

# بررسی عملکرد پوست هندوانه اصلاح شده برای جذب اسید هیومیک از محلول های آبی

محمد پیرباوه پور<sup>۱</sup>، بهاره لرستانی<sup>۲</sup>، مریم کیانی صدر<sup>۳\*</sup>، مهرداد چراغی<sup>۴</sup>، عاطفه چمنی<sup>۵</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی دکتری، گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده فنی مهندسی، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران

<sup>۲</sup> دانشیار، گروه محیط زیست، دانشکده علوم پایه، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران

<sup>۳</sup> استادیار، گروه محیط زیست، دانشکده علوم پایه، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران

<sup>۴</sup> استاد، گروه محیط زیست، دانشکده علوم پایه، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران

<sup>۵</sup> دانشیار، گروه محیط زیست، مرکز تحقیقات پسماند و پساب، واحد اصفهان(خوراسگان)، دانشگاه آزاد اسلامی، اصفهان، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۰۲/۱۱، تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۴/۰۵

## چکیده

زمینه و هدف: فراوانی مواد هیومیک در طبیعت و ورود آنان به داخل منابع آبی موجب ایجاد تغییرات رنگ، مزه، طعم و بو در آب می شوند. که حجم عظیمی از آب موجود در دنیا را بلااستفاده می کند، اخیراً روش های مختلفی برای حذف مواد آلی طبیعی از آب ارائه شده است. اما جذب سطحی در مقایسه با سایر روش ها دارای ظرفیت حذف بالایی می باشد. در این تحقیق با بررسی عملکرد پوست هندوانه اصلاح شده برای جذب اسید هیومیک از محلول های آبی در مقیاس آزمایشگاهی و بصورت ناپیوسته بررسی شد. مواد و روش ها: در این مطالعه اثر پارامترهای مختلف از قبیل زمان تماس، دمای فعالسازی، pH، دوز جاذب، غلظت اولیه و قدرت یونی و ترمودینامیک بر کارایی حذف اسید هیومیک مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از طیف (میکرو سکوپ الکترونی روبشی) SEM خصوصیات ظاهری جاذب صورت گرفت. غلظت اسید هیومیک با استفاده از اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۵۴ نانومتر تعیین شد.

یافته ها: نتایج نشان داد بیشترین مقدار حذف در محیط اسیدی رخ می دهد با افزایش زمان و دوز جاذب و کاهش غلظت اولیه، کارایی حذف اسید هیومیک بالا رفته و در زمان ۴۵ دقیقه و  $pH=4$  میزان جاذب برابر ۰/۱ گرم بر لیتر با غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر حداکثر حذف اسید هیومیک به ۹۰/۹۸ درصد رسید و ترمودینامیک جذب اسید هیومیک با این روش یک فرآیند گرماگیر می باشد. نتیجه گیری: کربن فعال تولیدی از پوست هندوانه به عنوان یک جاذب جدید حاصل از دورریزهای کشاورزی بدلایلی همچون فراوانی، ارزان و با قابلیت جذب بالا در جذب اسید هیومیک بسیار مؤثر می باشد.

واژه های کلیدی: محلول آبی، جذب سطحی، هندوانه، اسید هیومیک، کارایی.

## مقدمه

آب مهمترین ماده حیاتی بشر است، که در کنار کاهش تدریجی حجم ذخایر آب قابل استفاده آلودگی توسط آلاینده های مختلف و ترکیب آنها با سایر مواد نیز پیوسته به مشکلات اضافه شده و کیفیت آب را کاهش می دهند<sup>۱</sup>. آلاینده های آلی و غیر آلی، بیشتر بر اثر فعالیت های صنعتی به مقادیر بیش از حد مجاز و علاوه بر این، فضولات ماهی، فساد گیاهان آبی و انتشار آلاینده ها از رسوبات موجود در آب ها چشم انداز مخربی در محیط آبی و محیط زیست به جای خواهند گذاشت<sup>۲</sup>. امروزه بشر در چند دهه اخیر تلاش های فنی و مهندسی خود را در جهت مقابله جدی با افزایش آلودگی محیط زیست توسعه داده است<sup>۳</sup>. مواد هیومیک (HS)<sup>۱</sup> مانند اسید هیومیک، اسید فولیک و هومین و همچنین اسیدهای هیدروفیل، اسیدهای کربوکسیلیک، پپتیدها، اسیدهای آمینه، کربوهیدرات ها و هیدروکربن ها از مهمترین گروه های مواد آلی طبیعی محسوب می شوند<sup>۴</sup>. مواد هیومیک در خاک، آب های سطحی و زیرزمینی و همچنین پساب فاضلاب کارخانه یافت می شوند<sup>۵،۶</sup>. مواد هیومیک را می توان بر اساس حلالیت در شرایط اسیدی و یا قلیایی به سه دسته هیومن، اسیدهیومیک و اسیدفولیک طبقه بندی کرد<sup>۷،۸</sup>. این مواد ساختار مولکولی پیچیده ای دارند و شامل بسیاری از گروه های عاملی آلی مانند گروه های هیدروکسیل، کربوکسیل، کربونیل، متوکسی و کینون هستند که قادر به جذب، تبادل یونی و کیلاسیون با آلاینده های آلی و معدنی در آب بوده و کیفیت آب را بدتر نموده و منجر به خطر انداختن سلامت انسان و محیط زیست می شوند<sup>۹</sup>. مواد هیومیک رنگ و طعم آب را تغییر داده و هنگام گندزدایی با کلر واکنش نشان داده و ترکیبات جانبی سرطانزا مانند تری هالومتان ها و هالواستیک اسیدها را ایجاد می کنند. اسید هیومیک توانایی اتصال طیف وسیعی از فلزات و متالوئیدها مانند (Al(III), Pb(II), Ca(II), Mn(II), Mg(II), Fe(III), As(V)

را دارد. و همچنین ممکن است باعث مشکلات مختلف زیست محیطی و بهداشتی شود، اسید هیومیک (HA)<sup>۲</sup> به عنوان غذا برای رشد باکتری ها در سیستم های توزیع آب عمل می کند<sup>۱۰،۱۱</sup>. بنابراین روش حذف مناسب این آلاینده از آب قبل از ورود به فرآیند گندزدایی از اهمیت بسزایی برخوردار است. جذب یک روش خوب تصفیه میکروآلاینده است<sup>۱۲</sup>. موثرترین و سریعترین راه ها و فقدان عوارض جانبی یا آلودگی های ثانویه برای حذف مواد هیومیک از آب نظر متخصصین را به خود جلب کرده است<sup>۱۳،۱۴</sup>. که عموماً برای حذف ریز آلاینده های آلی با غلظت پایین استفاده می شود<sup>۱۵</sup>. تاکنون جاذب های فراوانی برای حذف ترکیبات آلی (مواد هیومیک) از آب مورد استفاده قرار گرفته، که بیشترین کارایی جذب به خود اختصاص داده است. از بین جاذب های سطحی، کربن فعال (AC)<sup>۳</sup> به دلایل مانند: خلل و فرج های بسیار زیاد، مقاومت زیاد در برابر حرارت، سطح مخصوص بافت و .. ظرفیت جذب را دو چندان نموده که بیشترین استفاده را برای این نوع آلاینده ها را به همراه داشته است<sup>۱۶،۱۷،۱۸،۱۹</sup>. اخیراً مطالعات زیادی روی توسعه کربن فعال مشتق شده از مواد کربنی مختلف مانند زائدات کشاورزی، زیست توده و مواد زائد جامد صورت گرفته که هزینه تولید را به حداقل ممکن می رسانند<sup>۲۰،۲۱</sup>. در این مطالعه تأثیر عوامل شیمیایی نظیر آمونیوم کلرید، اسید فسفریک و کلرید روی در شرایط اسیدی، دمایی و زمانی بعد از فعالسازی بر روی کربن حاصل از پوست هندوانه به عنوان ماده اولیه مورد بررسی قرار گرفت. کربن فعال تجاری، به دلیل داشتن مساحت سطح بالا و ظرفیت جذب بالا، یک روش گسترده ای برای حذف آلاینده های آلی است. از طرفی، هزینه بالای این محصول، کارایی آن را محدود نموده است. لذا استفاده از دورریزهای کشاورزی به عنوان منبع تولید کربن در

1. Humic substances
2. Humic acid
3. Activated Carbon

کاهش هزینه تهیه جاذب بسیار حائز اهمیت است. هدف از این پژوهش، بررسی عملکرد پوست هندوانه اصلاح شده با کلرید آمونیم برای جذب اسید هیومیک از محلول های آبی به عنوان یک جاذب جدید فراوان، ارزان و با قابلیت تخلخل و جذب بالا نسبت به سایر جاذب ها در جذب اسید هیومیک از محلول های آبی است. پارامترهای بهینه شامل: زمان تماس، غلظت اسید هیومیک، دوز جاذب، pH و ترمودینامیک جذب مورد بررسی قرار گرفت.

