

(مقاله پژوهشی)

حذف آلاینده فرم آلدئید گازی در هوا توسط خاکستر استخوان اصلاح شده

حسینعلی رنگ کوی^۱، عباس رضایی^{۲*}، علی خوانین^۳، احمد جنیدی^۴

چکیده

زمینه و هدف: فرم آلدئید یکی از ترکیبات آلی فرار سمی است که بایستی از هوای آلوده حذف شود. یکی از روش‌های موجود برای حذف فرم آلدئید، فرآیند جذب سطحی است. هدف از این مطالعه تعیین تأثیر اصلاح‌سازی خاکستر استخوان بر ویژگی‌ها و ظرفیت جذبی آن در حذف گاز فرم آلدئید بود.

روش بررسی: در این مطالعه تجربی، دو نوع جاذب خاکستر استخوان سیاه معمولی (BBC) و خاکستر استخوان سیاه اصلاح شده (Modified-BBC) تولید شده بود. مساحت سطح و حجم منافذ جاذب‌ها به روش مساحت سطح برونر-امت-تلر (BET) تعیین شده بود. مرفولوژی و ساختار سطحی جاذب‌ها توسط تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به آنالیزور پراش انرژی اشعه ایکس (EDX) تعیین گردید. در جاذب‌های خاکستر استخوان، به منظور بررسی ویژگی‌های شکست و ظرفیت جذب بر حسب غلظت ورودی فرم آلدئید، آزمایش‌های جذب تحت شرایط یکسان در دمای $25 \pm 1^\circ\text{C}$ انجام گردید.

یافته‌ها: نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که مساحت سطح و حجم منافذ در Modified-BBC ($118/58 \text{ m}^2/\text{g}$ و $0/374 \text{ cm}^3/\text{g}$) بیشتر از BBC ($105/24 \text{ m}^2/\text{g}$ و $0/367 \text{ cm}^3/\text{g}$) بود. آنالیز EDX نشان داد که میزان کلسیم Modified-BBC کاهش یافته بود. همچنین نتایج نشان داد که در Modified-BBC نسبت به BBC، میانگین زمان تعادل جذب طولانی‌تر ($P < 0/05$) و نیز میانگین میزان ظرفیت جذب بیشتر بود ($P < 0/05$).

نتیجه‌گیری: اصلاح‌سازی جاذب‌های مناسب؛ همچون خاکستر استخوان سیاه به سبب ارتقای ساختار تخلخلی سطح و ظرفیت جذب، می‌تواند کارایی حذف فرم آلدئید در هوا را افزایش دهد.

کلید واژگان: فرم آلدئید، خاکستر استخوان، ظرفیت جذب، منحنی شکست، اصلاح‌سازی.

۱- استادیار گروه بهداشت حرفه ای.
۲- دانشیار، گروه بهداشت محیط.
۳- دانشیار گروه بهداشت حرفه‌ای.
۴- دانشیار گروه بهداشت محیط.

۱- گروه بهداشت حرفه ای دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور، اهواز، ایران.
۲و۳- دانشکده پزشکی، گروه بهداشت محیط، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.

* نویسنده مسئول: عباس رضایی، گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.
تلفن: ۰۰۹۸-۲۱-۸۲۸۸۳۵۷۵

Email: rezaee@modares.ac.ir

اعلام قبولی: ۱۳۹۱/۸/۱۲۹

دریافت مقاله اصلاح شده: ۱۳۹۱/۶۱۱/۱۲

دریافت مقاله: ۱۳۹۰/۳/۲۸

مقدمه

فرم‌آلدئید ماده‌ای شیمیایی با فرمول مولکولی CH_2O است. اولین و ساده‌ترین عضو از ترکیبات آلی گروه آلدئیدی آلیفاتیک می‌باشد. امروزه فرم‌آلدئید به علت خواص شیمیایی متنوع و پیچیده، کاربرد وسیع و روز افزونی در شاخه‌های گوناگون صنعتی، شیمیایی، علوم پزشکی، اجتماعی و کشاورزی داشته و اهمیت به‌سزایی پیدا کرده است. فرم‌آلدئید به علت دارا بودن مقادیر استاندارد بهداشتی پایین، بسیار سمی و خطرناک است. مهمترین اثرات آن می‌تواند ایجاد عوارض تنفسی، اگرما و نیز سرطان مجاری فوقانی تنفسی باشد (۱). فرم‌آلدئید از سوی آژانس بین‌المللی تحقیق در سرطان به عنوان ماده سرطان‌زای انسانی (۲) و توسط آژانس حفاظت محیطی ایالات متحده آمریکا به عنوان ماده سرطان‌زای احتمالی در انسان (۳) طبقه‌بندی شده است. فرم‌آلدئید به عنوان یکی از ترکیبات آلی فرار (VOCs) محیط درونی (Indoor) در مواد ساختمانی مدرن و محصولات خانگی به‌طور وسیع وجود دارد. به‌علاوه، به‌کارگیری طیف وسیعی از فرم‌آلدئید و مشتقات آن در بخش‌های گوناگون، سبب انتشار گاز فرم‌آلدئید در اتمسفر می‌شود و از طرفی به دلیل نقص یا عدم وجود سیستم کنترل مؤثر و کارا، موجب آلودگی هوای محیط کار و محیط زیست شده و به تبع آن میلیون‌ها نفر با آن به ویژه از راه تنفسی و شغلی در معرض مواجهه هستند. بنابراین، پالایش و حذف انتشار این آلاینده فوق‌العاده سمی و خطرناک در هوای محیط به منظور ارتقای کیفیت هوای درون ساختمان و سطح سلامت انسانی و همچنین جلوگیری از انتشار آن در هوای محیط بیرون از اهمیت خاصی برخوردار بوده و ضروری می‌باشد. روش‌های گوناگون جهت تصفیه این آلاینده وجود دارد. در فرآیندهای مهندسی شیمی روش‌های عمده و رایج برای حذف ترکیبات آلی فرار؛ شامل جذب سطحی و اکسیداسیون فتوکاتالیستی است (۴). در روش اکسیداسیون، ترکیبات آلی به مواد بی‌ضرر همچون H_2O و CO_2 تخریب می‌شوند؛ اما امکان بازیافت و

