

حذف سورفکتانت کاتیونی ستیل تری متیل آمونیوم برومید (آلاینده موجود در پساب‌های صنعتی) با استفاده از پوسته برنج

*دکتر علی محمدخواه (PhD) - دکتر رضا انصاری (PhD) - دکتر مجید آرونند (PhD) - ابراهیم غیائی (MSc)

*نویسنده مسؤول: گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

پست الکترونیک: mohammadkhah@guilan.ac.ir

تاریخ دریافت مقاله: ۹۲/۰۷/۰۸ تاریخ پذیرش: ۹۲/۱۱/۲۱

چکیده

مقدمه: سورفکتانت‌ها در صنایع شیمیایی مختلف نظیر صنایع شوینده و پاک‌کننده‌ها کاربرد دارند؛ در تولیدات گوناگونی از قبیل روغن موتورها، محصولات وابسته به صنایع دارویی، شوینده‌ها و عوامل شناورساز نمایان می‌شوند. متأسفانه به کار بردن سورفکتانت‌ها می‌تواند به آلودگی محیط زیست منجر شود و مشکلات جدی برای تصفیه پساب‌های کارخانه‌ها ایجاد کند. تکنیک‌های زیادی برای حذف سورفکتانت‌ها از محیط‌های آبی به کار گرفته شده‌است. در بین این‌ها تجزیه بیولوژیکی، اوزوناسیون و استخراج را می‌توان نام برد که معمولاً هزینه‌بر هستند و ممکن است به خاطر استفاده بیش از حد مواد شیمیایی آلودگی ثانویه داشته باشند.

هدف: بررسی بر جذب ستیل تری متیل آمونیوم برومید (CTAB)، به عنوان الگوی از یک سورفکتانت کاتیونی موجود در محلول‌های آبی، با استفاده از پوسته برنج به عنوان جاذب

مواد و روش‌ها: غلظت باقی‌مانده CTAB در محلول آبی به وسیله طیف نورسنجی، با استفاده از روش پیکریک اسید و در طول موج ۳۷۵ نانومتر تعیین گردید. اثر پارامترهای مهم از قبیل pH محلول، زمان تماس، غلظت اولیه CTAB و مقدار جاذب بر روی بر جذب CTAB با پوسته برنج بررسی شد. غلظت CTAB به وسیله طیف نورسنجی با استفاده از روش پیکریک اسید، در طول موج ۳۷۵ نانومتر تعیین گردید.

نتایج: مقدار بر جذب CTAB با افزایش زمان تماس، مقدار پوسته برنج و کاهش غلظت اولیه CTAB، افزایش یافت. بر جذب CTAB به وسیله پوسته برنج بسیار سریع بود؛ به طوری که بعد از گذشت ۵ دقیقه، بیش از ۹۰٪ از CTAB حذف گردید. در بررسی اثر pH، مشاهده شد که pH تأثیر چندانی بر روی مقدار جذب ندارد. بنابر این، پوسته برنج می‌تواند در pHهای مختلف در حذف آلاینده‌های صنعتی نظیر سورفکتانت‌های کاتیونی کاربرد عملی داشته باشد. ظرفیت جذب پوسته برنج در شرایط بهینه pH برابر ۶ و زمان تماس ۳۰ دقیقه برابر با ۴/۷۵ mg/g تعیین شده‌است.

نتیجه‌گیری: پوسته برنج جزو ضایعات کشاورزی است. تجزیه بیولوژیکی شده، به راحتی و با قیمت بسیار ارزان قابل تهیه است و یک جاذب طبیعی و سازگار با محیط زیست به شمار می‌رود. بنابر این، می‌تواند به عنوان الگوی مناسب برای حذف سورفکتانت‌های کاتیونی نظیر CTAB استفاده گردد.

کلید واژه‌ها: برنج / تصفیه آب / ستریمونیوم

مجله دانشگاه علوم پزشکی گیلان، دوره بیست و دوم، ویژه‌نامه بهداشت محیط، صفحات: ۳۱-۲۶

مقدمه

سورفکتانت‌های کاتیونی اثری منفی بر روی بسیاری از گونه‌های قارچ و باکتری دارند. هم‌چنین روی ماهی‌ها و جلبک‌ها تأثیر می‌گذارند (۵).