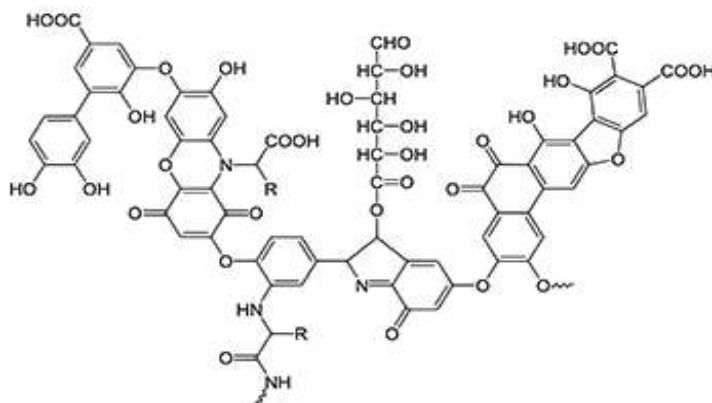
مواد و روش ها

مواد شیمیایی و تجهیزات مورد نیاز

این مطالعه تجربی بصورت ناپیوسته و در مقیاس آزمایشگاهی و در آزمایشگاه مرکزی آب و فاضلاب استان ایلام انجام شد. مواد آلی هیومیک، به عنوان محلول پایه از محصولات شرکت سیگما آلد ریچ و مواد شیمیایی مورد نیاز نظیر

CaCl<sub>2</sub>، H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>، ZnCl<sub>2</sub>، NH<sub>4</sub>Cl از شرکت مرک آلمان خریداری شد، همچنین به منظور حذف مواد آلی هیومیک از محلول های آبی، از فیلترهای ۰/۲ میکرون استات سلولزی استفاده شد. جهت تنظیم pH نمونه های مورد مطالعه از HCl و ۰/۱ NaOH نرمال و سنجش آن با دستگاه pH متر مدل اهم متر ساخت کشور سوئیس، برای خشک کردن پوست هندوانه از دستگاه فور با دمای ۱۰۵°C و در تهیه کربن فعال از کوره با دمای بیش از ۵۰۰°C و جهت اختلاط جاذب با محلول آلاینده از شیکر اوربیتالی مدل Deragon-SK-0330-Pro ساخت کشور چین با ۲۵۰ دور در دقیقه استفاده شد. ترکیب شیمیایی اسید هیومیک در (شکل ۱) ارائه شده است.<sup>۲۲</sup>

شکل ۱. ترکیب شیمیایی اسید هیومیک.



شدند، در مرحله بعدی نمونه خشک شده بدون هوا و به مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای اولیه ۵۰۰°C داخل کوره حرارت داده و پس از سرد شدن ذغال حاصل از پوست هندوانه برای مرحله فعال سازی آماده گردید.

آماده سازی جاذب

برای تهیه و آماده سازی کربن فعال، ابتدا پوست های هندوانه جمع آوری و با آب مقطر شستشو داده به قطعات کوچک (۲-۳) سانتیمتر تبدیل و به منظور حذف رطوبت توسط فور در دمای ۱۰۵ C° در مدت زمان ۲۴ ساعت خشک

با استفاده از فیلتر ۰/۲ میکرون، فیلتر شد و سپس با استفاده از روش های فوق، مقدار آلاینده هر نمونه تعیین شد<sup>۲۴</sup>.

pH محلول با کمک NaOH و HCl ۰/۱ نرمال تنظیم گردید. برای تعیین زمان بهینه و مشاهده آنالیزها، دوز مشخصی از جاذب وزن نموده به دا خل ارلن) حاوی ۱۰۰ میلی لیتر از آلاینده (۱ اضافه نموده، نمونه را توسط شیکر بهم زده، سپس محلول کربن اصلاح شده از فیلترغشایی عبور داده و مقدار اسید هیومیک باقی مانده اندازه گیری شد. برای تعیین اثر pH اولیه در pH(2-12) با افزودن ۰/۱ گرم در لیتر جاذب در زمان بهینه ۴۵ دقیقه ادامه یافت. همچنین برای تعیین نقطه ایزوالکتریک جاذب (pH<sub>ZPC</sub>) از محلول نمک سدیم کلرید ۰/۰۱ مولار به عنوان الکترولیت و از محلول های NaOH و HCl برای کنترل pH استفاده گردید. مقدار ۰/۱ گرم بر لیتر از جاذب را به ۱۱ ارلن ۲۵۰ میلی لیتر به همراه ۱۰۰ میلی لیتر از محلول نمکی ریخته و سپس در pH های (۲-۱۲) تنظیم نموده و به مدت ۴۸ ساعت بر روی شیکر با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه اختلاط داده شده و بعد از این مدت مقدار pH با استفاده از دستگاه pH متر، قرائت گردید. دوز بهینه جاذب از طریق افزودن جاذب به نمونه آلاینده در رنج (۰/۰۱ - ۱) گرم در لیتر در زمان بهینه ۴۵ دقیقه مورد آزمون قرار گرفت. برای مشخص نمودن غلظت اولیه آلاینده در غلظت (۱۰ - ۲۰۰) گرم در لیتر تهیه و سپس pH نمونه ها در مقدار بهینه تنظیم گردید. برای تعیین اثر شدت یونی با استفاده از CaCl<sub>2</sub> در ۴ غلظت ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ میلی گرم در لیتر بر اساس یون کلسیم و همانند مراحل قبل در شرایط بهینه در تماس با جاذب قرار داده شد. و به منظور تعیین اثر دما بر پارامترهای بهینه میزان جذب اسید هیومیک در چهار دمای مختلف ۱۵، ۲۵، ۳۵ و ۴۵ C مورد بررسی قرار گرفت، و تجزیه و تحلیل ترمودینامیک ایزوترم های جذب نیز از داده های حاصل از اثر

## فعال سازی جاذب

برای فعال سازی کربن بدست آمده از پوست هندوانه، مطابق روش مطالعه Chu L و همکاران (۲۰۱۵) جاذب فعالسازی گردید<sup>۲۳</sup>. به منظور آغشته شدن مواد فعال کننده با کربن خام با استفاده از روش شیمیایی-حرارتی از مواد فعال کننده شامل؛ (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>، ZnCl<sub>2</sub>، NH<sub>4</sub>Cl) استفاده گردید. مواد شیمیایی با نسبت جرمی (۱:۱-۱:۲) در یک ارلن با ظرفیت ۵۰ میلی لیتر با ۲۰ میلی لیتر آب مقطر با دو نسبت جرمی (۴-۸) گرم از هر عامل شیمیایی و ۴ گرم از کربن مخلوط گردید. ابتدا به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط و سپس به مدت ۲ ساعت بدون هوا در دمای ۷۰۰ °C توسط کوره حرارت داده و فعالسازی انجام گردید.