استفاده مجدد ترکیبات آلی فرار وجود ندارد و به‌علاوه پرهزینه بوده و انرژی هدر می‌رود. در روش بازیافت، برگشت و استفاده مجدد ترکیبات آلی فرار امکان‌پذیر بوده و انرژی صرفه‌جویی و ذخیره می‌شود و جنبه‌های ایمنی و زیست محیطی را در بر می‌گیرد. روش بازیافت مشتمل بر کندانسه کردن ترکیبات آلی فرار در هوا، جذب سطحی توسط جاذب‌ها، جذب عمقی، تبادل یونی و فیلتره کردن غشایی است (۵). در بین این روش‌ها، روش جذب سطحی به عنوان نویدبخش‌ترین فن‌آوری از نقطه نظر بازیافت و استفاده مجدد ترکیبات آلی و صرفه‌جویی و ذخیره‌سازی انرژی محسوب می‌شود. همچنین روش جذب سطحی به عنوان فن‌آوری مؤثر مورد توجه می‌باشد، زیرا جداسازی انتخابی ماده جذب‌شونده بر حسب ساختار خلل و فرج ماده جاذب امکان‌پذیر می‌باشد. در جذب سطحی، کارایی جذب از طریق ویژگی‌های ماده جذب‌شونده و ماده جاذب کنترل و مدیریت می‌شود. بنابراین انتخاب ماده جاذب مناسب بسیار اهمیت دارد. مواد جاذب کربنی به‌طور وسیع جهت حذف فرم‌آلدئید از اتمسفر به کار رفته است (۶)؛ اما فرم‌آلدئید توسط کربن فعال به‌طور کارآمد حذف نمی‌شود. هر چند کربن فعال به عنوان یک جاذب رایج برای جذب و حذف اغلب آلاینده‌های آلی و یون‌های فلزی به کار می‌رود؛ اما در طی بیش از یک دهه گذشته از سوی محققان پژوهش‌های زیادی برای یافتن جاذب‌های نوین و دارای ظرفیت جذب بالا از جمله خاکستر استخوان (Bone Char)، جهت حذف یون‌های فلزی و آنیون‌ها انجام شده است (۷-۱۱). از بین جاذب‌های گوناگون، خاکستر استخوان به علت عدم نیاز به مرحله فعال‌سازی، مقاومت فیزیکی بالاتر نسبت به کربن فعال و دسترسی آسان به مواد اولیه مورد نیاز، به دلیل توانایی در جذب و حذف انواع آلاینده‌های گوناگون، کاربرد زیادی پیدا کرده است. از آنجایی‌که خاکستر استخوان در ساختار خود دارای ترکیبات معدنی به صورت هیدروکسی‌آپاتیت (۸۰-۷۵ درصد) و کربن (۷-۸ درصد) است، به نظر می‌رسد که این جاذب از

توانایی‌های دیگری نیز برخوردار باشد. خاکستر استخوان، به طور فزاینده به عنوان ماده‌ای جاذب برای رنگ‌زدایی نیشکر و در حد کمتر برای حذف فلوراید آب آشامیدنی به‌کار رفته است و اخیراً درباره حذف اندوتوکسین از آب آشامیدنی (۱۲)، حذف رنگ و حذف یون‌های فلزی فاضلاب (۶) گزارش شده است. بر اساس بررسی‌های صورت گرفته بر روی منابع علمی ارائه شده و در دسترس، گزارشی مبنی بر استفاده از خاکستر استخوان به عنوان جاذب جهت جذب و حذف ترکیبات آلی فرار از جمله فرم‌آلدئید در هوا ارائه نشده است. لذا استفاده از خاکستر استخوان به عنوان عامل جاذب برای کنترل ترکیبات آلی فرار با پتانسیل بازیافت می‌تواند مطرح باشد. از سوی دیگر فرم‌آلدئید که یک مولکول قطبی و آب دوست است، اصلاح‌سازی ساختار خلل و فرج و گروه‌های عملکرد سطح جاذب خاکستر استخوان توسط ترکیبات مناسب دارای عوامل قطبی به منظور افزایش قطبیت می‌تواند سبب ارتقای ظرفیت جذب و افزایش کارایی حذف فرم‌آلدئید گردد. در این مقاله پژوهشی، مطالعه‌ای با هدف تعیین تأثیر اصلاح‌سازی خاکستر استخوان سیاه توسط اسید استیک دارای گروه کربوکسیلیک بر ویژگی‌های فیزیکی- شیمیایی و قابلیت جذبی (منحنی‌های شکست و ظرفیت جذب) آن در حذف گاز فرم‌آلدئید انجام شده است.

روش بررسی

این پژوهش که در ارتباط با تولید خاکستر استخوان سیاه و اصلاح آن، بررسی ویژگی‌های رایج (فیزیکی و شیمیایی) و قابلیت جذبی (منحنی‌های شکست و ظرفیت جذب) بود (۱۳، ۱۴)؛ مطالعه از نوع تجربی در مقیاس آزمایشگاهی است. محلول فرم‌آلدئید (w/w) ۳۷ درصد و اسید استیک مورد استفاده ساخت شرکت مرک آلمان بود. در همه مراحل آزمایش جهت شست‌وشوی ظروف و آماده‌سازی نمونه‌ها از آب مقطر دوبار تقطیر شده استفاده شد. ماده جاذب خاکستر استخوان سیاه از طریق پیرولیز

استخوان حیوانی تولید گردید (۷-۱۲، ۱۵، ۱۶). برای انجام این کار پس از تهیه استخوان دست و پای گوسفند و انجام مراحل تمیز کردن، ۳ مرتبه جوشاندن و شست‌وشو با آب ۲ بار تقطیر شده و چربی‌زدایی و خشک کردن در اجاق خلأ تحت دمای 100°C ، جهت پیرولیز در کوره الکتریکی تحت دمای 450°C به مدت ۴/۵ ساعت قرار گرفت. توده مواد جامد پس از خنک شدن و خرد کردن با ماشین آسیاب الکتریکی، توسط الک‌های استاندارد ASTM برای تولید گرانول‌ها بامش ۲۰-۴۰ دانه‌بندی شد. اصلاح‌سازی به روش تلقیح ۳ گرم گرانول خاکستر استخوان سیاه (مش ۴۰-۲۰) در ۵۰ میلی‌لیتر محلول اسید استیک نرمال در شیکر با ۸۰ rpm تحت دمای اتاق به مدت ۱۲ ساعت صورت گرفت. پس از فیلتراسیون و جداسازی و شست‌وشوی مواد جامد با آب مقطر ۲ بار تقطیر شده، در دمای 110°C - ۱۰۰ در اجاق خلأ خشک گردید. سطح ویژه جاذب‌ها با روش BET از طریق اندازه‌گیری ایزوترم جذب/ واجذب گاز ازت و آنالیز داده‌ها با معادله ایزوترم Brunauer- Emmet- Teller و تعیین میزان گاز ازت جذب شده جهت تشکیل یک تک لایه گاز ازت بر روی جاذب تعیین شد (۱۳). برای انجام این آزمایش جرم‌های ۲ گرم از خاکسترها استفاده گردید که با انجام آزمایش جذب گاز ازت، سطح BET، حجم خلل و فرج و پراکندگی اندازه خلل و فرج خاکسترها تعیین شد. مدت زمان آزمایش جذب/ واجذب ۲۶ ساعت به طول انجامید که در دمای ۷۷ درجه کلوین و فشار بخار اشباع ۹۱/۲۲۶ KPa انجام می‌گردید. مرفولوژی و ساختار خاکسترهای استخوان از روش تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (مجهز به سیستم آنالیزگر پراش انرژی اشعه ایکس (EDX) استفاده گردید (۱۴). میکروسکوپ الکترونی مورد استفاده در این تحقیق مدل XL30 ساخت شرکت فیلیپس بود. جهت تعیین و مقایسه ویژگی‌های جذبی خاکسترهای استخوان اصلاح نشده (معمولی) و اصلاح شده آزمایش‌های جذب بخار فرم‌آلدئید در شرایط یکسان

