

Modeling Bisphenol A Removal from Aqueous Solution by Activated Carbon and Eggshell

Mohammad Ali zazouli¹, Farzaneh Veisi^{2*}, Amir Veisi³

¹-Department of Environmental Health Engineering, Health Sciences Research Center, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

²- Student Research Committee, Faculty of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran.

³Graduate Student of Insurance Statistics, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran.

(Received November 4, 2012 ; Accepted January 22, 2013)

Abstract

Introduction: Bisphenol A is an aromatic compound that has many applications in various industries and is known as persistent pollutants. The aim of this study was to investigate bisphenol A removal by using activated carbon and shell eggs from aqueous solution by response surface experimental designs.

Materials and Methods: In this study, activated carbon and eggshell were used as adsorbents. The adsorbents were prepared using standard methods and then were sized. The variables were pH, retention time, concentration bisphenol A and adsorbent dose. All experiments were performed by standard methods, and sample size determined by Box Behnken method.

Results: The results showed that adsorption efficiency of both adsorbents increased with increasing in time, BPA concentration and lower pH. Maximum adsorption of activated carbon and eggshell was 92 and 33 percent, respectively. The maximum of adsorption rate was occurred at the 120 min retention time. ANOVA statistical test data showed that the surface response model had statically significant liner relationship in the case of activated carbon and liner, square and interaction in the case of eggshell.

Conclusion: Bisphenol adsorption by the eggshell adsorbent is low and insignificant compared to activated carbon. Activated carbon is a good adsorbent for bisphenol A.

Keywords: Bisphenol A, activated carbon, eggshell, phenolic compounds, adsorption

مدل سازی فرآیند حذف بیس فنل A از محیط های آبی توسط

کربن فعال و پوسته تخم مرغ

محمدعلی ززولی^۱، فرزانه ویسی^{۲*}، امیر ویسی^۳

چکیده

سابقه و اهداف: بیس فنل A ترکیبی حلقوی است که کاربردهای زیادی در صنایع مختلف دارد و به عنوان آلاینده مقاوم شناخته شده است. لذا هدف از این تحقیق بررسی حذف بیس فنل A با استفاده از کربن فعال و پوسته تخم مرغ با استفاده از روش پاسخ سطحی می باشد.

مواد و روشها: در این مطالعه از کربن فعال و پوسته تخم مرغ به عنوان جاذب استفاده شد. جاذب ها با استفاده از روش استاندارد تهیه و مش بندی شد. متغیرهای مورد مطالعه PH، زمان ماند، غلظت بیس فنل و دوز جاذب می باشد. کلیه آزمایشات به روش استاندارد انجام شد. حجم نمونه به روش باکس بنکن انجام شد.

یافته ها: یافته ها نشان داد که راندمان هر دو جاذب در جذب آلاینده با افزایش زمان ماند، افزایش غلظت BPA و کاهش PH افزایش می یابد. بیشترین جذب برای کربن فعال و پوسته تخم مرغ به ترتیب ۹۲ و ۳۳ درصد می باشد. راندمان جذب در زمان ۱۲۰ دقیقه برای هر دو جاذب بیشترین مقدار بود. آزمون آنالیز واریانس داده های آزمایش نشان داد که مدل پاسخ سطحی به لحاظ آماری برای کربن فعال با شرایط خطی و برای پوسته تخم مرغ با شرایط خطی، مکعبی و برهمکنش رابطه معنی داری دارد.

استنتاج: جذب بیس فنل توسط جاذب پوسته تخم مرغ نسبت به کربن فعال بسیار کم و ناچیز می باشد. کربن فعال یک جاذب خوب برای بیس فنل می باشد.

واژه های کلیدی: بیس فنل A، کربن فعال، پوسته تخم مرغ، ترکیبات فنلی، جذب

مقدمه

تصفیه فاضلابهای صنعتی بدلیل دارا بودن آلاینده های خطرناک، امری ضروری می باشد. فنل و ترکیبات فنلی مثل بیس فنل A یکی از آلاینده های آلی در فاضلابهای صنعتی می باشد (۱،۲). بیس فنل (BPA) یا ۲،۲

بیس (۴ هیدروکسی فنل) یکی از مواد مشکوک که بعنوان یکی از مختل کننده های دورریز محیط EDC می باشد که به صورت وسیع برای تولید رزین های اپوکسی و پلاستیک های پلی کربنات، چسب های محافظ

E-mail: f.veisi90@yahoo.com

مؤلف مسئول: فرزانه ویسی - ساری: کیلومتر ۱۸ جاده خزر آباد، مجتمع دانشگاهی پیامبر اعظم - دانشکده بهداشت

۱. گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

۲. کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

۳. دانشجوی کارشناس ارشد آمار بیه دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۸/۱۴ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۱/۱۰/۱۰ تاریخ تصویب: ۱۳۹۱/۱۱/۳