## تهیه محلول استوک

برای تهیه محلول استوک مواد آلی هیومیک (HOM)<sup>۴</sup>، ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر از طریق حل نمودن اسید هیومیک در آب دوبار تقطیر تهیه و سپس با غلظت های ۱۰ - ۱۵۰ میلی گرم در لیتر محلول های اسید هیومیک تهیه گردید.

## روش آزمایش

در این مطالعه، آزمایشات در ارلن هایی به حجم ۲۵۰ میلی لیتر در شرایط بهینه انجام گردید. پارامترهای مورد بررسی شامل: دوز جاذب در دامنه (۰،۵-۰،۵) گرم در لیتر، غلظت اولیه اسید هیومیک در دامنه (۱۰-۱۵۰) میلی گرم در لیتر، زمان تماس (۱۵-۲۰۰) دقیقه و pH در بازه (۲-۱۲) بود. برای اختلاط و تماس مناسب جاذب و محلول از شیکر با شدت اختلاط ۲۰۰ دور در دقیقه و در دمای ۲۵ ± ۲ °C استفاده شد. حجم محلول در هر یک از ارلن های ۱۰۰ و ۲۵۰ میلی لیتر ثابت در نظر گرفته شد. برای جداسازی ذرات جاذب از محلول آبی، نمونه ها طی زمان های مختلف واکنش

برای دستیابی به منحنی استاندارد غلظت های (۵-۱۰۰) میلی گرم در لیتر اسید هیومیک تهیه و بعد از کالیبره کردن دستگاه مقدار جذب قرائت شد. سپس منحنی کالیبراسیون مربوط به هر نمونه بدست آمد و غلظت اسید هیومیک موجود در محلول پس از واکنش توسط این منحنی مشخص شد. منحنی کالیبراسیون اسید هیومیک با  $R_2 = 0.997$  حاصل شد.

## نتایج

### تأثیر و تعیین نوع جاذب بر فرآیند جذب

تأثیر مواد شیمیایی فعال کننده شامل  $ZnCl_2$ ,  $NH_4Cl$ ,  $H_3PO_4$  بر میزان جذب اسید هیومیک در شرایط (دوز جاذب  $0.1$  گرم در لیتر، غلظت مواد آلاینده  $50$  میلی گرم در لیتر، زمان  $300$  دقیقه و سرعت همزدن  $250$  دور در دقیقه) مورد بررسی قرار گرفت. جدول ۱ ظرفیت جذب جاذب با عوامل شیمیایی استفاده شده، جهت حذف اسید هیومیک را نشان می دهد. بر اساس نتایج مندرج جدول مذکور، مناسب ترین جاذب جهت جذب اسید هیومیک، کربنی است که با کلرید آمونیوم به مقدار مساوی با وزن کربن (۲ به ۱) و تحت دمای  $600 - 800$  °C فعال شده است. از نتایج موجود در این جدول مشخص است که جاذب فعال شده با کلرید آمونیوم به مقدار دو برابر وزن جاذب و در دمای  $800$  درجه فعال شده است. لازم به ذکر است که ظرفیت جذب کربن فعال فوق برای جذب اسید هیومیک برابر  $37/33$  میلی گرم بر گرم بود.

دما بر میزان جذب بدست آمد. برای اطمینان از صحت داده ها، هر مرحله از آزمایش دو بار تکرار و میانگین نتایج گزارش شد. برای محاسبه ظرفیت جذب و کارایی حذف به ترتیب از روابط ۱ و ۲ استفاده گردید.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (1)$$

$$R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

که در آن  $C_0$  غلظت اولیه اسید هیومیک بر حسب میلی گرم در لیتر،  $C_e$  غلظت تعادلی اسید هیومیک بر حسب میلی گرم در لیتر،  $q_e$  ظرفیت جذب تعادلی بر حسب میلی گرم بر گرم،  $M$  جرم جاذب بر حسب گرم و  $V$  حجم محلول بر حسب لیتر و  $R$  درصد حذف می باشد <sup>۲۵،۲۶</sup>.

### روش آنالیز داده ها

ویژگی سطح جاذب از طریق یک میکروسکوپ الکترونی روبشی با کیفیت بالا (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. مقدار HA توسط دستگاه اسپکتروفتومتر DR5000 با حداکثر طول موج جذب اسید هیومیک اندازه گیری شد. طول موج اسید هیومیک  $254$  نانو متر بدست آمد. پس از تعیین طول موج، دستگاه برای هر یک از مواد مورد بررسی کالیبره گردید.

جدول ۱. ظرفیت جذب جاذب با عوامل شیمیایی مختلف استفاده شده جهت حذف اسید هیومیک دوز جاذب  $0.1$  گرم در لیتر غلظت آلاینده  $50$  میلی گرم در

لیتر، دمای محیط و (7=pH)

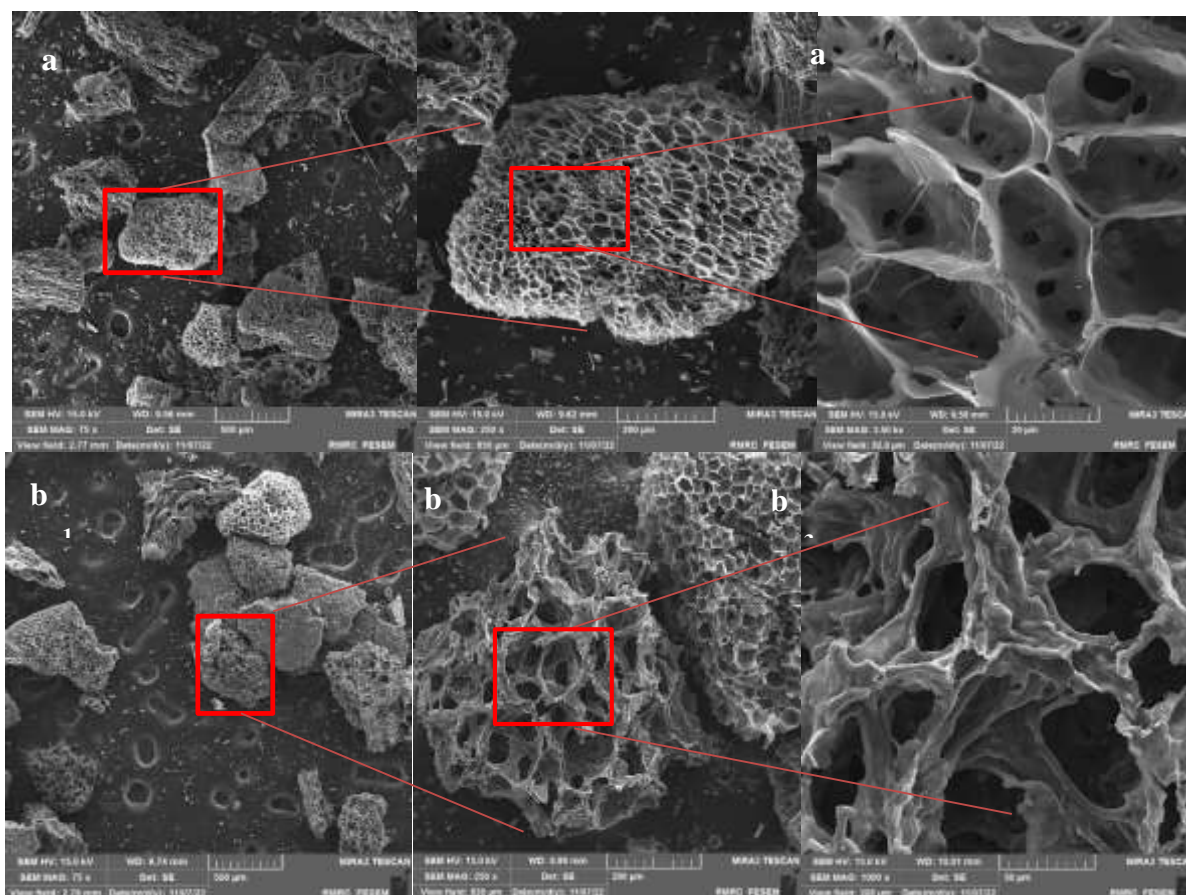
| ظرفیت جذب HA<br>میلی گرم در لیتر | نسبت کربن به ماده فعال<br>کننده | دمای فعالسازی (°C) | ماده فعال کننده | جاذب | مدت زمان فعالسازی (ساعت) |        |
|----------------------------------|---------------------------------|--------------------|-----------------|------|--------------------------|--------|
|                                  |                                 |                    |                 |      | ۱ ساعت                   | ۲ ساعت |
|                                  |                                 |                    |                 |      | ۱ به ۱                   | ۱۸/۴۴  |
| ۱ به ۲                           | ۲۱/۷۸                           | ۳۲/۸۹              |                 |      |                          |        |
| ۱ به ۱                           | ۲۲/۸۹                           | ۳۴/۰۰              |                 |      |                          |        |
| ۱ به ۲                           | ۳۵/۱۱                           | ۳۷/۳۳              |                 |      |                          |        |