به نسبت درصد وزنی محلول فرم‌آلدئید و میزان جریان هوای دمشی پمپ‌ها (تنظیم فلوی جریان)، غلظت‌های گوناگون فرم‌آلدئید در فاز گازی ایجاد می‌گردید. غلظت‌های فرم‌آلدئید گازی تولید شده در آزمایش‌ها ۲۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ ppmv بود.

گرانول خاکسترهای استخوان اصلاح‌نشده (معمولی) و اصلاح‌شده با مش ۴۰-۲۰ (متوسط اندازه ذره mm ۰/۶۳) در دمای ۱۰۰ °C به مدت ۲۴ ساعت با اجاق خلاء خشک شدند. آزمایش‌های جذبی و بررسی منحنی‌های شکست در بستر ثابت آماده شده از لوله پیرکس به قطر درونی mm ۱۶ حاوی ۲ g گرانول خاکسترهای استخوان با مش ۴۰-۲۰ در غلظت‌های فرم‌آلدئید گازی ۲۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ ppmv با جریان حجمی ml/min ۵۰۰ تحت شرایط: دمای هوای محیط و ستون جذب ۲۵±۱ °C، فشار بارومتری mmHg ۶۶۱، رطوبت نسبی هوای محیط ۲±۲۷ درصد و درون ستون جذب ۱۲/۵ درصد انجام گردید. در هر آزمایش هوای حاوی فرم‌آلدئید با غلظت و دبی معین و یکنواخت وارد ستون حاوی جاذب‌های خاکستر استخوان با اندازه مش ۴۰-۲۰ (۰/۸۴-۰/۴۲ میلی‌متر) در دمای ثابت محیط اتاق می‌شد. هم‌زمان با ورود جریان پس از گذشت زمان‌های متوالی و یکسان در دمای ثابت محیط اتاق غلظت فرم‌آلدئید در خروجی ستون، سنجش می‌گردید. زمانی که غلظت فرم‌آلدئید فاز گازی تغییر نکند، به عبارتی غلظت فرم‌آلدئید خروجی برابر غلظت اولیه یا ورودی گردید، (۱۰۰ درصد شکست) جذب به حالت تعادل می‌رسد و اندازه‌گیری غلظت فرم‌آلدئید خروجی متوقف شده بود. زمان تعادل (t_E) ز

$$C: \text{ غلظت فرم‌آلدئید فاز گازی پس از جذب } (\text{mg}/\text{m}^3)$$

$$W: \text{ وزن ماده جاذب در ستون (g)}$$

$$V: \text{ حجم هوا (m}^3\text{)}$$

به منظور دستیابی به دقت در نتایج، هر آزمایش حداقل سه بار تکرار گردید و میانگین اندازه‌گیری‌ها پس از ثبت در جداول اولیه، مورد استفاده قرار می‌گرفت. داده‌های به

انجام گرفت. سیستم آزمایش‌های جذب به حالت جریان مداوم و دینامیک بود (۱۷). سیستم مرکب از سه بخش اصلی شامل: سیستم تغذیه، سیستم جذب و سنجش بود (شکل ۱). سیستم تغذیه شامل: پمپ‌های هوا، رطوبت زدا، روتامترها، ایمپینجر حاوی محلول فرم‌آلدئید با درصد‌های وزنی گوناگون برای تولید غلظت‌های مورد نیاز، محفظه اختلاط (Mixer) ۳ لیتری شیشه‌ای پیرکس مجهز به فن الکتریکی به همراه ورودی جریان هوای حاوی گاز فرم‌آلدئید، ورودی جریان هوای حاوی رطوبت یا خشک بر حسب نیاز و خروجی جریان، محفظه شیشه‌ای پیرکس دارای پورت اندازه‌گیری غلظت فرم‌آلدئید، رطوبت نسبی و دما، انواع شیرها و سه‌راهی بود. سیستم جذب شامل: ستون‌های شیشه‌ای پیرکس با قطر و طول مختلف حاوی بستر ثابت جاذب‌ها در مش‌ها و وزن معین به همراه پوشش بیرونی بود. سیستم سنجش شامل: دستگاه قرائت مستقیم مدل Phocheck5000 ساخت کمپانی انگلستان، بر اساس آشکارسازی ونش نوری (PID) مجهز به لامپ مخصوص با انرژی ۱۱/۷ eV با قابلیت سنجش تراکم فرم‌آلدئید و دستگاه قرائت مستقیم مدل SIBATA برای اندازه‌گیری رطوبت نسبی و دما بود.