مواد بیولوژیکی بررسی شده در میان مواد زائد باقیمانده از صنایع غذایی و کشاورزی می‌باشد. این مواد به عنوان جاذب‌های کم هزینه مورد بررسی قرار گرفته‌اند. از خصوصیات جاذب‌های کم هزینه نیاز به پردازش کم جهت آماده‌سازی، به وفور در طبیعت یافت می‌شوند و قابل بازیافت می‌باشند. یکی از این بیوجاذب‌ها پوسته تخم مرغ می‌باشد که در آمریکا سالانه ۱۲۰۰۰۰ تن تولید می‌شود و در لندفیل (محل دفن زباله) دفع می‌شود. اخیراً از پوسته تخم مرغ به عنوان یک منبع کلسیم در غذاهای حیوانی استفاده می‌شود. نزدیک ۸۵ تا ۹۵ درصد پوسته خشک تخم مرغ، کلسیم کربنات، ۱/۴ درصد منیزیم کربنات، ۰/۷۶ درصد فسفات و ۴ درصد مواد آلی می‌باشد. تخم مرغ همچنین حاوی مقداری سدیم، پتاسیم، روی، منیزیم، آهن و مس می‌باشد. اگر کلسیم از پوسته تخم مرغ حذف شود مواد آلی جایگزین آن می‌شوند و از آنجایی که بخش اعظم پوسته تخم مرغ از کلسیم کربنات تشکیل شده است، بنابراین می‌توان از آن بعنوان یک جاذب برای حذف مواد آلی استفاده کرد (۱۱).

کربن فعال یکی از جاذب‌های متداول برای حذف مواد آلی و فلزات از محیط‌های آبی می‌باشد و ظرفیت جذب بالایی دارد از مزایای کربن فعال حساسیت کم به تغییرات، عدم تاثیرگذاری مواد سمی شیمیایی بر روی آن، انعطاف پذیری بالا در طراحی و بهره‌برداری و حذف فوق العاده مواد آلی می‌باشد (۱۲). تعدادی از بیوجاذب‌ها برای حذف آلاینده‌ها از محیط‌های آبی که شامل پوست درخت عووعو، خاک اره، کیتوزان، کاه، ساقه برنج و نی مورد بررسی قرار گرفته‌اند (۱۳). اما مطالعه‌ای بر روی عملکرد پوسته تخم مرغ در حذف بیس فنل A بعمل نیامده است. لذا هدف از این مطالعه حذف بیس فنل A با جاذب پوسته تخم مرغ و مقایسه آن با کربن فعال و مدل سازی آن می‌باشد.

لایه، رنگ‌های پودری، لیزهای اتوماتیک، تولید پنجره‌های نوری، مواد ساختمانی، عدسی‌های گرد، لیزهای چشمی و کاغذهای حرارتی و غیره استفاده می‌شود (۵-۳). حلالیت BPA در آب ۱۲۰ تا ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر می‌باشد و جزء ترکیبات با فراریت کم می‌باشد و برای انسان و حیوانات سمی می‌باشد. طبق مطالعات انجام شده در چند کشور در ۱۰ سال گذشته نشان داده شده که BPA توانایی تغییر جنسیت در چندین گونه حیوان بویژه ماهی را دارد (۶). بسیاری آزمایشات نشان داده که BPA باعث افزایش ناباروری، نابهنجاری دستگاه تناسلی و سرطان سینه می‌شود (۴). در تحقیقات دیگر نشان داده شده که BPA در دامنه ۱-۱۰ میلی‌گرم شدت برای ماهی، جلبک و بی‌مهرگان سمی می‌باشد (۷).

بر این اساس، تکنولوژی‌های زیست محیطی برای حذف موثر EDSS لازم است. روشهای تصفیه مختلفی برای فاضلاب‌هایی که شامل BPA و دیگر ترکیبات فنلی می‌باشد بکار گرفته شده‌اند (۸). در میان روش‌های تصفیه، کارایی روش‌های بیولوژیکی به علت سمیت بالای بیس فنل A برای باکتری‌های هوازی و بی‌هوازی، رضایت بخش نیست (۹). روش‌های اولترافیلتراسیون و اسمز معکوس نیز به دلیل هزینه بهره‌برداری بسیار زیاد اقتصادی نمی‌باشند (۱۰). رسوب دهی شیمیایی نیز جزء روش‌های تصفیه است که به علت تولید لجن زیاد و کارایی نسبتاً کم روش‌های متداول رسوب دهی شیمیایی، کمتر مورد توجه قرار می‌گیرد.

یکی از فرایندهای موثر تصفیه برای حذف ترکیبات فنلی، جذب می‌باشد. از بین این روش‌ها، جذب فیزیکی بهترین روش تعیین گردیده است. جذب فیزیکی یک روش کم هزینه و موثر برای حذف مواد فنلی می‌باشد و انعطاف پذیری و سهولت طراحی، بهره‌برداری آسان و حساس نبودن به آلاینده‌های سمی از مزایای این روش می‌باشد. و همچنین جاذب‌های آلی بعنوان سوخت برای تولید انرژی می‌توانند استفاده شوند (۱۰).