|       |       |        |     |                                |              |
|-------|-------|--------|-----|--------------------------------|--------------|
| ۳۲/۸۹ | ۱۱/۷۸ | ۱ به ۱ | ۶۰۰ | ZnCl <sub>2</sub>              | کربن<br>فعال |
| ۳۷/۳۳ | ۲۶/۲۲ | ۲ به ۱ |     |                                |              |
| ۲۷/۳۳ | ۲۹/۵۶ | ۱ به ۱ |     |                                |              |
| ۳۶/۲۲ | ۳۶/۲۲ | ۲ به ۱ | ۸۰۰ | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | کربن<br>فعال |
| ۸/۴۴  | ۶/۲۲  | ۱ به ۱ |     |                                |              |
| ۹/۵۶  | ۱/۷۸  | ۲ به ۱ |     |                                |              |
| ۴/۰۰  | ۰/۶۷  | ۱ به ۱ | ۶۰۰ |                                |              |
| ۸/۴۴  | ۵/۱۱  | ۲ به ۱ |     |                                |              |

### تعیین مشخصات ساختاری جاذب

به منظور تأیید آمونیوم کلرید بر روی بستر جاذب و برای بدست آوردن اطلاعات بیشتر در رابطه با تغییر خواص ساختاری سطح جاذب از تکنیک SEM استفاده شد که در شکل ۲ نشان داده شده است. تصویر SEM حضور منافذ و خلل و فرج روی کربن فعال با توزیع نیمه متقارن ناهمگن

نشان داده شده است. همان طور در شکل ۲-ا به وضوح مشاهده می شود دیواره حفرات بسیار نازک و شکننده بوده که میزان ظرفیت جذب پایینی ایجاد نموده است و در شکل ۲-ب با تثبیت کردن آمونیوم کلرید، دیواره هایی با منافذ ضخیم و قوی ایجاد شده و خواص مکانیکی تقویت شده، که این نوع اصلاح موجب افزایش چشمگیر ظرفیت جاذب و حذف اسید هیومیک از آب شده است.



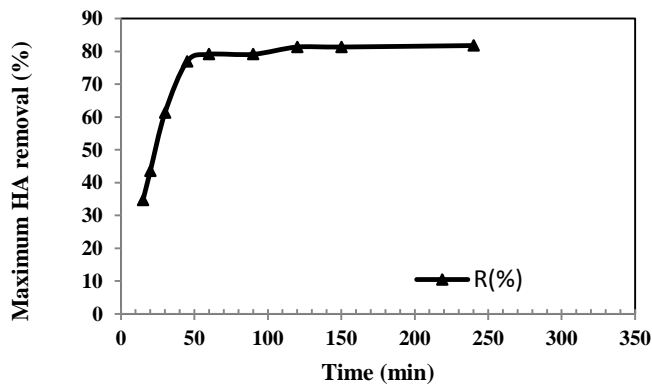
شکل ۲. تصاویر SEM جاذب قبل و بعد از تثبیت عامل فعالساز بر روی جاذب برای جذب اسید هیومیک (a) کربن خام و (b) کربن فعال شده با آمونیم کلراید.

شکل ۳ تغییرات کارایی حذف اسید هیومیک بر روی جاذب مورد مطالعه را نشان می دهد. در این شکل می توان مشاهده کرد که میزان حذف اسید هیومیک بر روی جاذب تثبیت شده، ابتدا سریع بوده و سپس بصورت تدریجی کاهش یافته، تا در محدوده زمانی ۴۵-۶۰ دقیقه به تعادل می رسد

## بررسی شرایط بهینه بر فرآیند جذب

### اثر زمان تماس بر فرآیند جذب

در این سری آزمایشات در دمای اتاق ( $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ) در ارلن های حاوی محلول آبی اسید هیومیک با غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر در نه زمان متفاوت ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ دقیقه بر روی کربن مشتق شده انجام گرفت.

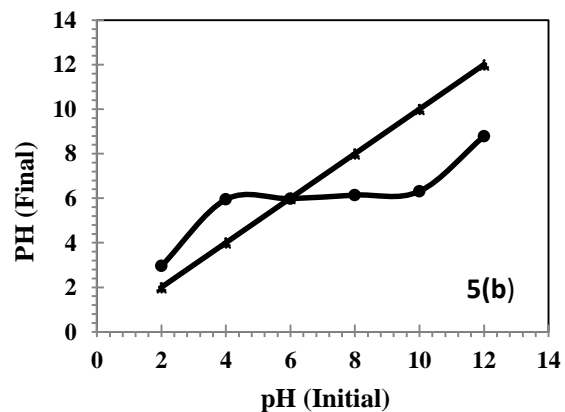
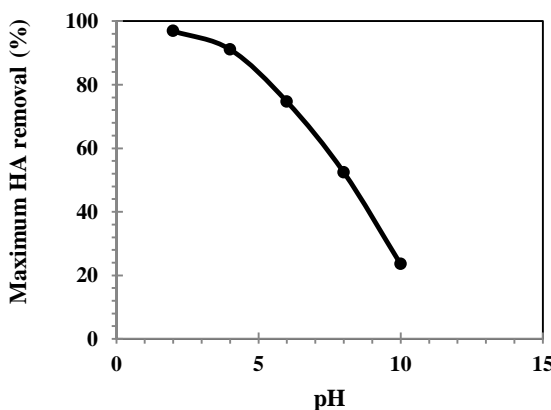


شکل ۳. اثر زمان تماس بر جذب اسید هیومیک (غلظت آلاینده ۵۰ میلی گرم در لیتر، دوز جاذب ۰/۱ گرم در لیتر و  $\text{pH} = 7$ ).

نشان داده شده است. مطابق این شکل با افزایش  $\text{pH}$  درصد حذف به طور چشمگیری کاهش یافته است، و  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  برای کربن مشتق شده در  $\text{pH}$  برابر ۶ در شکل (b-۴) مشاهده شده است.

### اثر $\text{pH}$ بر فرآیند جذب

در این قسمت، تغییرات  $\text{pH}$  اولیه در محدوده (۴-۱۲) در شکل (a-۴)

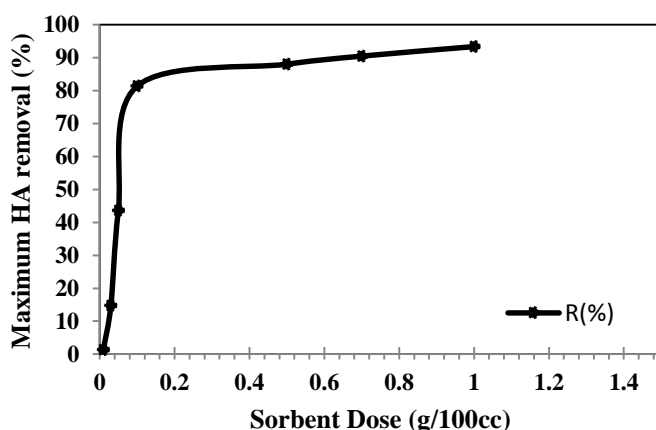


شکل ۴. (a) اثر  $\text{pH}$  اولیه محلول بر کارایی حذف HA (زمان تماس ۴۵ دقیقه، دوز جاذب ۰/۱ گرم در لیتر، حجم محلول ۱۰۰ میلی لیتر، دمای محیط  $25^\circ\text{C}$  و غلظت آلاینده ۵۰ میلی گرم در لیتر) و (b)  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  جاذب استفاده شده جهت حذف HA.

