی، ب.، ر. رضایی کلانتری، ع. اسرافیلی، ا. جنیدی جعفری، و ع. آذری. ۱۳۹۲. ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک جذب رنگزای راکتیو آبی ۵ (RB5) با استفاده از کامپوزیت مغناطیسی کربن فعال و نانو ذرات Fe_3O_4 . نشریه علمی- پژوهشی علوم و فناوری رنگ، سال هفتم، شماره ۳، ص ۲۳۷-۲۴۸.
- محمدی گله زن، م.، و ش. شامحمدی. ۱۳۹۱. مقایسه جاذب‌های کربن فعال، خاک اره، پوسته فندق و پوسته بادام در حذف نیکل از محیط آبی. آب و فاضلاب، شماره ۳، ص ۷۱-۷۹.
- محمودی، ن.م.، ب. حیاتی، و م. آرامی. ۱۳۹۰. بررسی ایزوترم و سینتیک رنگبری پساب رنگی نساجی حاوی رنگزاهای مستقیم و اسیدی با استفاده از هسته خرما. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ، شماره ۵، ص ۳۲۵-۳۳۳.
- نقی‌زاده، ص.، و ا. اسماعیلی. ۱۳۹۳. جذب بیولوژیکی سرب موجود در شیر توسط جاذب پوست پرتقال با اصلاح قلیایی. فصلنامه علوم و صنایع غذایی، شماره ۴۳، ص ۷۹-۸۹.
- یوسفی، ذ.، ر. ض.، محمدپور تهمتن، و ع. مشایخ صالحی. ۱۳۹۲. تعیین بازده پوسته صدف دو کفه ای در حذف سرب از محلول‌های آبی با مدل طرح مرکب مرکزی (CCD) و بهینه‌سازی عوامل موثر. مجله دانشگاه علوم پزشکی مازندران، شماره ۱۰۸، ص ۵۴-۶۷.
- Abdel-Ghani, N.T., M. Hefny and G. A. F. M. El- Chaghaby. 2007. Removal of lead from aqueous solution using low cost abundantly available adsorbents. *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 4 (1): 67-73.
- Ajmal, M., R. A. K. Rao. S. Anwar, J. Ahmad and R. Ahmad. 2003. Adsorption studies on rice husk: removal and recovery of Cd (II) from wastewater. *BioresTechnol* 86(2): 147-149.

- Amin, N. K. 2009. Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: Adsorption equilibrium and kinetics. *J. Hazard. Mater* 165:52–62.
- Annadurai, A., R. Juang and D. Lee. 2002. Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels. *J. of Water Sci. Technol* 47 (1):185-190.
- Basava Rao, V. V., and S. Ram Mohan Rao. 2006. Adsorption studies on treatment of textile dyeing industrial effluent by fly ash. *Chemical Engineering Journal* 116: 77-84.
- Brown, P. and I.A. Jefcoat. 2000. Evaluation of the adsorptive capacity of peanut hull pellets for heavy metals in solution. *Advances in Environmental Research* 4:19-29.
- Bulut, Y., and H. Aydın. 2006. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination* 194: 259-67.
- Chen, S., Q. Yue, B. Gao and X. Xu. 2010. Equilibrium and kinetic adsorption study of the adsorptive removal of Cr (VI) using modified wheat residue. *Journal of Colloid and Interface Science* 349(1):256-64.
- Erdem, E., G. Colgecen and R. Donat. 2005. The removal of textile dyes by diatomite earth. *J. Coll. Inter. Sci* 282: 314-319.
- Ertas, M., B. Acemioglu, M. Hakki Alma and M. Usta. 2010. Removal of methylene blue from aqueous solution using cotton stalk, cotton waste and cotton dust. *Chemical Engineering Journal* 183: 421-427.
- Fabrianto, J., A. NatasiaKosasih, J. Sunarso and Y.H. Ju. 2009. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *J. of Hazardous Materials* 162:616-645.
- Freundlich, H. 1906. Over the adsorption in solution. *J. Phys.Chem* 57:385-470.
- Hameed, B. H., A.T.M. Din and A.L. Ahmad. 2007. Sorption of methylene blue onto bamboo based activated carbon: kinetics and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials* 141: 819 -825.
- Hamidpour, M., M. Kalbasi, M. Afyuni, Shariatmadari, H. P.E. Holm and H.C.Hansen. 2010. Sorption hysteresis of Cd (II) and Pb (II) on natural zeolite and bentonite. *J Hazard Mater*, 181(1-3):686-91.
- Han, R., J. Zhang, W. Zou, H. Xiao, J. Shi and H. Liu. 2006. Biosorption of copper (II) and lead (II) from aqueous solution by chaff in a fixed-bed column. *J. Hazard. Mater*, 133: 262-268.
- Jimenez, M. M. D., M. P. E., Gonzalez, and A. A. P. Cid. 2005. Adsorption interaction between natural adsorbents and textile dyes in aqueous solution. *Colloids Surf.* 254(1-3): 107–114.
- Issabayeva, G., M. K. Aroua, and N. M. Sulaiman. 2008. Continuous adsorption of lead ions in a column packed with palm shell activated carbon. *J Hazard Mater*, 155(1-2): 109-13.
- Kang, E. T., K. G. Neoh and K.L. Tan. 1998. Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states. *J. Prog. Polym. Sci* 23: 277–324.
- Keith, J., S. Stockwell, D. Ball, K. Remillard, D. Kaplan and T. Thannhauser. 1993. Comparative analysis of macromolecules in mollusc shells. *Comparative Biochemistry and Physiology Part B: Comparative Biochemistry*. 105:(3–4): 487–496
- Langmuir, I. 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Am. Chem. Soc* 38:2221–2295.
- Moussavi G, and R. Khosravi. 2010. Removal of cyanide from wastewater by adsorption onto pistachio hull wastes: parametric experiments, kinetics and equilibrium analysis. *J Hazard Mater*. 183(1-3): 724-30.
- Ok Y. S., J. E. Yang, Y. S. Zhang, S. J. Kim and D.Y. Chung. 2007. Heavy metal adsorption by a formulated zeolite-Portland cement mixture. *J Hazard Mater*, 147(1-2): 91-96.