مواد و روشها:

روش آزمایش: تمام موادشیمیایی مورد استفاده در این تحقیق از شرکت مرک آلمان خریداری گردیدند. برای انجام آزمایشات محلول استوک بیس فنل A با غلظت (۱۰ میلیگرم در لیتر) استفاده شد. سپس محلولهای بیس فنل با غلظتهای ۰/۵، ۲/۲۵ و ۴ تهیه گردید. سنجش غلظت بیس فنل A در نمونههای استاندارد و مجهول مطابق با روشهای استاندارد آب و فاضلاب با استفاده از اسپکتروفتومتر و رسم منحنی کالیبراسیون در طول موج ۲۷۶ نانومتر انجام شد. جهت انجام آزمایش از ارلنهای ۲۵۰ میلی لیتری به عنوان راکتور ناپیوسته استفاده شد. در این مطالعه تاثیر غلظت اولیه بیس فنل A، PH (۳، ۷، ۱۱) و زمان واکنش (۳۰، ۷۵، ۱۳۰ دقیقه) در راندمان حذف بررسی گردید. بر اساس مطالعات غلظت جاذب ۰/۵ میلی گرم ثابت در نظر گرفته شد. جهت اختلاط و تماس مناسب جاذب و بیس فنل A از شیکر اریتالی با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه استفاده گردید. جهت جدا کردن جاذب از نمونههای تصفیه شده از دستگاه سانتریفوژ با دور ۱۴۰۰ استفاده شد (۱۳).

آماده سازی جاذب: برای آماده سازی جاذبها به صورت زیر عمل گردید. کربن فعال گرانولی را خرد کرده و دانه بندی آن با استفاده از الکهای استاندارد ASTM در اندازه مش ۶۰-۴۰ صورت گرفت (۱۳). پوسته تخم مرغ را ابتدا جوشانده و آن را در آون با دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد خشک نموده و بعد از خرد کردن همانند کربن فعال با الک دانه بندی شد (۱۱). تنظیم PH با استفاده از اسید سولفوریک و سود ۱ نرمال صورت گرفت.

طراحی آزمایش:

بهینه سازی حذف بیس فنل A با استفاده از روش پاسخ سطحی^۱ با به کارگیری مدل باکس بنکن (Box-

Behnken) انجام شد. سه متغیر مستقل زمان تماس، غلظت بیس فنل A، و PH در سه سطح (۰، -۱، +۱) مورد آزمایش قرار گرفت که در جدول شماره (۱) متغیرها و سطوح مربوطه آورده شده است. تعیین دامنه متغیرها با آزمایشات مقدماتی و بررسی متون انجام گرفت (۱۹-۱۴). تعداد نمونههای آزمایش از طریق فرمول تعیین گردید. تعداد آزمایشات مورد نیاز برای مدل از رابطه $N=2K(K-1)+C_0$ تعیین گردید (۲۰). که به ترتیب N، تعداد نمونه (آزمایشات)، K تعداد فاکتورها (متغیرها) و C_0 : تعداد نقطه مرکزی می باشند. آزمایشات تعیین شده در جدول شماره (۲) آورده شده است. یک مدل بر هم کنش تقاطعی^۲ برای ارزیابی داده های آزمایش مورد استفاده قرار گرفت که آنالیز با استفاده از نرم افزار Minitab 16 انجام شد. جهت جلوگیری از خطای سیستمیک^۳ آزمایشات بصورت تصادفی انجام شد (۲۱). ضرایب مدل برهم کنش تقاطعی تفسیر کننده میزان حذف بیس فنل A (پاسخ) به عنوان عملکرد فاکتورهای مستقل می باشد. داده های تحقیق بوسیله رگرسیون چند جانبه^۴ آنالیز گردید. ضرایب با استفاده از آزمون آنالیز واریانس (ANOVA) آنالیز گردید که مقدار ($P \leq 0.05$) به عنوان سطح معنی داری تعیین شد. قابلیت مدل نهایی بوسیله آنالیز Numerical و RapHica با استفاده از نرم افزار Minitab 16 مورد بررسی قرار گرفت.

جدول شماره (۱): سه متغیر انتخابی در سه سطح

متغیرهای مستقل	سطوح		
	کم	متوسط	زیاد
F1 PH	۳	۷	۱۱
F2 غلظت بیس فنل A	۰/۵	۲/۲۵	۴
F3 زمان تماس (دقیقه)	۳۰	۷۵	۱۲۰

²: Full Quadratic Model

³: Systematic Bias

⁴: Multiple Regression

¹: Estimated Regression Coefficients

جدول شماره (۲): ماتریکس طراحی آزمایشات متغیرها و سطوح مختلف متغیرها

شماره آزمایش	PH	غلظت (میلی گرم در لیتر)	زمان (دقیقه)	پوسته تخم مرغ		کربن فعال	
				درصد حذف	Qe(mg/g)	درصد حذف	Qe(mg/g)
۱	۳	۰/۵	۷۵	۱۲	۱/۲	۴۲	۴/۲
۲	۱۱	۰/۵	۷۵	۸	۰/۸	۲۲	۲/۲
۳	۳	۴	۷۵	۳۳	۲۶/۴	۷۳	۵۸/۴
۴	۱۱	۴	۷۵	۳۰	۲۴	۵۲	۴۱/۶
۵	۳	۲/۲۵	۳۰	۸/۳	۳/۷۳	۲۲	۱۰
۶	۱۱	۲/۲۵	۳۰	۴	۱/۸	۱۷	۷/۸
۷	۳	۲/۲۵	۱۲۰	۲۱	۹/۴۵	۷۲	۳۲/۴
۸	۱۱	۲/۲۵	۱۲۰	۱۶	۷/۲	۶۰	۲۷
۹	۷	۰/۵	۳۰	۱/۵	۰/۱۵	۱۴	۱/۴
۱۰	۷	۴	۳۰	۱۲	۹/۶	۳۷	۳۵
۱۱	۷	۰/۵	۱۲۰	۱۵	۱/۵	۶۲	۶/۲
۱۲	۷	۴	۱۲۰	۳۷	۲۹/۶	۹۲	۷۳/۶
۱۳	۷	۲/۲۵	۷۵	۳۰	۱۳/۵	۶۳	۲۸/۴
۱۴	۷	۲/۲۵	۷۵	۳۱	۱۳/۵	۶۴	۲۸/۸
۱۵	۷	۲/۲۵	۷۵	۳۰	۱۳/۵	۶۳	۲۸/۴