است. در ابتدا با افزایش دوز جاذب، درصد حذف به سرعت افزایش یافته، اما ظرفیت جذب اسید هیومیک کاهش می یابد.

## اثر دوز جاذب بر فرآیند جذب

دوز جاذب عامل مهمی برای افزایش جذب اسید هیومیک است. اثر دوز جاذب در محدوده (۰/۰۱ - ۱) گرم در لیتر مورد مطالعه قرار گرفت و یافته ها در شکل ۵ نشان داده شده

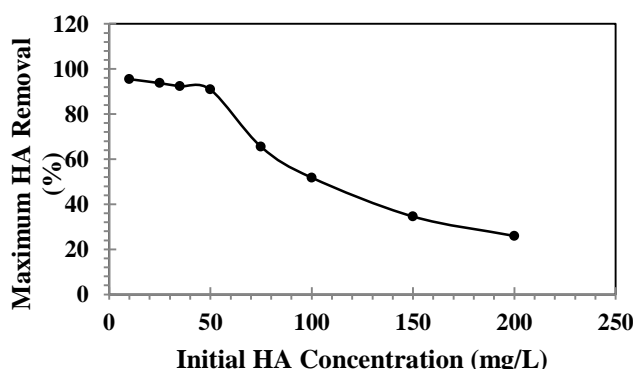


شکل ۵. اثر دوز جاذب بر کارایی حذف HA (زمان ۴۵ دقیقه، غلظت آلاینده ۵۰ میلی گرم در لیتر، دوز جاذب ۰/۱ گرم بر لیتر و pH=۴).

اسید هیومیک نیروهای محرکه قوی تری برای غلبه بر مقاومت انتقال جرم بین فازهای آبی و جامد فراهم می کند و شانس برخورد بین اسید هیومیک و جاذب را نیز بهبود می بخشد در نتیجه ظرفیت جذب افزایش یافته و باعث کاهش شدید کارایی حذف می شود.

## اثر غلظت اولیه بر فرآیند جذب

اثر غلظت اولیه اسید هیومیک بر عملکرد جذب، در محدوده (۱۵ - ۲۰۰) میلی گرم در لیتر مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۶). همان طوری که در شکل نمایان است در غلظت های بالا



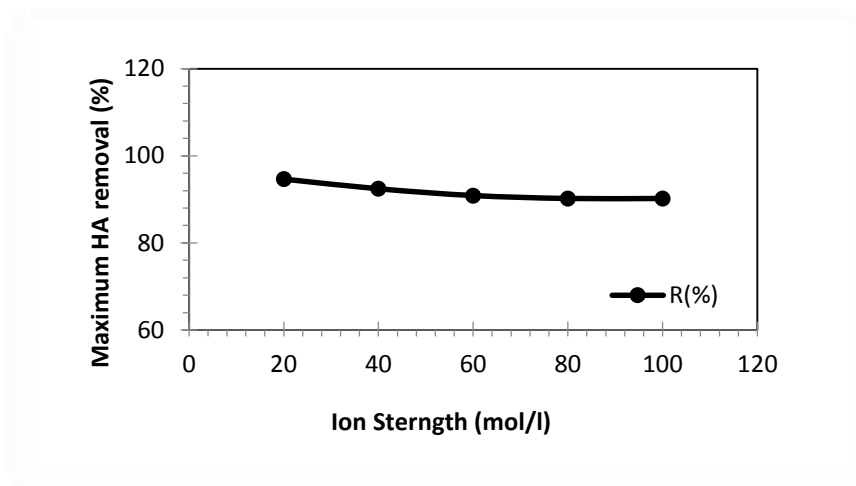
شکل ۶. تأثیر غلظت اولیه HA بر میزان جذب ( زمان ۴۵ دقیقه، دوز جاذب ۰/۱ گرم در لیتر و pH=۴)



را نشان می دهد. نتایج مربوط به حذف اسید هیومیک، نشان داد که با افزایش غلظت یونی محلول، درصد جذب به مقدار جزئی کاهش یافته است.

## اثر قدرت یونی بر فرآیند جذب

شکل ۷ تأثیر قدرت یونی بر میزان حذف HA به عنوان تابعی از غلظت یون ها در محلول ( $\text{CaCl}_2$ )، در شرایط بهینه



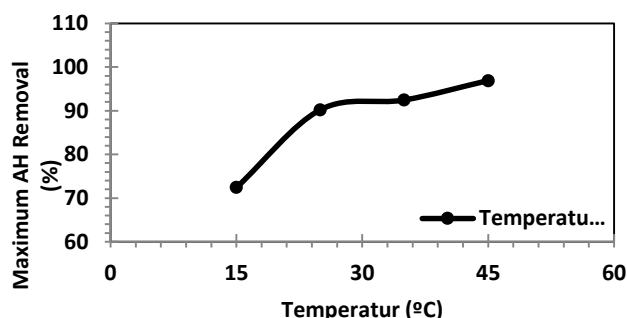
شکل ۷. تأثیر قدرت یونی بر میزان حذف HA (زمان ۴۵ دقیقه، غلظت آلاینده ۵۰ میلی گرم در لیتر، دوز جاذب ۰/۱ گرم بر لیتر و  $\text{pH} = 4$ ).

## اثر دما بر فرآیند جذب و پارامترهای

### ترمودینامیکی

که با افزایش دما از ۱۵ به  $45^\circ\text{C}$  در صد حذف اسید هیومیک از ۷۲/۴۴ به ۹۶/۸۹ افزایش یافته است. مطابق این نتایج، دمای محلول تأثیر قابل ملاحظه ای بر جذب مواد هیدروفوبیک نسبت به هیدروفیلیک دارد. از سوی دیگر، محلول با دمای پایین می تواند میزان پراکندگی مولکول ها را کاهش داده و از ورود آنها به داخل منافذ ریز سطحی جاذب ممانعت به عمل آورد.

شکل ۸ اثر دمای محلول بر میزان جذب HA در شرایط بهینه زمان ۴۵ دقیقه، غلظت آلاینده ۵۰ میلی گرم در لیتر، حجم محلول ۱۰۰ میلی لیتر، دوز جاذب ۰/۱ گرم در لیتر و  $\text{pH} = 4$  را نشان داده و مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی در جدول ۲ ثبت شده است، همان طوری که در شکل ۸ نمایان است افزایش دما باعث افزایش مقدار اسید هیومیک در محلول آبی شده و جذب HA علاقمند به دماهای نسبتاً بالا می باشد. به طوری



شکل ۸. اثر دمای محلول بر میزان جذب HA (زمان ۴۵ دقیقه، غلظت آلاینده ۵۰ میلی گرم در لیتر، حجم محلول ۱۰۰ میلی لیتر، دوز جاذب ۰/۱ گرم در لیتر و pH = ۴).