روش‌های زیادی برای حذف سورفکتانت‌ها از محیط‌های آبی به کار گرفته شده‌است. در این میان، می‌توان تجزیه بیولوژیکی، اوزوناسیون و استخراج را نام برد که به طور معمول هزینه بالایی را دارند و ممکن است به دلیل استفاده بیش از اندازه مواد شیمیایی، آلودگی ثانویه داشته باشند. از دیگر روش‌های حذف سورفکتانت‌ها، می‌توان به روش اکسایش الکتروشیمیایی، تجزیه با فوتون، و بر جذب را نام

استفاده زیاد از سورفکتانت‌ها، آلودگی محیط زیست را به همراه داشته و مشکلات مرتبط با تصفیه پساب‌های کارخانه‌ها را افزایش داده‌است (۱ و ۲). به علاوه، سورفکتانت‌ها می‌توانند کف تولید کنند که یک مشکل بزرگ در کار با فاضلاب‌ها به حساب می‌آید. بنابر این، حذف سورفکتانت‌ها از پساب‌ها در کاهش خطرات محیطی آنها مهم به نظر می‌رسد (۳). سورفکتانت‌ها بر روی انسان اثرهای مخرب زیان‌باری دارند؛ به‌طور مثال، اثر تخریبی سورفکتانت‌ها بر روی لمفوسیت‌های انسان گزارش شده‌است که تأثیر سورفکتانت‌های کاتیونی، بیشتر از همه است (۴).

پیکریک اسید، سدیم هیدروکسید، ۲-۱ دی کلرواتان و هیدروکلریک اسید را نام برد. در ضمن در تمام آزمایش‌ها از آب دویار تقطیر استفاده شده است.

پوسته برنج مورد استفاده، از نوع حسنی بود که از ضایعات برنج در شمال ایران (گیلان) به دست آمد. با استفاده از الک در اندازه‌های ۷۲۵-۵۰۸، ۵۰۸-۳۱۷ و ۳۱۷-۱۴۸ میکرومتر تقسیم‌بندی شد. در مرحله بعد برای جدا کردن خاک و دیگر آلودگی‌ها از پوسته برنج، آن را چندین بار با آب مقطر شسته شد. در ادامه، پوسته‌های شسته شده در دمای 70°C به مدت ۱۲ ساعت به طور کامل خشک گردید. سپس پوسته‌های در اندازه بین ۳۱۷-۵۰۸ میکرومتر، به دلیل برجذب بیشتر، برای کار انتخاب شد.

اندازه‌گیری CTAB به روش طیف نورسنجی بر اساس روش کار منتشر شده در مرجع (۸) انجام گرفت. در این روش، CTAB در فاز آبی به وسیله تشکیل کمپلکس بدون بار با یک رنگدانه اسیدی آلی به نام پیکریک اسید، به فاز آلی جداسازی شد. سپس فاز آلی سانتریفیوژ گردید و پس از آن، جذب در 275 nm اندازه‌گیری شد. برای رسم منحنی درجه‌بندی، محلول‌هایی با غلظت بین 0.1 تا $1/5\text{ mg/L}$ از CTAB ساخته شد. در ادامه، جذب هر یک از محلول‌ها اندازه‌گیری شد و منحنی درجه‌بندی آن رسم گردید (جدول ۱ و شکل ۱).

برد (۶). چند ماده که برای برجذب سورفکتانت‌ها و دیگر آلاینده‌ها در محلول‌های آبی استفاده می‌شوند، عبارتند از: غربال‌های مولکولی (۷)، سیلیکا (۸)، پلی مرها (۹)، جاذب‌های زیستی (۱۰ و ۱۱) و کربن فعال (۱۲).

به دلیل به‌کارگیری مقادیر متنوع سورفکتانت‌ها در صنایع شیمیایی، پساب حاصل از این کارخانه‌ها نیز حاوی مقادیر زیادی از سورفکتانت‌هاست که این مواد، اثرات زیان‌باری بر محیط زیست از خود بر جای می‌گذارند. بنابراین، این مواد باید از پساب‌ها حذف شوند و برجذب با جاذب‌های ارزان قیمت، همانند پوسته برنج که یک ماده زاید در کشاورزی محسوب می‌شود، می‌تواند به عنوان یک روش ارزان، کارا و سازگار با محیط زیست برای حذف سورفکتانت‌ها از محیط‌های آبی مورد توجه قرار گیرد.