یافته ها :

پاسخ سیستم آزمایشی بر اساس معادله شماره (۱) انجام گرفت. مدل مکعبی برای توصیف پاسخ آزمایش مطابق معادله (۱) تنظیم گردید. بر اساس آزمون آنالیز واریانس داده‌های آزمایش که در جدول شماره (۳ و ۴) به آن اشاره شده است، مدل به لحاظ آماری برای کربن فعال با شرایط خطی و برای پوسته تخم مرغ با شرایط خطی، مکعبی و برهمکنش رابطه معنی داری داشت. آنالیز رگرسیون چند وجهی جهت تخمین ضرایب رگرسیون بر روی داده‌های آزمایش انجام شد. ضرایب محاسبه شده برای مدل با p-values مربوطه در جدول شماره (۴) آورده شده است. یک روش حذف معکوس بکار گرفته شد و واژه‌های غیر معنی دار به لحاظ آماری ($P\text{-value} > 0.05$) از مدل مکعبی حذف گردید و مدل نهایی مطابق معادله (۳) جدول (۵) بدست آمد. اختلاف مقادیر زمانی معنی دار است که ۵ درصد سطوح معنی دار باشد^۱.

جدول شماره (۳): نتایج آنالیز واریانس داده‌های مورد آزمایش در سطوح مختلف برای کربن فعال.

P	F	Adj MS	Adj SS	مجموعه مربعات ترتیبی Seq SS	(درجه آزادی) DF	رگرسیون خطی
۰/۰۰۱	۲۶/۸۵	۲۰۸/۹۸۵	۱۸۸۰/۸۶	۱۸۸۰/۸۶	۹	رگرسیون خطی
۰/۰۰۰	۵۳/۳۲	۴۱۵/۰۰۸	۱۲۴۵/۰۲	۱۲۴۵/۰۲	۳	خطی
۰/۰۰۲	۲۵/۸۰	۲۰۰/۸۰۲	۶۰۲/۴۱	۶۰۲/۴۱	۳	مجذرو(مربع)
۰/۳۳۸	۱/۴۳	۱۱/۱۴۵	۳۳/۴۴	۳۳/۴۴	۳	برهم کنش
		۷/۷۸۳	۳۸/۹۱	۳۸/۹۱	۵	خطای باقیمانده
۰/۰۲۶	۳۸/۲۵	۱۲/۷۴۹	۳۸/۲۵	۳۸/۲۵	۳	عدم برازش
		۰/۳۳۳	۰/۸۷	۰/۸۷	۲	خطای خالص
				۱۹۱۹/۷۸	۱۴	کل

^۱Note: Shaded values are statistically significant at 5% level of significance

جدول شماره (۴): نتایج آنالیز واریانس داده های مورد آزمایش در سطوح مختلف برای پوسته تخم مرغ.

P	F	Adj MS	Adj SS	مجموعه (مجموعه)	DF	(درجه آزادی)
			مربعات تعدیل یافته	مربعات ترتیبی		
Seq SS						
۰/۰۰۱	۲۶/۸۵	۲۰۸/۹۸۵	۱۸۸۰/۸۶	۱۸۸۰/۸۶	۹	رگرسیون
۰/۰۰۰	۵۳/۳۲	۴۱۵/۰۰۸	۱۲۴۵/۰۲	۱۲۴۵/۰۲	۳	خطی
۰/۰۰۲	۲۵/۸۰	۲۰۰/۸۰۲	۶۰۲/۴۱	۶۰۲/۴۱	۳	مجذرو(مربع)
۰/۳۳۸	۱/۴۳	۱۱/۱۴۵	۳۳/۴۴	۳۳/۴۴	۳	برهم کنش
		۷/۷۸۳	۳۸/۹۱	۳۸/۹۱	۵	خطای باقیمانده
۰/۰۲۶	۳۸/۲۵	۱۲/۷۴۹	۳۸/۲۵	۳۸/۲۵	۳	عدم برازش
		۰/۳۳۳	۰/۸۷	۰/۸۷	۲	خطای خالص
				۱۹۱۹/۷۸	۱۴	کل

جدول (۵): ضرایب رگرسیون مدل پاسخ سطحی ۱ برای درصد حذف بیس فنل A توسط کربن فعال.