جدول ۲. پارامترهای ترمودینامیکی جذب اسید هیومیک

| $\Delta S$<br>(J/mol.K) | $\Delta H$<br>(kJ/mol) | $\Delta G$ (kJ/mol) |       |       |       | $q_e$ (mg/g) |       |       |       | ماده جذب<br>شونده |
|-------------------------|------------------------|---------------------|-------|-------|-------|--------------|-------|-------|-------|-------------------|
|                         |                        | ۴۵° C               | ۳۵° C | ۲۵° C | ۱۵° C | ۴۵° C        | ۳۵° C | ۲۵° C | ۱۵° C |                   |
| ۲۷/۳۰                   | ۷۶۹۸/۱                 | ۹/۰۹                | ۶/۴۱  | ۵/۵   | ۲/۳۱  | ۴۸/۴۴        | ۴۶/۲۲ | ۴۵/۱۱ | ۳۶/۲۲ | اسید<br>هیومیک    |

## بحث

کاهش یافته، تا در محدوده زمانی ۴۵-۶۰ دقیقه به تعادل می رسد. علت این امر، دسترسی زیاد به تعداد مکان سطحی خالی برای مولکول اسید هیومیک است، با اشغال مکان های سطحی در دسترس و ایجاد نیروهای دافعه بین مولکول های موجود در سطح جاذب، یک سری از مولکول های HA در آب باقی می ماند<sup>۲۷،۲۸</sup>. یافته های مشابهی که رشتبری و همکارانش و Menya و همکارانش با استفاده از کربن فعال در حذف اسید هیومیک انجام دادند صحت آزمایش را تایید می نماید<sup>۲۹،۳۰</sup>. یکی از پارامترهای مهم در کنترل فرآیند جذب آلاینده ها در سطوح جامد وضعیت پراکندگی نوع بارهای سطحی مثبت و منفی در

بر اساس نتایج به دست آمده، تهیه کربن فعال حاصل از پوست هندوانه فعال سازی شده با کلرید آمونیم تحت تأثیر پارامترهای مختلفی در شرایط بهینه قرار می گیرد. زمان تماس یک پارامتر تأثیر گذار در سرعت جذب می باشد، به همین منظور انجام آزمایشات در نه زمان متفاوت ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ دقیقه بر روی کربن مشتق شده انجام گرفت، در این مطالعه مشاهده شد که میزان حذف اسید هیومیک بر روی جاذب تثبیت شده در ابتدا سریع بوده و سپس بصورت تدریجی

بوده، که با مطالعه حاضر مطابقت دارد<sup>۳۶</sup>. وابستگی مشابه به pH نیز در مقالات دیگر در مورد جذب اسید هیومیک مورد بحث قرار گرفته است<sup>۳۷،۳۰</sup>. همانطوری که اشاره گردید، در این مطالعه کارایی حذف آلاینده ابتدا به دلیل در دسترس بودن مکان های فعال کربن تثبیت شده با کلرید آمونیوم، با افزایش دوز جذب، درصد حذف به سرعت افزایش یافته، اما ظرفیت جذب اسید هیومیک کاهشی است و هر چه به مقدار دوز اضافه نمایم مکان های بیشتری در اختیار مولکول های اسید هیومیک قرار داده و منجر به کارایی حذف می شود، این نتایج مطابق با یافته های رشتیری و همکاران است<sup>۳۸</sup>. در مورد کارایی حذف اسید هیومیک از محلول های آبی با استفاده از جاذب سبز مطابقت دارد<sup>۲۹</sup>. در بررسی تأثیر غلظت اولیه جاذب بر میزان جذب، نتایج این مطالعه نشان داد در غلظت های بالا اسید هیومیک نیروهای محرکه قوی تری برای غلبه بر مقاومت انتقال جرم بین فازهای آبی و جامد فراهم می کند که موجب محدود شدن جایگاه های جذب سطح جاذب، اشباع شدن آنها در غلظت های زیاد اسید هیومیک موجود در محیط و رسوب گذاری آلاینده در جایگاه می شود. این موضوع با نتایج پژوهش اقبال و همکاران در سال ۲۰۱۸<sup>۳۹،۴۰</sup> در این پژوهش نیز اثر قدرت یونی بر میزان جذب بررسی شد نتایج نشان داد با افزایش قدرت یونی به دلیل کاهش تعامل الکترواستاتیک بین جاذب و ماده جذب شونده مقدار جذب بصورت جزئی کاهش می یابد.<sup>۴۱</sup> پورمظاهر و همکاران در سال ۲۰۲۰ نیز نتایج مشابه به نتایج مطالعه حاضر را در بررسی جذب با استفاده از کربن فعال در حذف اسید هیومیک نشان داد که جاذبه الکترواستاتیکی با قدرت یونی بالا کاهش می یابد<sup>۴۲</sup>. پارامترهای ترمودینامیکی داده های ارزشمندی جهت تعیین خودبخودی بودن فرآیند جذب و میزان مطلوبیت آن فراهم می کنند<sup>۴۳</sup>. دمای محلول تأثیر قابل ملاحظه ای بر جذب مواد هیدروفوبیک نسبت به هیدروفیلک دارد. از سوی دیگر، محلول با دمای پایین می تواند میزان پراکندگی مولکول ها را کاهش داده و از ورود آنها به داخل منافذ ریز

سطح جاذب و تفسیر مکانسیم جذب می باشد، که گروه های عاملی کربوکسیل و هیدروکسیل موجود در سطح جاذب، درجه یونیزاسیون و کارایی حذف را تحت تأثیر خود قرار می دهد<sup>۳۱،۳۲</sup>. از سویی که این شرایط تابعی از pH محیط واکنش و pH<sub>ZPC</sub> جاذب مورد نظر می باشد pH نقطه صفر (pH<sub>ZPC</sub>) نقطه ای از pH است که در آن بار الکتریکی مثبت و منفی موجود در سطح جاذب به تعادل می رسند، با تغییر pH بار الکتریکی غالب موجود در سطح جاذب به طور معکوس نسبت به pH<sub>ZPC</sub> تغییر می کند<sup>۳۳</sup>. با افزایش pH بالاتر از pH<sub>ZPC</sub> (pH < pH<sub>ZPC</sub>) بار الکتریکی موجود در سطح جاذب منفی می گردد و پایین تر از سطح pH<sub>ZPC</sub> (pH > pH<sub>ZPC</sub>) بار الکتریکی در سطح جاذب مثبت می شود<sup>۳۴</sup>. با توجه به اینکه pH بر روی بار سطحی و نیروی چسبندگی ذرات تأثیر می گذارد، بنابراین یون های H<sup>+</sup> و OH<sup>-</sup> با تأثیر بر بار سطحی جاذب فرآیند جذب را تحت تأثیر قرار می دهند<sup>۳۵</sup> با افزایش میزان pH کارایی حذف کاهش می یابد. دلیل کاهش میزان جذب به ساختار آنیونی اسید هیومیک و pH<sub>ZPC</sub> جاذب ارتباط دارد. در pH های پایین میزان تراکم بار مثبت در سطح جاذب افزایش یافته و بین سطح بار مثبت جاذب و خاصیت آنیونی اسید هیومیک نیروی جاذبه الکترواستاتیک افزایش می یابد، در نتیجه با افزایش نیروی جاذبه الکترواستاتیک، دسترسی اسید هیومیک به سایت های فعال جاذب بیشتر شده و جذب افزایش می یابد<sup>۳۳</sup>. از طرفی اسید هیومیک در pH های اسیدی به صورت مولکولی حضور داشته که در این حالت شرایط بسیار مناسبی برای جذب دارد، درحالی که در pH های بازی رقابت بین یون های هیدروکسید و آنیون های اسید هیومیک برای جذب در سایتهای فعال جاذب افزایش یافته و در نتیجه نیروی دافعه الکترواستاتیکی در بین جاذب و اسید هیومیک تشدید شده و منجر به کاهش میزان جذب می شود<sup>۳۵</sup>. نتایج حاصل از مطالعه رشتیری و همکاران نشان داد با بررسی کربن فعال شده با نانو ذرات ZnO بر روی جذب اسید هیومیک با کاهش PH روند حذف اسید هیومیک رو به افزایش

## نتیجه گیری

مطالعه حاضر برای تهیه پوست هندوانه اصلاح شده با آمونیوم کلراید طراحی گردید که می تواند یک جاذب امیدوار کننده و اقتصادی برای تصفیه HA با غلظت بالا در نظر گرفته می شود. حداکثر راتدمان حذف ۹۰/۹۸ درصد و زمان تعادل در ۴۵ دقیقه بدست آمد. بیشترین مقدار حذف در محیط اسیدی  $Ph=4$  میزان جاذب برابر ۰/۱ گرم در لیتر با غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر رخ داد. با افزایش زمان و دوز جاذب و کاهش غلظت اولیه، کارایی حذف اسید هیومیک بالا رفت. با توجه نتایج بدست آمده از اسید هیومیک، داده های سنتتیک جذب با مدل شبه مرتبه دوم و نیز وجود جذب شیمیایی پرازش شد، و ایزوترم های جذب از ایزوترم لانگمویر با مکانیسم جذب تک لایه ای پیروی می کند. ترمودینامیک جذب اسید هیومیک با این روش بصورت یک فرآیند خودبخودی و گرماگیر بوده است.

## تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت و خدمات آزمایشگاهی شرکت آب و فاضلاب استان ایلام و سرکار خانم مهندس حنا شهریار کمال تشکر و قدردانی دارند.

سطحی جاذب ممانعت به عمل آورد. اما در دمای بالای محلول، انتشار مولکول های هیدروفوبیک به منافذ ریز سطحی جاذب افزایش می یابد<sup>۴۴</sup>. علاوه بر این، افزایش ظرفیت جذب می تواند به دلیل افزایش تعداد سایت های فعال در جاذب در دمای بالاتر باشد<sup>۴۵</sup>. دلایل ذکر شده جهت افزایش کارایی جذب با افزایش دما در مورد جذب هیومیک با استفاده از جاذب های استفاده شده در این مطالعه نیز می تواند بکار برده شود<sup>۴۶</sup>. نتایج مشابهی درباره جذب اسید هیومیک با استفاده بر روی هیدروکسیدهای دولایه منیزیم - آهن اعلام نمودند<sup>۴۶</sup>. بر اساس نتایج مشهود در جدول ۲ مثبت بودن مقدار  $\Delta H$  نشان دهنده گرماگیر بودن واکنش جذب اسید هیومیک با استفاده از کربن های استفاده شده است. به عبارت دیگر، مثبت بودن این پارامتر بیان کننده آن است که افزایش دما اثر مثبتی بر جذب مواد آلی داشته و جذب این مواد در دماهای بالاتر بهتر است. مثبت بودن میزان پارامتر آنتالپی، نیز گویای این موضوع است. که افزایش دما در طول فرآیند جذب، سبب افزایش کارایی در فاز مشترک جامد و مایع می شود<sup>۴۷،۴۸</sup>

## References

1. Wang W-H, Wang Y, Sun L-Q, Zheng Y-C, Zhao J-C. Research and application status of ecological floating bed in eutrophic landscape water restoration. *Science of The Total Environment*. 2020;704:135434.
2. Naghizadeh A, Momeni F, Kamani H. Study of ultrasonic regeneration and adsorption of humic acid on activated carbon. *Health scope*. 2018;7(2).
3. Du T, Zhang G, Zou J. Coupling photocatalytic and electrocatalytic oxidation towards simultaneous removal of humic acid and ammonia– nitrogen in landscape water. *Chemosphere*. 2022;286:131717.
4. Pirmoradi M, Hashemian S, Shayesteh MR. Kinetics and thermodynamics of cyanide removal by ZnO@ NiO nanocrystals. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2017;27(6):1394-403.
5. Dimpe KM, Ngila JC, Nomngongo PN. Application of waste tyre-based activated carbon for the removal of heavy metals in wastewater. *Cogent Engineering*. 2017;4(1):1330912.
6. Wang L, Han C, Nadagouda MN, Dionysiou DD. An innovative zinc oxide-coated zeolite adsorbent for removal of humic acid. *Journal of hazardous materials*. 2016;313:283-90.
7. Wang X, Wu Z, Wang Y, Wang W, Wang X, Bu Y, et al. Adsorption–photodegradation of humic acid in water by using ZnO coupled TiO<sub>2</sub>/bamboo charcoal under visible light irradiation. *Journal of Hazardous Materials*. 2013;262:16-24.
8. Oguz E, Tortum A, Keskinler B. Determination of the apparent rate constants of the degradation of humic substances by ozonation and modeling of the removal of humic substances from the aqueous solutions with neural network. *Journal of hazardous materials*. 2008;157(2-3):455-63.
9. Oguz E, Tortum A, Keskinler B. Determination of the apparent rate constants of the degradation of humic substances by ozonation and modeling of the removal of humic substances from the aqueous solutions with neural network. *Journal of hazardous materials*. 2008;157(2-3):455-63.
10. Cui L, Zhang Y, He K, Sun M, Zhang Z. Ti4O7 reactive electrochemical membrane for humic acid removal: Insights of electrosorption and electrooxidation. *Separation and Purification Technology*. 2022;293:121112.
11. Zhu X, Liu J, Li L, Zhen G, Lu X, Zhang J, et al. Prospects for humic acids treatment and recovery in wastewater: A review. *Chemosphere*. 2022:137193.
12. Zhang X, Ding Z, Yang J, Cizmas L, Lichtfouse E, Sharma VK. Efficient microwave degradation of humic acids in water using persulfate and activated carbon. *Environmental Chemistry Letters*. 2018;16:1069-75.
13. Almoisheer N, Alseroury FA, Kumar R, Almeelbi T, Barakat M. Synthesis of graphene oxide/silica/carbon nanotubes composite for removal of dyes from wastewater. *Earth Systems and Environment*. 2019;3:651-9.
14. Iriarte-Velasco U, I. Álvarez-Urriarte J, Chimeno-Alanis N, R. González-Velasco J. Natural organic matter adsorption onto granular activated carbons: implications in the molecular weight and disinfection byproducts formation. *Industrial & engineering chemistry research*. 2008;47(20):7868-76.
15. Lin K-YA, Chang H-A. Efficient adsorptive removal of humic acid from water using zeolitic imidazole framework-8 (ZIF-8). *Water, Air, & Soil Pollution*. 2015;226:1-17.
16. Bougdah N, Messikh N, Bousba S, Magri P, Djazi F, Zaghoudi R. Adsorption of humic acid from aqueous solution on different modified bentonites. *Chemical Engineering Transactions*. 2017;60:223-8.
17. Alahabadi A, Rezai Z, Hosseini-Bandegharai A, Rahmani Sani A, Rastegar A. Evaluation of Phenol Removal from Aqueous Solution by Adsorption onto Activated Rice Husk (ARH) Treated with Different Chemicals: Kinetics, Isotherms and Thermodynamics. *Journal of Health*. 2016;7(2):196-210.
18. Wang H, Jahandar Lashaki M, Fayaz M, Hashisho Z, Philips JH, Anderson JE, et al. Adsorption and desorption of mixtures of organic vapors on beaded activated carbon. *Environmental science & technology*. 2012;46(15):8341-50.
19. Zhang X, Gao B, Creamer AE, Cao C, Li Y. Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review. *Journal of hazardous materials*. 2017;338:102-23.
20. Singh G, Lakhi KS, Ramadass K, Sathish C, Vinu A. High-performance biomass-derived activated porous biocarbons for combined pre-and post-combustion CO<sub>2</sub> capture. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2019;7(7):7412-20.
21. Xu G, Han J, Ding B, Nie P, Pan J, Dou H, et al. Biomass-derived porous carbon materials with sulfur and nitrogen dual-doping for energy storage. *Green chemistry*. 2015;17(3):1668-74.
22. Maryam G, Ali N. Isotherm, kinetic and thermodynamics study of humic acid removal process from aquatic environment by chitosan nano particle. 2016:[In Persian].