مواد و روش‌ها

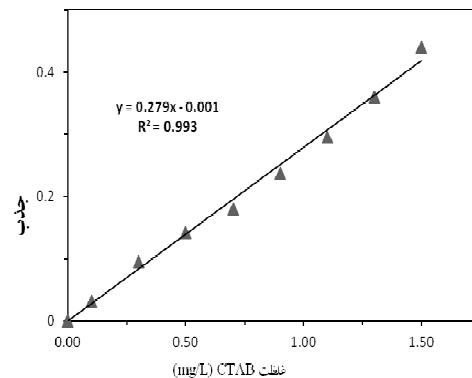
ابزار و مواد مورد استفاده عبارتند از: اسپکتروفتومتر پریکین-المر مدل ۳۵، pH متر (HANNA)، همزن مکانیکی (Tajhiz Fan)، ترازوی تجزیه‌ای (چهار رقم اعشار) Sartorius مدل Cp224S، کاغذ صافی ورقه‌ای، ظروف شیشه‌ای معمول در آزمایشگاه و پوسته برنج. تمام مواد شیمیایی از کارخانه مرک تهیه شده که بدون هیچ‌گونه خلص سازی استفاده گردیدند. از آن جمله می‌توان ستیل تری متیل آمونیوم برمید (CTAB)،

جدول ۱. داده‌های مربوط به جذب محلول‌های استاندارد ستیل تری متیل آمونیوم برمید (CTAB) در طول موج 275 nm

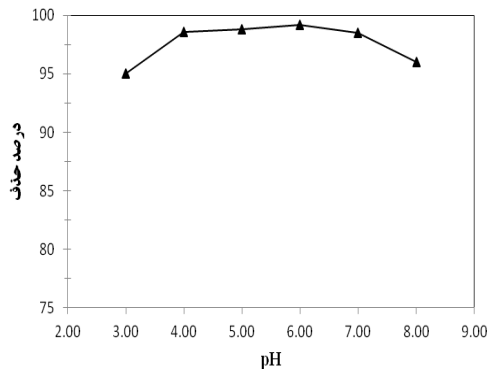
CTAB (mg/L)	۰	۰/۱	۰/۳	۰/۵	۰/۷	۰/۹	۱/۱	۱/۳	۱/۵
جذب	۰	۰/۰۳۱	۰/۰۹۵	۰/۱۴۲	۰/۱۸۰	۰/۲۳۷	۰/۲۹۵	۰/۳۶۰	۰/۴۴۰

برای تعیین اثر pH، محلول‌هایی از CTAB با غلظت 20 mg/L و pH های مختلف در محدوده ۳ تا ۸ تهیه گردید. برای تنظیم pH این محلول‌ها، از سدیم هیدروکسید 0.1 مولار و هیدروکلریک اسید 0.1 مولار استفاده شد. سپس به هر محلول، مقدار یک گرم جاذب اضافه گردید و پس از ۲ ساعت هم خوردن، محلول صاف شده و CTAB موجود در محلول زیر صافی اندازه‌گیری شد.

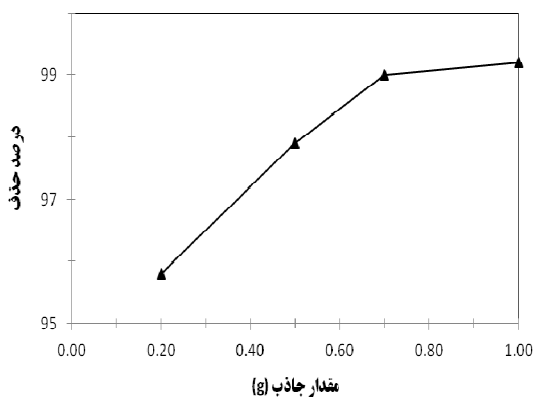
برای تعیین اثر مقدار جاذب، محلول‌هایی از CTAB با غلظت 20 mg/L تهیه گردید. pH محلول بر روی ۶ تنظیم شد و



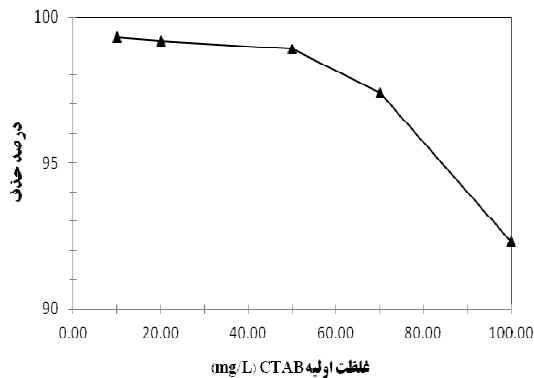
شکل ۱. منحنی درجه‌بندی ستیل تری متیل آمونیوم برمید (CTAB) در غلظت‌های مختلف در طول موج 275 nm