ابتدا گاز فرم‌آلدئید توسط یک پمپ از طریق دمش جریان هوای تمیز و خشک‌شده به درون ظرف حاوی محلول فرم‌آلدئید طی تبخیر سطحی متصاعد شده و وارد محفظه اختلاط می‌شود. از سوی دیگر جریان هوای تمیز و خشک توسط یک پمپ دمنده دیگر به منظور رقیق‌سازی گاز فرم‌آلدئید وارد محفظه اختلاط می‌شود. بسته مانی است که غلظت فرم‌آلدئید خروجی به میزان برابر غلظت اولیه یا ورودی گردید و جذب به نقطه اشباع رسیده است. ظرفیت جذب در نقطه تعادل برای فرم‌آلدئید جذب شده بر روی جاذب‌ها از رابطه زیر محاسبه گردید:

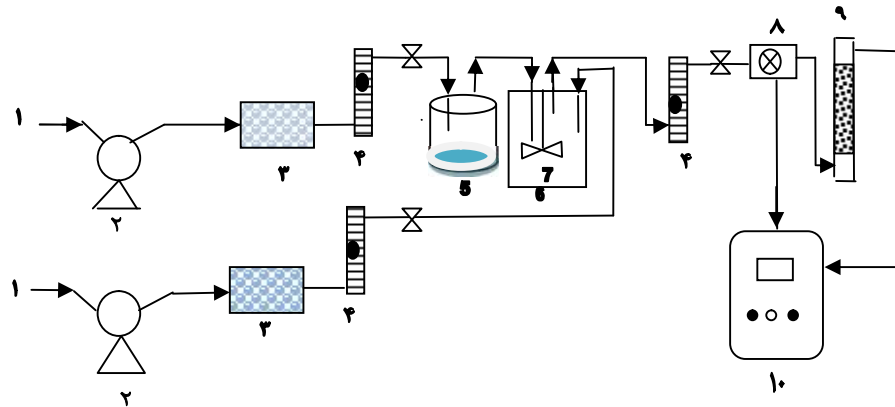
$$q = (C_i - C) / w \times V$$

$$q: \text{ ظرفیت جذب (mg/g)}$$

$$C_i: \text{ غلظت فرم‌آلدئید اولیه (mg/m}^3\text{)}$$

مقایسه میانگین ظرفیت جذب در بین دو ماده جاذب خاکستر استخوان سیاه معمولی و اصلاح شده در هریک از غلظت‌های ورودی گاز فرم‌آلدئید از آزمون آماری تی استفاده شد.

دست آمده با استفاده از نرم‌افزار SPSS نسخه ۱۶ آنالیز شد و برای مقایسه و تحلیل داده‌های کمی مربوط به مقایسه میانگین‌های زمان تعادل و مقادیر ظرفیت جذب در بین چهار غلظت ورودی گاز فرم‌آلدئید در هریک از جاذب‌ها از آزمون آماری واریانس یک طرفه و نیز



شکل ۱: شمای ساده‌ای از سیستم طراحی شده برای انجام آزمایش‌های جذب به روش دینامیک. (۱) هوای پاک، (۲) پمپ هوا، (۳) رطوبت زدا، (۴) روماتر، (۵) ظرف حاوی محلول فرم‌آلدئید، (۶) محفظه اختلاط، (۷) فن الکتریکی، (۸) پورت اندازه‌گیری غلظت فرم‌آلدئید، رطوبت و دما، (۹) ستون جذب بستر ثابت، (۱۰) دستگاه‌های اندازه‌گیری غلظت فرم‌آلدئید، رطوبت و دما.

شکل ۳ نتایج تجزیه عنصری توسط اندازه‌گیری پراش انرژی اشعه ایکس (EDX) در جاذب‌های خاکستر استخوان سیاه معمولی و اصلاح شده را نشان می‌دهد. نتایج تجزیه عنصری نمونه جاذب‌ها توسط EDX حاکی از این است که در ساختار هر دو نوع جاذب خاکستر استخوان سیاه معمولی و خاکستر استخوان سیاه اصلاح شده دو عنصر اصلی فسفر و کلسیم وجود دارد؛ اما میزان کلسیم در خاکستر استخوان سیاه اصلاح شده کمتر از نوع معمولی بوده است.

شکل ۴ منحنی‌های شکست در جذب گاز فرم‌آلدئید بر روی جاذب‌های خاکستر استخوان سیاه معمولی و اصلاح شده بر حسب تأثیر متغیر غلظت ورودی گاز فرم‌آلدئید (۲۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ ppmv) را نشان می‌دهد. همان‌طوری که نتایج (شکل ۴) نشان می‌دهد، هرچه غلظت ورودی گاز فرم‌آلدئید بیشتر باشد، زمان نقطه‌های شکست و تعادل کمتر و شیب منحنی شکست تدریجاً افزایش می‌-

یافته‌ها

جدول ۱ برخی ویژگی‌های فیزیکی جاذب‌های خاکستر استخوان سیاه معمولی و اصلاح شده را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که جاذب خاکستر استخوان سیاه اصلاح شده در مقایسه با جاذب خاکستر استخوان سیاه معمولی دارای مساحت سطح ویژه و حجم منافذ بیشتری می‌باشد و از دانسیته ظاهری و میانگین قطر منافذ کمتر برخوردار است.

شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) با بزرگنمایی $5000\times$ در جاذب‌های خاکستر استخوان سیاه معمولی و اصلاح شده را نشان می‌دهد. نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) حاکی از این است که اندازه خلل و فرج در جاذب خاکستر استخوان سیاه اصلاح شده کوچکتر از جاذب خاکستر استخوان سیاه معمولی بوده است.

چهار غلظت ورودی گاز فرم‌آلدئید در هر دو جاذب خاکستر استخوان سیاه معمولی و اصلاح‌شده از تفاوت معناداری ($P < 0/05$) برخوردار بوده است. به طوری که در چهار غلظت ورودی گاز فرم‌آلدئید مورد بررسی به ترتیب افزایش میزان ظرفیت جذب می‌توان گفت ppm $200 > 100 > 50 > 20$ ppm بود. همچنین نتایج آزمون آنالیز آماری نشان می‌دهد که در هر یک از غلظت‌های ورودی گاز فرم‌آلدئید، میانگین مقادیر ظرفیت جذب خاکستر استخوان اصلاح‌شده در مقایسه با خاکستر استخوان سیاه معمولی از افزایش معناداری ($P < 0/05$) برخوردار بوده است.

شکل ۵ نمودار مقایسه ظرفیت‌های جذبی خاکستر استخوان سیاه معمولی و اصلاح‌شده در جذب گاز فرم-آلدئید را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج (شکل ۵) مشخص می‌شود که در هر یک از غلظت‌های یکسان، ظرفیت جذب خاکستر استخوان سیاه اصلاح‌شده نسبت به خاکستر استخوان سیاه معمولی بیشتر بوده است.