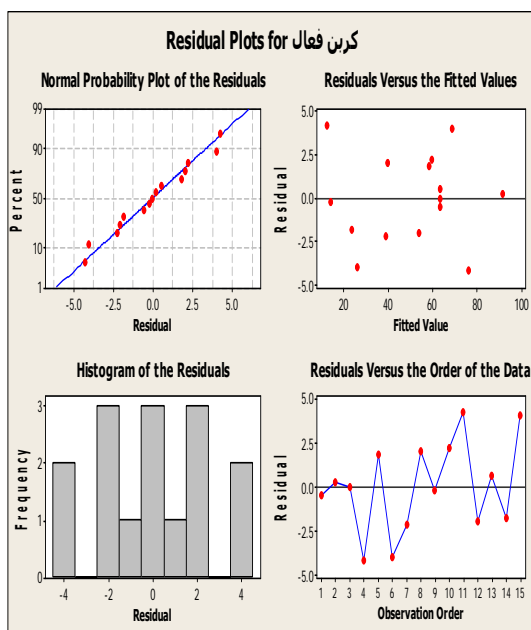
P-value (probability>F)	F-value	خطای استاندارد	ضریب تخمین	ضریب	واژه
۰/۰۰۰	۲۵/۳۵۵	۲/۵۰۶	۳/۵۳۳۳۶	A ₀	ضریب ثابت
۰/۰۰۵	-۴/۷	۱/۵۳۴	-۷/۲۱۲۵	A ₁	pH
۰/۰۰۰	۹/۲۸۷	۱/۵۳۴	۱۴/۲۵۰۰	A ₂	بیسفنل A
۰/۰۰۰	۱۵/۹۹۱	۱/۵۳۴	۲۴/۵۳۷۵	A ₃	زمان
۰/۰۰۳	-۵/۴۷	۲/۲۵۹	-۱۲/۳۵۴۲	A ₄	pH×pH
۰/۱۴۲	-۱/۷۴	۲/۲۵۹	-۳/۹۲۹۲	A ₅	بیس فنل A× بیس فنل A
۰/۰۱۴	-۳/۶۹۹	۲/۲۵۹	-۸/۳۵۴۲	A ₆	زمان تماس× زمان تماس
۰/۹۱۳	۰/۱۱۵	۲/۱۷	-۰/۲۵	A ₇	pH×بیس فنل A
۰/۴۷۵	-۰/۷۷۲	۲/۱۷	-۱/۶۷۵۰	A ₈	pH×زمان تماس
۰/۴۷۵	۰/۸۰۶	۲/۱۷	۱/۷۵	A ₉	بیس فنل A× زمان تماس
R-Sq(adj) = ۹۸/۸%		R-Sq = ۴/۳۴S =			

¹: Estimated Regression Coefficients

جدول (۶): ضرایب رگرسیون مدل پاسخ سطحی برای درصد حذف بیس فنل A توسط پوسته تخم مرغ.

واژه	ضریب	ضریب تخمین	خطای استاندارد	F-value	P-value (probability>F)
ضریب ثابت	A ₀	۳۰/۳۳۳	۱/۶۱۰۷	۱۸/۸۳۳	۰/۰۰۰
PH	A ₁	-۲/۳۷۵	۰/۹۸۶۳	-۲/۰۶۶	۰/۰۹۴
بیس فنل A	A ₂	۹/۴۳۷۵	۰/۹۸۶۳	۹/۵۶۸	۰/۰۰۰
زمان	A ₃	۷/۹	۰/۹۸۶۳	۸/۰۰۹	۰/۰۰۰
PH×PH	A ₄	-۶/۸۱۶۷	۱/۴۵۱۸	-۴/۶۹۵	۰/۰۰۵
بیس فنل A×A	A ₅	-۲/۷۶۶۷	۱/۴۵۱۸	-۱/۹۰۶	۰/۱۱۵
زمان تماس × زمان تماس	A ₆	-۱۱/۱۹۱۷	۱/۴۵۱۸	-۷/۷۰۹	۰/۰۰۱
pH×بیس فنل A	A ₇	۰/۲۵	۱/۳۹۴۹	۰/۱۷۹	۰/۸۶۵
pH× زمان تماس	A ₈	-۰/۱۷۵	۱/۳۹۴۹	۰/۱۷۹	۰/۰۹۰۵
بیس فنل A× زمان تماس	A ₉	۲/۸۷۵	۱/۳۹۴۹	۲/۰۶۱	۰/۹۴

S = ۲.۷۹ R-Sq = ۹۸% R-Sq(adj) = ۹۴/۳%



A

معادله ۱: راندمان حذف بیس فنل با کربن فعال توسط متغیرهای

معنی دار

$$Y = a_0 + a_1 \times (\text{pH}) + a_2 \times (\text{BPA}) + a_3 \times (\text{Time}) + a_4 \times (\text{PH})^2$$

$$Y = 63/533 - 7/2125 \times (\text{PH}) + 14/25 \times (\text{BPA}) + 24/5275 \times (\text{Time}) - 12/3542 \times (\text{PH})^2$$

معادله ۲: راندمان حذف بیس فنل با پوسته تخم مرغ توسط

متغیرهای معنی دار

$$Y = a_0 + a_2 \times (\text{BPA}) + a_3 \times (\text{Time}) + a_4 \times (\text{PH}) + a_6 \times (\text{Time})^2$$

$$Y = 30/333 + 9/4375 \times (\text{BPA}) + 7/9 \times (\text{Time}) - 6/8167 \times (\text{PH})^2 - 11/1917 \times (\text{Time})^2$$

تایید مدل پاسخ سطحی

ترسیم توزیعی داده های آزمایش در مقابل مقادیر پیش

بینی شده توسط مدل در نمودار شماره (۱) آورده شده

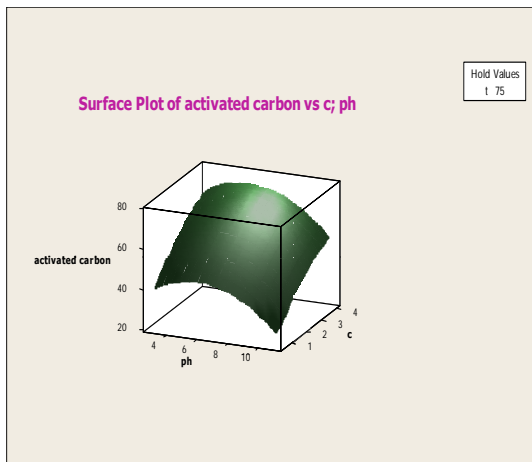
است که نشان دهنده قابل قبول بودن مدل می باشد.