23. Chu L, Deng S, Zhao R, Zhang Z, Li C, Kang X. Adsorption/desorption performance of volatile organic compounds on electrospun nanofibers. RSC advances. 2015;5(124):102625-32.
24. Ahmadi A, Foroutan R, Esmaeili H, Tamjidi S. The role of bentonite clay and bentonite clay@ MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite and their physico-chemical properties on the removal of Cr (III) and Cr (VI) from aqueous media. Environmental Science and Pollution Research. 2020;27(12):14044-57.
25. Shokoohi R, Samadi MT, Amani M, Poureshgh Y. Modeling and optimization of removal of cefalexin from aquatic solutions by enzymatic oxidation using experimental design. Brazilian Journal of Chemical Engineering. 2018;35:943-56.
26. UO P. Removal of Azo dyes from aqueous solutions by biomass of brown algae *Cystoseira indica*. 2013:[In Persian].
27. Lin J, Zhan Y. Adsorption of humic acid from aqueous solution onto unmodified and surfactant-modified chitosan/zeolite composites. Chemical engineering journal. 2012;200:202-13.
28. Suresh S, Sundaramoorthy S. Green Chemical Engineering: An introduction to catalysis, kinetics, and chemical processes: CRC Press; 2014.
29. Rashtbari Y, Arfaenia H, Ahmadi S, Bahrami Asl F, Afshin S, Poureshgh Y, et al. Potential of using green adsorbent of humic acid removal from aqueous solutions: equilibrium, kinetics, thermodynamic and regeneration studies. International Journal of Environmental Analytical Chemistry. 2022;102(17):5373-90.
30. Menya E, Olupot P, Storz H, Lubwama M, Kiros Y. Synthesis and evaluation of activated carbon from rice husks for removal of humic acid from water. Biomass Conversion and Biorefinery. 2020:1-20.
31. Ren Z, Jia B, Zhang G, Fu X, Wang Z, Wang P, et al. Study on adsorption of ammonia nitrogen by iron-loaded activated carbon from low temperature wastewater. Chemosphere. 2021;262:127895.
32. Ghaedi M, Khajesharif H, Yadkuri AH, Roosta M, Sahraei R, Daneshfar A. Cadmium hydroxide nanowire loaded on activated carbon as efficient adsorbent for removal of Bromocresol Green. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2012;86:62-8.
33. Gh A, Gh G. Adsorption of humic acid from aqueous solutions onto modified pumice with hexadecyl trimethyl ammonium bromide. Journal of Babol University of Medical Sciences. 2011;14(1):14-22.
34. Özcan A, Ömeroğlu Ç, Erdoğan Y, Özcan AS. Modification of bentonite with a cationic surfactant: an adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. Journal of hazardous materials. 2007;140(1-2):173-9.
35. Ehrampoush M, Mahvi A, Fallahzadeh H, Moussavi S. The Evaluation of Efficiency of Multi-Walled Carbon Nanotubes in Humic Acid Adsorption in Acidic Conditions from Aqueous Solution. Toloobehdast. 2013;11(3):79-90.
36. Rashtbari Y, Sh A, Abdollahzadeh H, Poureshgh Y, Feizizadeh A, Fazlzadeh M. Investigation the Efficiency of Activated Carbon Coated with ZnO Nanoparticles Prepared by Green Synthesis Method in Removing Humic Acid from Aqueous Solutions: Kinetics and Isotherm Study. Journal of Health. 2020;11(1):7-24.
37. Uchiyama K, Asamoto H, Minamisawa H, Yamada K. Quaternization of Porous Cellulose Beads and Their Use for Removal of Humic Acid from Aqueous Medium. Physchem. 2023;3(1):61-76.
38. Belarbi H, AL MALACK M. Adsorption and stabilization of phenol by modified local clay. 2010.
39. Iqbal A, Sabar S, Mun-Yee M, Asshifa MN, Yahya A, Adam F. Pseudomonas aeruginosa USM-AR2/SiO<sub>2</sub> biosorbent for the adsorption of methylene blue. Journal of environmental chemical engineering. 2018;6(4):4908-16.
40. Vadivelan V, Kumar KV. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. Journal of colloid and interface science. 2005;286(1):90-100.
41. Behera S, Oh S, Park H. Sorptive removal of ibuprofen from water using selected soil minerals and activated carbon. International journal of environmental science and technology. 2012;9:85-94.
42. Pormazar SM, Ehrampoush MH, Dalvand A. Removal of humic acid from aqueous solution by Fe<sub>3</sub> O<sub>4</sub> @ L-arginine magnetic nanoparticle: kinetic and equilibrium studies. 2022.
43. Ncibi MC, Sillanpää M. Optimizing the removal of pharmaceutical drugs Carbamazepine and Dorzolamide from aqueous solutions using mesoporous activated carbons and multi-walled carbon nanotubes. Journal of Molecular Liquids. 2017;238:379-88.
44. Nam S-W, Choi D-J, Kim S-K, Her N, Zoh K-D. Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon. Journal of hazardous materials. 2014;270:144-52.
45. Mahmoud DK, Salleh MAM, Karim WAWA, Idris A, Abidin ZZ. Batch adsorption of basic dye using acid treated kenaf fibre char: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. Chemical Engineering Journal. 2012;181:449-57.
46. Bouarouri K, Naceur M, Hanini S, Soukane S, Laidi M, Drouiche N. Adsorption of humic acid from seawater on organo Mg-Fe-layered double hydroxides: isotherm, kinetic modeling and ionic strength. Desalination and Water Treatment. 2020;195:114-27.

47. Bouras HD, Benturki O, Bouras N, Attou M, Donnot A, Merlin A, et al. The use of an agricultural waste material from *Ziziphus jujuba* as a novel adsorbent for humic acid removal from aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*. 2015;211:1039-46.
48. Nourmoradi H, Avazpour M, Ghasemian N, Heidari M, Moradnejadi K, Khodarahmi F, et al. Surfactant modified montmorillonite as a low cost adsorbent for 4-chlorophenol: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2016;59:244-51.

## Investigation the performance of modified watermelon skin to adsorb humic acid from aqueous solutions

Mohammad Pirbavehpour<sup>1</sup>, Bahareh Lorestani<sup>2</sup>, Maryam Kiany Sadr<sup>3\*</sup>, Mehrdad Cheraghi<sup>4</sup>, Atefeh Chamani<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Ph.D. Student, Department of Environmental Engineering, college of Engineering, Hamedan branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran

<sup>2</sup> Associate Professor, Department of the Environment, college of Basic Sciences, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran

<sup>3</sup> Assistant Professor, Department of the Environment, college of Basic Sciences, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran

<sup>4</sup> Professor, Department of the Environment, college of Basic Sciences, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran

<sup>5</sup> Associate Professor, Department of the Environment, Waste and Effluent Research Center, Isfahan Branch (Khorasgan), Islamic Azad University, Isfahan, Iran

Email: mkianisadr402@gmail.com

Received:27 June 2023 ; Accepted:18 July 2023

### ABSTRACT

**Background:** The abundance of humic substances in nature and their entry into water resources cause changes in color, taste and smell in water. which makes a huge amount of water in the world useless, Recently various methods have been presented to remove natural organic substances from water. But surface adsorption has a high removal capacity compared to the other methods. In this research the performance of modified watermelon skin in adsorption of humic acid from aqueous solutions on a continuous scale have been investigated.

**Methods:** In this study, the effect of different parameters such as contact time, activation temperature, pH, adsorbent dose, initial concentration and ionic strength and thermodynamics on humic acid removal efficiency were investigated. Using SEM spectrum (scanning electron microscope) the appearance characteristics of the adsorbent were done. Humic acid concentration was determined using spectrophotometer in 254 nm wavelength.

**findings:** Results of the research showed that the highest amount of removal occurs in acidic environment, By increasing time and adsorbent dose and decreasing the initial concentration, the removal efficiency of humic acid increased for example: in time (45 minutes) and PH=4 and amount of adsorbent (0.1 g.L<sup>-1</sup>) with concentration removal is (50 mg.L<sup>-1</sup>) and the maximum removal of humic acid reached (90.98%) and the humic acid adsorption thermodynamically is an endothermic process.

**Conclusion:** Activated carbon produced from watermelon skin as a new adsorbent from agricultural wastes is very effective in removing humic organic substances due to its abundance, low price and high efficiency.

**Keywords:** Aqueous solution, surface adsorption, watermelon, humic acid, efficiency