یابد. نتایج آزمون آنالیز آماری مقایسه میانگین‌ها نشان می‌دهد که میانگین زمان رسیدن به نقطه تعادل یا اشباع در بین چهار غلظت ورودی گاز فرم‌آلدئید در هر دو جاذب خاکستر استخوان سیاه معمولی و اصلاح‌شده از تفاوت معناداری ($P < 0/05$) برخوردار بوده است. همچنین نتایج حاکی از این است که در هر یک از غلظت‌های ورودی ۲۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ ppmv میانگین زمان رسیدن به نقطه تعادل یا اشباع در خاکستر استخوان سیاه اصلاح‌شده نسبت به خاکستر استخوان سیاه معمولی طولانی‌تر بوده است ($P < 0/05$).

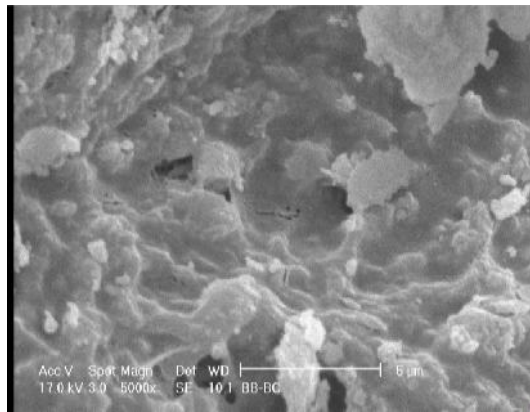
جدول ۲ نتایج میانگین زمان نقطه تعادل یا اشباع و میانگین ظرفیت جذب به دست آمده از آزمایش‌های جذب گاز فرم‌آلدئید بر روی جاذب‌های خاکستر استخوان سیاه معمولی و اصلاح‌شده بر حسب تأثیر متغیر غلظت ورودی گاز فرم‌آلدئید (۲۰، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ ppmv) را نشان می‌دهد. نتایج آزمون آنالیز آماری مقایسه میانگین‌ها نشان می‌دهد که میانگین مقادیر ظرفیت جذب در بین

جدول ۱: نتایج آزمایش‌های ویژگی‌های فیزیکی خاکسترهای استخوان سیاه معمولی و اصلاح‌شده

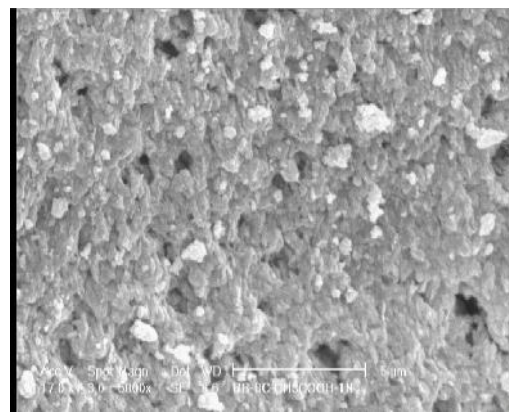
ویژگی	نوع ماده جاذب	خاکستر استخوان سیاه معمولی	خاکستر استخوان سیاه اصلاح‌شده
دانسیتة ظاهری (g/cm^3)		۰/۶۴۵	۰/۵۹۴
مساحت سطح ویژه (m^2/g)		۱۰۵/۲۴	۱۱۸/۵۸
حجم منافذ (cm^3/g)		۰/۳۶۷	۰/۳۷۴
میانگین قطر منافذ (nm)		۱۳/۹۵	۱۲/۶۲

جدول ۲: نتایج بررسی تأثیر غلظت ورودی گاز فرم آلدئید بر زمان تعادل و ظرفیت جذب تعادلی در جاذب خاکستر استخوان سیاه معمولی و اصلاح شده در دمای $25 \pm 1^\circ \text{C}$

ظرفیت جذب (mg/g)	زمان نقطه تعادل (دقیقه)	غلظت (ppm)	جاذب
154 ± 0.16	85 ± 0.55	20 ± 0.65	خاکستر استخوان سیاه معمولی
212 ± 0.27	75 ± 0.76	50 ± 1.6	
251 ± 0.33	65 ± 0.83	100 ± 3.3	
275 ± 0.51	45 ± 0.89	200 ± 4	
164 ± 0.19	95 ± 0.43	20 ± 0.69	خاکستر استخوان سیاه اصلاح شده
225 ± 0.25	85 ± 0.66	50 ± 1.65	
266 ± 0.33	70 ± 0.79	100 ± 3.5	
291 ± 0.49	50 ± 0.85	200 ± 3.9	

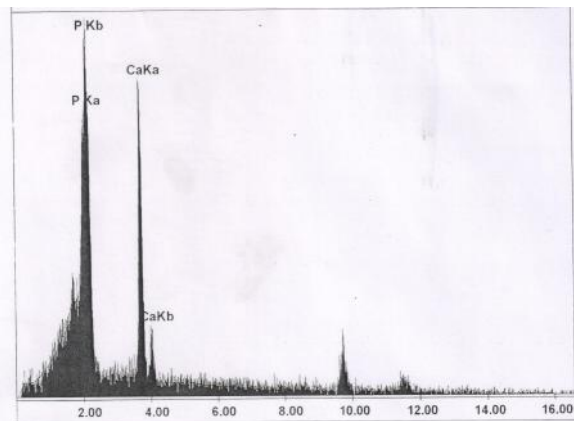


خاکستر استخوان سیاه معمولی

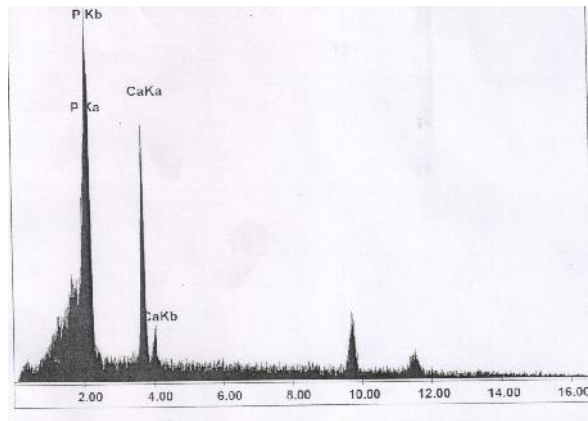


خاکستر استخوان سیاه اصلاح شده

شکل ۲: تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) جاذب‌های خاکستر استخوان سیاه معمولی و اصلاح شده