Ozer A., and D.Ozer. 2003. Comparative study of the biosorption of Pb(II), Ni(II) and Cr(VI) ions onto *S. cerevisiae*: Determination of biosorption heats. *J. of Hazardous Materials* 100(1-3):219-229.

Raji, C., G. N. Manju and T. S. Anirudhan. 1997. Removal of heavy metal ions from water using sawdust-based activated carbon. *Indian J. Engineer Mater Science*, 4:254-260.

Rao M., and A. G. Bhole. 2001. Chromium removal by adsorption using fly ash bagasse. *Journal of Indian Water Works Association* 1:97-100.

Rao, M. M., D. K. Ramana K. Seshaiyah, M.C. Wang and S.W. Chang Chien. 2009. Removal of some metal ions by activated carbon prepared from *Phaseolus aureus* hulls. *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2-3): 1006-1013.

Sar, I.A., and M. Tuzen. 2009. Kinetic and equilibrium studies of biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (*Amanita rubescens*) biomass. *J. of Hazardous Materials*, 164(2-3):1004-1011.

Tarley, C. R. T., S. L. C. Ferreira, and M. A. Z. Arruda. 2004. Use of modified rice husks as a natural solid adsorbent of trace metals: Characterization and development of an on-line preconcentration system for cadmium and lead determination by FAAS. *Microchemical Journal*, 77: 163-175.

Wan Ngah, W.S., and M. A. K. M. Hanafiah. 2008. Adsorption of copper on rubber (*Heveabrasiliensis*) leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Biochem Eng J*, 39(3):521-30.

Wang, X., N. Zhu and B.Yin. 2008. Preparation of sludge-based activated carbon and its application in dye wastewater treatment. *J. Hazard. Mater*, 153: 22–27.

Weiss, I. M., V. Schonitzer, N. Eichner, and M. Sumper. 2006. The chitin synthase involved in marine bivalve mollusk shell formation contains a myosin domain. *FEBS Lett* , 580(7): 1846-52.

Williams, C.J., D. Aderhold and R.G.J. Edyvean. 1998. Comparison between biosorbents for the removal of metal ions from aqueous solutions. *Water Res*, 1(32): 216- 22.

Xiao, H., H. Peng, S. Deng, X. Yang and Y. Zhang. 2012. Preparation of activated carbon from edible fungi residue by microwave assisted K_2CO_3 activation Application in Reactive Black 5 adsorption from aqueous solution. *Bioresource Technology*, 111:127-133.

Yazdanbakhsh, M. H., S. Tavakkoli and M. Hosseini. 2011. Characterization and evaluation catalytic efficiency of $La_{0.5}Ca_{0.5}NiO_3$ nanopowders in removal of reactive blue 5 from aqueous solution. *Desalination*, 281:388–395.

Feasibility of water salinity reduction by rice husk and shell as bio sorbent

F. Shokrian^۱, K. Solaimani^۲, Gh. Nematzadeh^۳, P. Biparva^۴

Abstract

This study investigated the adsorption capacity of rice husk and seashell compounds. Particles were classified in five different sizes of 841, 400, 177, 125 and 74 μm which based on ASTM sieves. Sodium chloride solution was prepared in different concentration of 25, 50, 100, 200, 300, 500, 750, 1000, 3000, 5000, 7000 and 10000 ppm. The effects of the sizes, dosage, contact time, rate of mixing with duration of 10, 15, 25, 35, 45, 60 and 120 minutes for the salt removal done with batch experiments in 25°C. in this method the sodium chloride solution with certain amounts of adsorbent put on a shaker device with constant speed of 200 rpm and were mixed at intervals of 10, 15, 25, 35, 45, 60 and 120 minutes. Then the samples in centrifuged with 10000 rpm in 10 minute and the upper solution used for chloride titration. The effects of different amount of adsorbent on salt absorbance showed that for all samples the highest absorbance is related to the range of 2 gram. Due to increasing of adsorbents quantity from 0.5 to 2 gr, the absorbance percentage of rice husk and sea shell from 51 to 58 and 27 to 42 respectively. Among the used sizes of particles the most efficiency was related to the size of 74 μm in salt absorption. The optimum time of used samples was identified as 25 and 10 min for rice husk and sea shell respectively. Based on isotherm model, rice husk followed langmuir model, while seashell followed Freundlich

Keywords: Salt water, Biological materials, Isotherm models, Adsorbent capacity

1 Assit prof, of Watershed Management, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources, (Shokrian.f@gmail.com)

2 2Prof., Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, (Solaimani2001@yahoo.co.uk)

3 Prof., Sari University of Genetic & Agricultural Biotechnology Research Institute, (Gh.nematzadeh@sanru.ac.ir)

4 Assit prof, Department of Basic Sciences, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, (P.biparva@sanru.ac.ir)