نمودار پایین که هیستوگرام باقیمانده‌ها است نیز همین را بیان می‌کند.

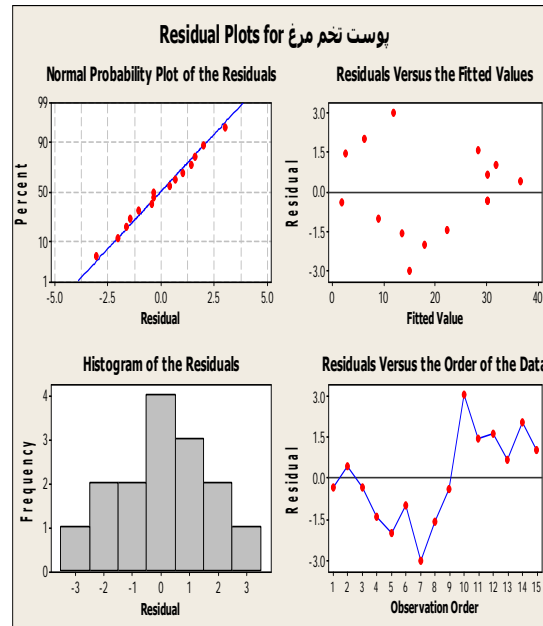
۲. (نمودارهای A و B سمت راست، بالا): این نمودار که پراکنش باقیمانده‌ها نسبت به مقادیر برازش داده شده است برای بررسی فرض ثابت بودن واریانس باقیمانده‌هاست، در صورتی در این نمودار روند خاصی دیده نشود فرض ثابت بودن واریانس هم پذیرفته می‌شود. در نمودار بالا روند خاصی که بیان کننده زیاد شدن یا کم شدن واریانس باشد دیده نمی‌شود پس فرض ثابت بودن واریانس نیز پذیرفته می‌شود.

۳. (نمودارهای A و B سمت راست، پایین): این نمودار که پراکنش باقیمانده‌ها نسبت به ترتیب زمان جمع آوری داده‌ها، برای بررسی استقلال بین باقیمانده‌ها است. در صورت مشاهده نشدن هر گونه روندی مانند سینوسی بودن در این نمودار فرض مورد نظر نیز پذیرفته می‌شود. در نمودار بالا روند خاصی که بتوان با آن فرض استقلال باقیمانده‌ها را رد کرد دیده نمی‌شود.

بنابراین با توجه به تحلیل نمودارهای فوق و مرود قبول واقع شدن فرض‌های مورد نظر مدل انتخاب شده برای تحلیل داده‌ها مناسب است



a



B

نمودار(۱): ترسیم توزیعی داده‌های آزمایش در مقابل مقادیر پیش بینی شده توسط مدل

تحلیل نمودار باقیمانده‌ها برای مناسبیت مدل:

در تحلیل آزمایش‌ها و استفاده از مدل‌های خطی تمام کارها با داشتن فرض‌های انجام می‌شود، این فرض‌ها عبارتند از:

۱. باقیمانده‌ها دارای توزیع نرمال با میانگین صفر و واریانس ثابت σ^2 باشند.

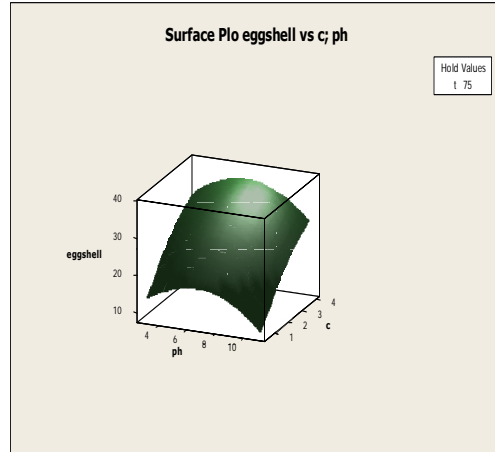
۲. باقیمانده‌ها مستقل باشند.

در صورت درستی این سه فرض است که مدل انتخاب شده معتبر است در غیر این صورت باید مدل دیگری انتخاب شود. بررسی درستی این فرض‌ها توسط نمودارها زیر انجام می‌گیرد.

۱. (نمودارهای A و B سمت چپ، بالا و پایین): این نمودارها برای بررسی نرمال بودن باقیمانده‌ها هستند. نمودار بالا P-P است که خط وسط نیمساز ربع اول مقادیر مورد انتظار توزیع نرمال است و نقاط قرمز باقیمانده‌ها که اگر این نقاط قرمز به خط نزدیک باشند بیان کننده نرمال بودن باقیمانده‌هاست. در نمودار بالا انحرافی در نرمال بودن باقی مانده‌ها دیده نمی‌شود.