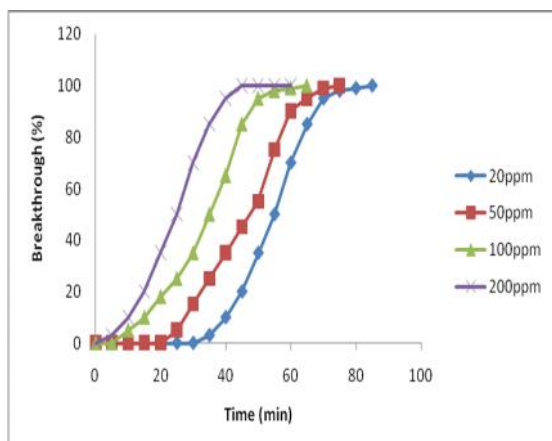


خاکستر استخوان سیاه معمولی

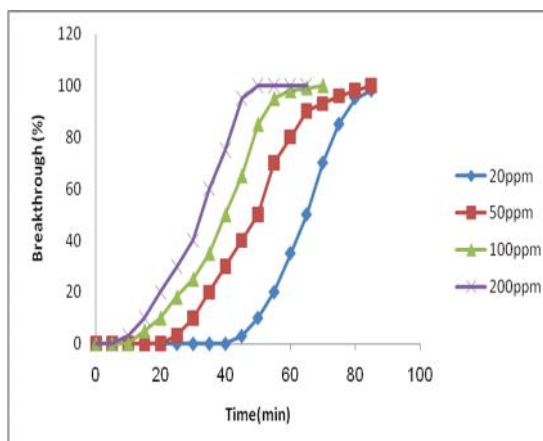


خاکستر استخوان سیاه اصلاح شده

شکل ۳: آنالیز پراش انرژی اشعه ایکس (EDX) جاذب‌های خاکستر استخوان سیاه معمولی و اصلاح شده

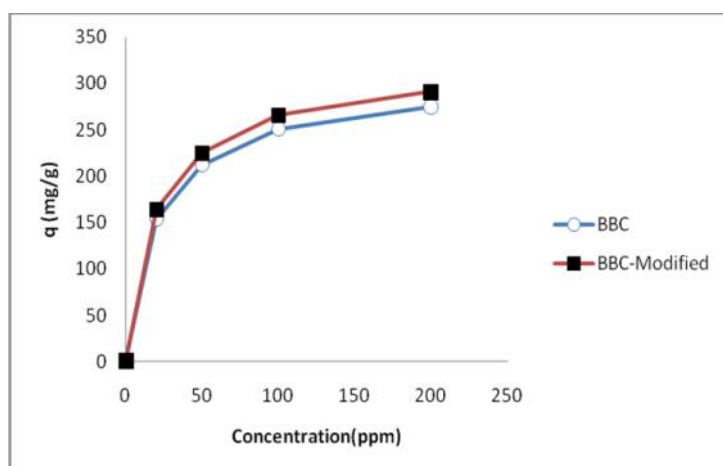


خاکستر استخوان سیاه معمولی



خاکستر استخوان سیاه اصلاح شده

شکل ۴: منحنی‌های شکست جذب فرم آلدئید بر روی خاکسترهای استخوان در غلظت‌های گوناگون و دمای $25 \pm 1^\circ \text{C}$



شکل ۵: مقایسه ظرفیت جذب تعادلی خاکستر استخوان سیاه معمولی (BBC) و اصلاح شده (Modified-BBC)

در جذب فرم آلدئید در غلظت‌های گوناگون و دمای $25 \pm 1^\circ \text{C}$

بحث

مقیاس معین و یکسان (۵ میکرومتر) تعداد منافذ در جاذب خاکستر استخوان سیاه اصلاح شده در مقایسه با جاذب خاکستر استخوان سیاه معمولی زیادتر است. لذا نتایج تصاویر SEM با نتایج آزمایش‌های BET سازگار بوده و آن را تأیید می‌کند.

کاهش میزان کلسیم در خاکستر استخوان سیاه اصلاح شده در اثر تیمار با اسید استیک می‌تواند به علت حذف کربنات کلسیم موجود در ساختار تخلخلی هیدروکسی آپاتیت خاکستر استخوان سیاه در اثر واکنش شیمیایی کربنات کلسیم با اسید استیک باشد. وقوع این

نتایج مطالعه حاضر مشخص ساخت که تیمار یا اصلاح سازی خاکستر استخوان سیاه از طریق تلقیح با محلول اسید استیک نرمال، موجب بهبود و ارتقای ساختار تخلخل (Porosity) ماده جاذب خاکستر استخوان سیاه شده است. به طوری که نتایج آزمایش‌های ویژگی فیزیکی سطح (BET) اثبات کرد که جاذب خاکستر استخوان سیاه اصلاح شده در مقایسه با جاذب خاکستر استخوان سیاه معمولی از مساحت سطح ویژه و حجم منافذ بیشتر و به علاوه از میانگین قطر منافذ کمتر برخوردار بوده است. همان طوری که در تصاویر SEM مشاهده می‌شود در

رسیدن به تعادل کاهش می‌یابد. به علاوه، افزایش ظرفیت جذب جاذب‌ها در اثر افزایش غلظت ورودی گاز فرم-آلدئید می‌توانست ناشی از افزایش اختلاف غلظت باشد که سبب ایجاد نیروی رانشی در انتقال جرم می‌گردد (۱۴)، (۱۸). در مطالعهٔ نیمن (Namane) در سال ۲۰۰۶، گزارش شده است که با افزایش غلظت تولوئن از ۱۰۰ به ۲۰۰ گرم بر لیتر میزان طول انتقال جرم در جاذب کربن فعال ۱۰ درصد افزایش یافت (۱۹). سانگ (Song) و همکاران در سال ۲۰۰۸ برای جذب بخار استون در ستون جاذب نتیجهٔ مشابهی را گزارش دادند (۲۰).