شکل ۲. اثر pH بر میزان برجذب ستیل تری متیل آمونیم برمید (CTAB) (pH=۲، غلظت اولیه ۲۰ mg/L، زمان تماس ۲ ساعت)



شکل ۳. اثر مقدار پوسته برنج بر میزان برجذب ستیل تری متیل آمونیم برمید (CTAB) (pH=۶، غلظت اولیه ۲۰ mg/L، زمان تماس ۲ ساعت)



شکل ۴. بررسی تغییرات غلظت اولیه ستیل تری متیل آمونیم برمید (CTAB) بر روی میزان جذب به وسیله جاذب پوسته برنج (pH=۶، مقدار جاذب ۱g، زمان تماس ۲ ساعت)

سپس، به هر یک از ارلن‌ها به ترتیب ۰/۲، ۰/۵، ۰/۷ و ۱ گرم جاذب اضافه گردید. محلول‌ها به مدت ۲ ساعت با شیکر هم خورد. در ادامه، محلول‌ها صاف گردیده، ۱۲ میلی‌لیتر از محلول زیر صافی برداشته شد و مقدار CTAB موجود در آن اندازه‌گیری شد.

در این مرحله، رابطه میان میزان جذب به وسیله جاذب و غلظت اولیه آنالیت مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور، محلول‌هایی با غلظت‌های ۱۰-۱۰۰ mg/L نسبت به CTAB در pH=۶ تهیه گردید. به ۵۰ mL از هر محلول مقدار ۱/۰g پوسته برنج اضافه و به مدت ۲ ساعت با شیکر هم زده شد. سپس به وسیله کاغذ صافی، پوسته برنج از محلول جدا گردید و محلول صاف شده برای تعیین میزان CTAB باقی مانده (جذب نشده) مورد آنالیز قرار گرفت. بدین منظور، ۵۰ میلی‌لیتر از محلول CTAB با غلظت ۲۰ mg/L در ۷ ارلن ریخته، مقدار یک گرم پوسته برنج به هر ارلن اضافه شد. pH محلول‌ها بر روی ۶ تنظیم گردید و محلول‌ها به ترتیب با گذشت زمان‌های ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه صاف شدند. سپس، مقدار CTAB باقی مانده در محلول زیر صافی اندازه‌گیری گردید.

نتایج

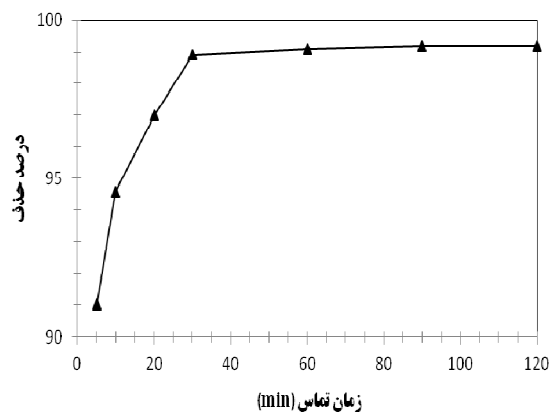
با انجام آزمایش‌ها معلوم شد که در محدوده pH های ۳ تا ۸، تغییر زیادی در میزان جذب اتفاق نیفتاده و بهترین pH برای برجذب CTAB با پوسته برنج، pH=۶ است (شکل ۲). با افزایش مقدار جاذب، درصد برجذب افزایش می‌یابد (شکل ۳). با افزایش مقدار اولیه جذب شونده، درصد برجذب کاهش می‌یابد (شکل ۴)، با افزایش زمان نیز، درصد برجذب افزایش می‌یابد و تقریباً در ۶۰ دقیقه برجذب به تعادل می‌رسد (شکل ۵).

این سایت‌ها اشباع می‌شود. با افزایش زمان تماس، حذف CTAB به وسیله پوسته برنج افزایش می‌یابد (شکل ۵) و در مدت زمان ۳۰ دقیقه، تقریباً، به بیشترین مقدار خود می‌رسد و پس از آن ثابت باقی می‌ماند. این نکته نشان می‌دهد که بر جذب CTAB به وسیله پوسته برنج در مدت ۳۰ دقیقه به تعادل می‌رسد.