۱۲۰ دقیقه معادل ۹۲ درصد بود. که نشان می دهد جاذب کربن با یک سطح تماس بالا، سریع تر و بسیار موثرتر BPA را جذب می کند. حذف BPA با زمان افزایش می یابد و در زمان ۱۲۰ دقیقه برای هر دو جاذب بیشترین حذف حاصل گشت. البته از آنجایی که در این مطالعه آزمایشات انجام شده بر اساس آزمایشات داده شده توسط نرم افزار و کلیه آزمایشات در تمام متغیرها انجام نشده است در زمان ماند ۷۵ دقیقه با $\text{PH} = 7$ نیز راندمان نسبتا بالایی در هر دو جاذب داشتیم یعنی در PH پایین تر راندمان حذف بیشتر است .

انتقال PBA از محلول به جاذب در دو مرحله رخ می دهد یعنی یک مرحله جذب سطحی خارجی یا جذب سریع و یک مرحله جذب داخلی یا جذب بصورت تدریجی می باشد. بیشترین انتقال BPA در مرحله اول رخ می دهد. این به این دلیل است که در مرحله اول کلیه ذرات درشت و ریز جذب سطحی می شوند ولی در مرحله دوم فقط ذرات ریز جذب می شوند (۱۳،۲۲). در این آزمایش مکانیسم جذب بوسیله پوسته تخم مرغ بررسی نشده است ولی ممکن است حذف کم بوسیله پوسته تخم مرغ ناشی از وزن مولکولی یا سایز مولکولی بیس فنل A باشد. همچنین در یک مطالعه با افزایش دما از ۱۵ به ۴۵ درجه سانتی گراد قدرت جذب بوسیله پوسته تخم مرغ افزایش یافت که در این مطالعه اثر دما بررسی نشده است. این فرایند وابسته به PH و غلظت BPA و زمان ماند می باشد، که بیشترین حذف در شرایطی همانند کربن فعال، معادل ۳۷ درصد و بیشترین ظرفیت جذب پوسته تخم مرغ برابر ۲۹ میلی گرم بر گرم می باشد. هر چه زمان تماس افزایش یابد میزان درصد حذف افزایش می یابد. با مطالعات Zhoe و همکاران که بر روی حذف بیس فنل A بوسیله بیوجاذبها انجام دادند مطابقت دارد (۱۳،۲۲). پوسته تخم مرغ در PH اسیدی راندمان حذف بیشتری را نشان می دهد که این با مطالعات Elkady، Zhoe و Brugnera مطابقت



b

نمودار شماره (۲): ترسیم توزیعی داده های آزمایش در مقابل مقادیر پیش بینی شده برای پوسته تخم مرغ (A) و کربن فعال (B) در زمان ماند ۷۵ دقیقه.

با توجه به نمودارهای A, B برای جاذب های مختلف جهت حذف بیس فنل A نتایج زیر حاصل گشت کربن فعال با توجه به نمودار شماره (a) و معادله ۱ در PH اسیدی میزان حذف زیاد و تا PH ۷ کم کم راندمان افزایش می یابد و در حالت قلیایی راندمان کاهش می یابد و اگر pH دو برابر افزایش یابد، حذف به شدت کاهش می یابد. افزایش غلظت و زمان اثر مثبت بر روی حذف داشته و راندمان حذف افزایش می یابد. برای جاذب پوسته تخم مرغ طبق معادله ۲ و نمودار (B) غلظت بیس فنل و زمان تماس بر روی حذف اثر مثبت داشتند. PH در غلظت های کم تاثیر زیادی روی حذف ندارد ولی در PH های به شدت قلیایی میزان حذف کاهش می یابد با دو برابر شدن زمان تماس میزان حذف کاهش می یابد.

بحث و نتیجه گیری:

حذف بیس فنل توسط جاذب پوسته تخم مرغ نسبت به کربن فعال بسیار کم و ناچیز می باشد. کربن فعال یک جاذب خوب برای بیس فنل می باشد و بیشترین حذف آن در $\text{PH} = 7$ و غلظت ۴ میلی گرم در لیتر و زمان

یافتن مکان مناسب در جذب ترکیب شوند. در نهایت از این مطالعه به این نتیجه می‌رسیم که کربن فعال یک جذب مناسب و کم هزینه برای حذف BPA می‌باشد و اگر بر روی پوسته تخم مرغ عمل فعال سازی صورت بگیرد ممکن است توانایی جذب آن افزایش یابد. جذب های طبیعی فراوانی از قبیل خاکستر استخوان، پوست پرتقال، پوست موز و... برای حذف بیس فنل A وجود دارد که ارزان و فراوان قابل دسترس هستند که می‌توان جذب بیس فنل A بوسیله این جذب ها را نیز بررسی کرد.