همچنین یافته‌ها دلالت بر این دارد که در هر یک از غلظت‌های یکسان، ظرفیت جذب خاکستر استخوان سیاه اصلاح‌شده نسبت به خاکستر استخوان سیاه معمولی بیشتر بوده است. زیرا به استناد نتایج جدول ۱ خاکستر استخوان سیاه اصلاح‌شده پرمفدتر بوده و از مساحت سطح ویژه و حجم منافذ بیشتری برخوردار بوده است. هنگامی که خاکستر استخوان سیاه با محلول اسید استیک نرمال تیمار می‌شود، کربنات کلسیم موجود در ساختار تخلخلی هیدروکسی‌آپاتیت خاکستر استخوان سیاه با اسید استیک واکنش می‌دهد و میزان کربنات کلسیم کاهش می‌یابد که این می‌تواند سبب افزایش مساحت سطح ویژه و حجم منافذ شود. علاوه بر این، افزایش ظرفیت جذب خاکستر استخوان سیاه اصلاح‌شده می‌تواند به علت تأثیر گروه‌های عملکردی سطح باشد. به طوری که احتمالاً به دلیل وجود لیگاند‌های کربوکسیل (COOH) در سطح خاکستر استخوان طی فرآیند تلقیح خاکستر استخوان با محلول اسید استیک، عوامل هیدروکسیل (O-H) و کربونیل (C=O) دو گروه عملکردی اصلی در سطح خاکستر استخوان سیاه اصلاح‌شده محسوب می‌شوند و موجب افزایش خواص قطبی شدن و هیدروفیلیک (Hydrophilic) سطح می‌گردد. فرم‌آلدئید یک مولکول قطبی و هیدروفیلیک است که می‌تواند بر روی سطح هیدروفیلیک بیشتر از سطح هیدروفوبیک (Hydrophobic) جذب گردد. مطالعات انجام شده از

پدیده می‌تواند منجر به باز شدن منافذ مسدود شدهٔ ساختار تخلخلی هیدروکسی‌آپاتیت و احتمالاً ایجاد خلل و فرج جدید شود، که در نهایت منتج به افزایش مساحت سطح ویژه و کل حجم منافذ می‌شود. البته در برخی مطالعات دیگر از جمله مطالعهٔ چوی (Choy) و مک کی (McKay) در سال ۲۰۰۵ گزارش شده است که در ساختار خاکستر استخوان، ترکیب اصلی هیدروکسی-آپاتیت کلسیم (۷۶-۷۰ درصد) است و کربن (۱۱-۹ درصد) و کربنات کلسیم (۷-۹ درصد) در سرتاسر ساختار خلل و فرج هیدروکسی‌آپاتیت در ساختار خاکستر استخوان توزیع شده است (۷، ۸).

همان‌طوری که نتایج نشان می‌دهد وقتی که غلظت ورودی گاز فرم‌آلدئید بر روی بستر ثابت جاذب خاکستر استخوان سیاه معمولی از ۲۰ به ۲۰۰ ppmv افزایش می‌یافت، میانگین زمان نقطهٔ تعادل از ۸۵ به ۴۵ دقیقه کاهش یافته بود. همچنین وقتی که غلظت ورودی گاز فرم‌آلدئید بر روی جاذب خاکستر استخوان سیاه اصلاح‌شده از ۲۰ به ۲۰۰ ppmv افزایش می‌یافت، میانگین زمان نقطهٔ تعادل از ۹۵ به ۵۰ دقیقه کاهش یافته بود. به علاوه زمانی که غلظت ورودی ۲۰ ppmv بود، میانگین ظرفیت جذب در جاذب خاکستر استخوان سیاه معمولی ۱۵۴ mg/g و در جاذب خاکستر استخوان سیاه اصلاح‌شده ۱۶۴ mg/g بود. وقتی که غلظت ورودی به ۲۰۰ ppmv افزایش یافت، میانگین ظرفیت جذب در جاذب‌های خاکستر استخوان سیاه معمولی و اصلاح‌شده به ترتیب به ۲۷۵ mg/g و ۲۹۱ mg/g افزایش یافته بود. بنابراین با افزایش غلظت ورودی گاز فرم‌آلدئید بر روی جاذب‌های خاکستر استخوان سیاه معمولی و اصلاح‌شده، زمان نقطهٔ تعادل کاهش می‌یافت؛ اما ظرفیت جذب جاذب‌ها افزایش یافته بود. این واقعیت می‌تواند به این علت باشد که با افزایش غلظت ورودی گاز فرم‌آلدئید، تعداد مولکول‌های فرم‌آلدئید بیشتری در دسترس خواهد بود و به دلیل افزایش سرعت انتشار و سرعت جذب در درون منافذ جاذب‌ها، عمل جذب سریع‌تر رخ خواهد داد و لذا زمان

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از مطالعه حاضر این واقعیت را اثبات می‌کند که مواد جاذب مناسب؛ همچون خاکستر استخوان به ویژه نوع تیمار و اصلاح‌شده با محلول اسید استیک نرمال به سبب افزایش تخلخل، قطبیت و سطح هیدروفیلیک، می‌تواند برای جذب و حذف گاز فرم‌آلدئید استفاده شود. این‌گونه مواد جاذب به علت دارا بودن ویژگی‌هایی؛ نظیر عدم نیاز به مرحله فعال‌سازی، مقاومت فیزیکی بالاتر نسبت به جاذب‌های رایج؛ همچون کربن فعال و دسترسی آسان به مواد اولیه مورد نیاز می‌تواند به عنوان جایگزین مناسب در حذف ترکیبات آلی فرار (VOCs) قطبی از جمله گاز فرم‌آلدئید در هوا مطرح باشد.

قدردانی

این مطالعه به وسیله معاونت پژوهشی دانشگاه تربیت مدرس حمایت مالی شده است که بدین‌وسیله تشکر و قدردانی می‌گردد.

سوی سایر محققان حاکی از این است که سطح هیدروفیلیک و گروه‌های عملکردی حاوی اکسیژن دارای قطبیت؛ بعلاوه، مساحت سطح ویژه و کل حجم منافذ زیادتر، میزان جذب سطحی فرم‌آلدئید بر روی انواع کربن فعال شده را افزایش داده است (۲۱، ۲۲). اتصالات دو قطبی و پیوند هیدروژنی بین فرم‌آلدئید و گروه‌های عملکردی حاوی اکسیژن علت افزایش به‌دام‌اندازی مولکول فرم‌آلدئید بودند. نتیجه این که قابلیت جاذب خاکستر استخوان سیاه اصلاح‌شده در جذب و حذف گاز فرم‌آلدئید به دلیل داشتن تخلخل بیشتر، مساحت سطح ویژه و کل حجم منافذ زیادتر و میانگین قطر منافذ کوچکتر و همچنین احتمالاً به علت حضور عوامل هیدروکسیل (O-H) و کربونیل (C=O) در سطح، نسبت به جاذب خاکستر استخوان سیاه معمولی (اصلاح نشده) بیشتر بود. بنابراین می‌توان گفت ظرفیت جذب هم به خواص فیزیکی و هم به خواص شیمیایی سطح جاذب بستگی دارد.