تاکنون، در زمینه حذف CTAB از محلول‌های آبی با استفاده از ضایعات بیولوژیکی گزارشی مشاهده نشده است. غالب گزارشات منتشر شده، مربوط به حذف CTAB، استفاده از کربن فعال و یا سایر جاذب‌های سنتزی می‌باشد. بدیهی است تهیه کربن فعال در مقیاس صنعتی، مستلزم صرف هزینه بالاست. در مورد جاذب‌های سنتزی نیز، علاوه بر صرف هزینه جهت تهیه آن‌ها، به تکنولوژی پیچیده نیاز است. هرچند راندمان حذف CTAB به وسیله جاذب پیشنهادی، کمتر از کربن فعال است ($4/75 \text{ mg/g}$ در مقایسه با $70/42 \text{ mg/g}$)، اما به دلیل فراوانی جاذب معرفی شده در طبیعت و ارزانی آن، دارای توجیه اقتصادی است (۱۳).

نتیجه این که پوسته برنج می‌تواند یک جاذب بسیار خوب برای CTAB باشد و در شرایط بهینه بیشتر از ۹۹٪ از CTAB (محلول اولیه 10 mg/L) را در زمانی مناسب جذب می‌کند. بر جذب CTAB به وسیله پوسته برنج بسیار سریع است؛ به طوری که بعد از گذشت ۵ دقیقه، بیش از ۹۰٪ جذب را نشان می‌دهد.

تشکر و قدردانی: نویسندگان این مقاله مراتب تقدیر و تشکر خود را از دانشگاه گیلان و گروه شیمی برای حمایت از این پروژه تحقیقاتی، ابراز می‌دارند. نویسندگان اعلام می‌دارند که هیچ گونه تضاد منافی ندارند.



شکل ۵. نمودار تاثیر زمان تماس بر روی جذب ستیل تری متیل آمونیوم برمید (CTAB) به وسیله پوسته برنج ($\text{pH}=6$ ، غلظت اولیه 20 mg/L ، مقدار جاذب 1 گرم)

بحث و نتیجه گیری

pH نقش عمده‌ای در بر جذب بر روی جاذب‌های گوناگون دارد. قسمتی از این موضوع، به دلیل آن است که خود یون‌های هیدروژن، یک رقیب جدی برای جذب شونده محسوب می‌شوند و قسمتی دیگر نیز، نتیجه این واقعیت است که گونه‌های شیمیایی در pH های مختلف، شکل‌های مختلفی دارند. زمانی که pH محلول کاهش یابد، بار شبکه روی سطح جامد بیشتر مثبت خواهد بود که این امر، موجب سرکوب یونیزه شدن کربوکسیلیک اسید می‌شود و بر جذب سورفکتانت کاتیونی کاهش می‌یابد (۱۱). همان طور که در شکل ۲ دیده می‌شود، در pH های قلیایی نیز بر جذب کاهش می‌یابد که می‌تواند بر اثر هیدرولیز گروه‌های عاملی بر روی سطح جاذب باشد.

همان طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت اولیه CTAB درصد حذف کاهش می‌یابد؛ زیرا در غلظت‌های پایین، سایت‌های جذبی زیادی برای بر جذب وجود دارد؛ در حالی که در غلظت‌های بالای جذب شونده،

منابع

1. Odokuma LO, Okpokwasili GC. Seasonal Influences of the Organic Pollution Monitoring of the New Calabar River, Nigeria. Environ Monit Assess 1997; 44(1):43-56.
2. Olmez-Hanci T, Arslan-Alaton I, Basar G. Multivariate Analysis of Anionic, Cationic and Nonionic Textile Surfactant Degradation with the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ Process By Using The Capabilities of

Response Surface Methodology. J Hazard Mat 2011; 185(1):193-203.

3. Mi-Na Zh, Xue-Pin L, Bi Sh. Adsorption of Surfactants on Chromium Leather Waste. J Soc Leather Tech Chem 2006; 90(1):1-6.

4. Tibor C, Esther F Gyula O. Biological Activity and Environmental Impact of Anionic Surfactants. Environ Int 2002; 28(5):337-348.