دارد (۵، ۱۳، ۲۳، ۲۴). همچنین که علت آن را ممکن است به این دلیل باشد که پوسته تخم مرغ در pH اسیدی تبادل یون و جذب بهتری انجام می‌دهد. PH اولیه می‌تواند بعنوان یک عامل مداخله گر بین جذب و ماده آلاینده باشد. PH اولیه می‌تواند باعث تغییر بار جذب و مولکول‌های جذب بشود. هنگامی که pH بین ۲-۷ می‌باشد حذف BPA بشدت تغییر می‌یابد. این به دلیل این است که گروه‌های پیوندی بین جذب و BPA در pH اسیدی به راحتی صورت می‌گیرد و یونهای H⁺ می‌توانند به راحتی با BPA برای

References

- Zazouli MA, Taghavi M, Bazrafshan E. Influences of Solution Chemistry on Phenol Removal From Aqueous Environments by Electrocoagulation Process Using Aluminum Electrodes. *J Health Scope*. 2012;1(2):66_70.
- Zazouli MA, Taghavi M. Phenol Removal from Aqueous Solutions by Electrocoagulation Technology Using Iron Electrodes: Effect of Some Variables. *JWARP* 2012;4(11):980_983.
- Chen J, Huang X, Lee D. Bisphenol A removal by a membrane bioreactor. *PROCESS BIOCHEM*. 2008;43 :451-456.
- Liu GF, Ma J, Li XC, Qin QD. Adsorption of bisphenol A from aqueous solution onto activated carbons with different modification treatments. *J Hazard Mater*. 2009;164(2-3):1275-1280.
- Zhou D, Wu F, Deng N, Xiang W. Photooxidation of bisphenol A (BPA) in water in the presence of ferric and carboxylate salts. *Water Res* 2004;38(19):4107-1416.
- Deborde M, Rabouan S, Mazellier P, Duguet JP, Legube B. Oxidation of bisphenol A by ozone in aqueous solution. *Water Res* 2008 ;42(16):4299-4308. PMID:18752822
- Yamanaka H, Moriyoshi K, Ohmoto T, Ohe T, Sakai K. Efficient microbial degradation of bisphenol A in the presence of activated carbon. *J Biosci Bioeng* 2008;105(2):157-160. PMID:18343344
- Li Q, Li H, Du GF, Xu ZH. Electrochemical detection of bisphenol A mediated by [Ru(bpy)(3)](2+) on an ITO electrode. *J Hazard Mater* 2010 ;180(1-3):703-709. PMID:20494514
- Pinto G, Pollio A, Previtiera L, Temussi F. Biodegradation of phenol by microalgae. *Biotechnol Lett* 2002;24(24):2047_2051.
- Achak M, Hafidi A, Ouazzani N, Sayadi S, Mandi L. Low cost biosorbent "banana peel" for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater: kinetic and equilibrium studies. *J Hazard Mater* 2009;166(1):117-125. PMID:19144464
- Chojnacka K. Biosorption of Cr(III) ions by eggshells. *J Hazard Mater* 2005;121(1-3):167-173. PMID:15885418
- Amin NK. Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith. *Desalination*. 2008;223(1-3):152-61.
- Zhou Y, Lu P, Lu J. Application of natural biosorbent and modified peat for bisphenol a removal from aqueous solutions. *CARBOHYD POLYM* 2012;88(2):502-508.
- Cornejo L, Lienqueo H, Arenas M, Acarapi J, Contreras D, Yáñez J, et al. In field arsenic removal from natural water by zero-valent iron assisted by solar radiation. *Environ Pollut* 2008;156(3):827-831.
- Li YH, Di Z, Ding J, Wu D, Luan Z, Zhu Y. Adsorption thermodynamic, kinetic and desorption studies of Pb²⁺ on carbon nanotubes. *Water Res* 2005;39(4):605-609. PMID:15707633
- Altundogan HS, Altundogan S, Tumen F, Bildik M. Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud. *Waste Manage* 2000;20:761-767.

17. Bilici Baskan M, Pala A. Removal of arsenic from drinking water using modified natural zeolite. *Desalination* 281(0):396-403.
18. Li Z, Clemens AH, Moore TA, Gong D, Weaver SD, Eby N. Partitioning behaviour of trace elements in a stoker-fired combustion unit: An example using bituminous coals from the Greymouth coalfield (Cretaceous), New Zealand. *INT J COAL GEOL* 2005;63(1-2):98-116.
19. Kabengi NJ, Daroub SH, Rhue RD. Energetics of arsenate sorption on amorphous aluminum hydroxides studied using flow adsorption calorimetry. *J Colloid Interface Sci* 2006;297(1):86-94. PMID:16289186
20. Pan J, Yao H, Li X, Wang B, Huo P, Xu W, et al. Synthesis of chitosan/ γ -Fe₂O₃/fly-ash-cenospheres composites for the fast removal of bisphenol A and 2,4,6-trichlorophenol from aqueous solutions. *J Hazard Mater* 2011; 190(1-3):276-284. PMID:21466912
21. Ray S, Lalman JA, Biswas N. Using the Box-Benkhen technique to statistically model phenol photocatalytic degradation by titanium dioxide nanoparticles. *CHEM ENG J*2009;150(1):15-24.
22. Zhou Y, Chen L, Lu P, Tang X, Lu J. Removal of bisphenol A from aqueous solution using modified fibric peat as a novel biosorbent. *SEP PURIF TECHNOL* 2011;81(2):184-190.
23. Elkady MF, Ibrahim AM, Abd El-Latif MM. Assessment of the adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic for the potential removal of reactive red dye using eggshell biocomposite beads. *Desalination* 2011; 278(1-3):412-423.
24. Brugnera MF, Rajeshwar K, Cardoso JC, Zaroni MV. Bisphenol A removal from wastewater using self-organized TiO₂(2) nanotubular array electrodes. *Chemosphere* 2010; 78(5):569-575. PMID:20035965