منابع

- 1-Arts JH, Muijser H, Kuper CF, Woutersen RA. Setting an indoor air exposure limit for formaldehyde: factor of concern. *Regul Toxicol Pharmacol* 2008;52(2):189-94.
- 2- IARC; Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Human, Vol. 88:Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-tert-Butoxy-2-propanol, World Health Organization, Lyon, 2006.
- 3-United States Environmental Protection Agency. Report to Congress on Indoor Air Quality. Washington: USEPA; 1989. (Assessment and Control of Indoor Air Pollution ; vol II)
- 4-Yang L, Zhenyan L, Shi J, Hu H, Shanguan W. Design consideration of photocatalytic oxidation reactors using TiO₂-coated foam nickels for degrading indoor gaseous formaldehyde. *Catal Today* 2007;126(3-4):359-68.
- 5- Kang SW, Min BH, Suh SS, Adsorption, Ion exchange, and catalysis, *Environ Technol* 2000; 83:17-23
- 6-Shen X, Bousher A, Edyvean RGJ. IChemE research event. Proceedings of the 1st European Conference for Young Researchers in Chemical Engineering;1995 Jan 5-6; Edinburgh,Scotland. P. 469-73.
- 7-Choy KK, McKay G. Sorption of metal ions from aqueous solution using bone char. *Environ Int* 2005;31(6):845-54.
- 8-Choy KK, McKay G. Sorption of cadmium, copper, and zinc ions onto bone char using Crank diffusion model. *Chemosphere* 2005;60(8):1141-50.
- 9-Abe I, Iwasaki S, Tokimoto T, Kawasaki N, Nakamura T, Tanada S. Adsorption of fluoride ions onto carbonaceous materials. *J Colloid Interface Sci* 2004;275(1):35-9.
- 10 -Chen YN, Chai LY, Shu YD. Study of arsenic (V) adsorption on bone char from aqueous solution. *J Hazard Mater*. 2008;160(1):168-72.
- 11-Czerniczyniec M, Farias S, Magallanes J, Cicerone D. Arsenic(V) Adsorption onto Biogenic hydroxylapatite: Solution composition effects. *Water Air Soil Poll* 2007;180:75-82.

- 12-Rezaee A, Ghanizadeh G, Behzadiyannejad G, Yazdanbakhsh A, Siyadat SD. Adsorption of endotoxin from aqueous solution using bone char. *Bull Environ Contam Toxicol* 2009;82(6):732–7.
- 13-Gregg SJ, Sing KSW. Adsorption Surface Area and Porosity. 2nd ed. London: Academic Press; 1967
- 14-Adamson AW. Physical Chemistry of Surfaces 5th ed. NewYork: Wiley; 1990.
- 15-Ayllon M, Aznar M, Sanchez JL, Gea G, Arauzo J. Influence of temperature and heating rate on the fixed bed pyrolysis of meat and bone meal. *Chem Eng J* 2006;121(2-3):85-96.
- 16- Honora A, Plieva FM, Hedstrom M. Structure of Bone char. *J Biotechnol* 2008; 118:421-427
- 17-Qi H, Sun DZ, Chi GQ. Formaldehyde degradation by UV/TiO₂/O₃ process using continuous flow mode. *J Environ Sci (China)* 2007;19(9):1136–40.
- 18-Lee JJ, Yu HY. Adsorption characteristics of BEAM by granular activated carbon (II). *J Kor Soc Environ Engrs* 1998;20:509.
- 19-Namane A, Hellal A. The dynamic adsorption characteristics of phenol by granular activated carbon. *J Hazard Mater* 2006; 137: 618-625.
- 20-Lee SW, Perk HJ, Lee SH, Lee MG. Comparison of adsorption 20-characteristics according to polarity difference of acetone vapor and toluene vapor on silica–alumina fixedbed reactor. *J Ind Eng Chem* 2008; 14(1):10–7.
- 21- Rong H, Ryu Z, Zheng J, Zhang Y. Influence of heat treatment of rayon-based activated carbon fibers on the adsorption of formaldehyde. *J Colloid Interf Sci* 2003; 261; 207-212
- 22-Boonamnuyvitaya V, Sae-ung S, Tanthapanichakoon W. Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde. *Sep Purif Technol* 2005;42(2):159–68.

Removal of Formaldehyde from Air Using Modified Bone Char

Hoosin-Ali Rangkooy¹, Abbas Rezaee^{2*}, Ali Khavanin³, Ahmad Jonidi⁴

1-Assistant Professor of Occupational Health.

2-Associate Professor of Environmental Health.

3-Associated Professor of Occupational Health.

4-Associate Professor of Environmental Health.

1-Department of Occupational Health, Faculty of Health, Jundishapur University of Medical Science, Ahvaz, Iran.

2,3,4-Department of Environmental Health, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

*Corresponding author:
Abbas Rezaee, Department of Environmental Health, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.
Tell: +98-21- 82883575
Email: rezaee@modares.ac.ir

Abstract

Background and Objective: Formaldehyde (CH₂O) is one of the toxic volatile organic compounds which must be removed from polluted air. One of the techniques available to remove is by use of adsorbents. The aim of this study was to evaluate the characteristics and adsorption capacity of modified black bone char (BBC) on CH₂O vapor.

Subjects and Methods: In this experimental research two types of BBC adsorbents (normal and modified) were produced. Specific surface area and pore volume of the adsorbent materials were determined using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area. The adsorbents structures were analyzed using scanning electron microscopy. The composition of BBC and modified BBC were analyzed by energy dispersive X-ray (EDX) measurement. To investigate breakthrough characteristics and adsorption capacity according to inlet concentration of CH₂O on bone chars, adsorption experiments were carried out at 25±1°C under the same conditions.

Results: The specific surface area and pore volume for modified BBC (118.58m²/g and 0.374 cm³/g) were higher than for BBC (105.24m²/g and 0.367 cm³/g). The EDX analysis showed that amount of calcium of the modified BBC was less than that of BBC. The results also showed that mean value of equilibrium time of modified BBC was longer than that of BBC (P<0.05). Moreover, the mean value of adsorption capacity of modified BBC was higher than that of BBC (P<0.05).

Conclusion: The modification of black bone char promotes porosity and adsorption capacity and can increase the removal efficiency of CH₂O in air.

Keywords: Adsorption, Breakthrough curve, Formaldehyde, Bone char, Adsorption capacity, Modification.

Please cite this paper as:

Removal of Formaldehyde from Air Using Modified Bone Char. Rangkooy HA, Rezaee A, Khavanin A, Jonidi A. Jundishapur Sci Med J 2013;12(2):197-208

Received: June 18, 2011

Revised: Sep 2, 2012

Accepted: Oct 22, 2012