5. Ostroumov SA. Biological Effects of Surfactants. London, New York: CRC Press. Taylor & Francis. Boca Raton; 2006.
6. Pavan PC, Crepaldi EL, Gomes GD, Valim JB. Adsorption of Sodium Dodecylsulfate on a Hydrotalcite-like Compound, Effect of Temperature, pH and Ionic Strength. *Colloids Surf A* 1999; 154:399-410.
7. Zanjanchi MA, Sajjadi H, Arvand M, Mohammad-khah A, Ghalami-Choober B. Modification of MCM-41 with Anionic Surfactant: A Convenient Design for Efficient Removal of Cationic Dyes from Wastewater. *Clean- Soil Air Water* 2011; 39(11):1007-1013.
8. Garcia-Delgado RA, Cotoruelo LM, Rodriguez JJ. Adsorption of Anionic Surfactant Mixtures by Polymeric Resins. *Sep Sci Technol* 1992; 27(8-9):1065-1076.
9. Ansari R, Alaie S, Mohammad-khah A. Application of Polyaniline for Removal of Acid Green 25 from Aqueous Solutions. *J Sci and Ind Res* 2011; 70(9):804-809.
10. Ansari R, Seyghali B, Mohammad-khah A, Zanjanchi MA. Application of Nano Surfactant Modified Biosorbent as an Efficient Adsorbent for Dye Removal. *Sep Sci Tech* 2012; 47(12): 1802-1812.
11. Ansari R, Seyghali B, Mohammad-khah A, Zanjanchi MA. Highly Efficient Adsorption of Anionic Dyes from Aqueous Solutions Using Sawdust Modified by Cationic Surfactant of Cetyltrimethylammonium Bromide. *J Surf Det* 2012; 15(5):557-565.
12. Mohammad-khah A, Ansari R. Activated Charcoal: Preparation, Characterization and Applications: A Review Article. *Int J ChemTech Res* 2009; 1(4):859-864.
13. Kaya Y, Gönder ZB, Vergili I, Barlas. Removal of Cetyltrimethylammonium bromide and Sodium Dodecylether Sulfate by Granular Activated Carbon. *J Sci Ind Res* 2008; 67: 249-253.

Removal of Cationic Surfactant of Cetyltrimethylammonium Bromide (as an industrial pollutant), Using Rice Husk

*Mohammad-khah A. (PhD)¹- Ansari R. (PhD)¹- Arvand M. (PhD)¹- Ghiasi E.(MSc)¹

*Corresponding Address: Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Guilan, Rasht, Iran

Email: mohammadkhah@guilan.ac.ir

Received: 30 Sep/2013 Accepted : 10 Feb/2014

Abstract

Introduction: Surfactants have an important role in many industrial products such as detergents and cleaners, pharmaceuticals, motor oils and floating agents. Such extensive applications of surfactants have produced environmental pollution and have caused problems in wastewater treatment plants. Various techniques such as biological degradation, ozonation and extraction are used to remove the surfactants from water sources. Unfortunately, most of them are either expensive or accompanied by other chemical waste byproducts..

Objective: The purpose of the study is to investigate the adsorption of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), as a typical cationic surfactant onto rice husk samples from aqueous solutions.

Materials and Methods: The CTAB concentration was determined spectrophotometrically at 375 nm using picric acid method. The important parameters, which affect the adsorption, such as pH of solution, contact time, initial concentration of CTAB, and adsorbent dose were investigated.

Results: The adsorption amount of CTAB increased with increasing of contact time and mass of rice husk and decreased with increasing of the initial concentration of CTAB. It was found that the adsorption kinetics is very fast, so that more than 90% of CTAB removal occurred after 5 min. Upon examining the pH, it was observed that CTAB removal is not affected by pH of solution. The adsorption capacity of rice husk was found to be 4.75 mg/g under optimized experimental conditions (pH =6, contact time = 30 min).

Conclusion: Rice husk seems to be an efficient adsorbent for the removal of cationic surfactant (CTAB) from aqueous solutions. Given the advantages such as biodegradability, being environmentally friendly, low cost, and local availability, it seems that rice husk can serve as a promising adsorbent for the removal of cationic surfactants from water or industrial waste waters.

Conflict of interest: non declared

Key words: Cetrimonium/ Oryza Sativa /Water Purification

Journal of Guilan University of Medical Sciences, Supplement 1, 2014, Pages: 26-31

Please cite this article as: Mohammad-khah A, Ansari R, Arvand M, Ghiasi E. Removal of Cationic Surfactant of Cetyltrimethylammonium Bromide (as an industrial pollutant), Using Rice Husk. J of Guilan University of Med Sci 2014; 22(Suplement 1):26-31