

بررسی سینتیتیکی و ایزوترمی حذف روی از آب به وسیله پوسته بلال طبیعی و اصلاح شده با اسید تارتاریک

سید مهدی قاسمی^۱، حسینعلی اصغر نیا^۲، محمود علی محمدی^۳، عباس احمد نژاد^۴، داود بلارک^۵، کمال الدین کریمیان^{۳،۶*}

۱. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران
۲. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی بابل، بابل، ایران
۳. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران
۴. گروه مهندسی بهداشت محیط، معاونت بهداشتی دانشگاه علوم پزشکی گلستان، گرگان، ایران
۵. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران
۶. مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۵/۲/۳۱ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۶/۷

چکیده

زمینه و هدف: فلزروی به عنوان یکی از عناصر ضروری برای انسان محسوب می‌شود اما در غلظت‌های زیاد خصوصاً در منابع آب آشامیدنی، باعث مشکلات بهداشتی برای انسان می‌شود که باید به طریقی حذف شود. بنابراین هدف از این تحقیق بررسی کارایی پوسته بلال طبیعی و اصلاح شده با اسید تارتاریک در حذف روی از آب می‌باشد. روش بررسی: این تحقیق یک مطالعه تجربی-آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته و با تغییر فاکتورهای موثر مانند pH (۷ تا ۱۲)، زمان تماس (۵ تا ۱۸۰ دقیقه)، غلظت اولیه روی (۱۰ تا ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر) و مقدار جاذب (۱ تا ۶ گرم در لیتر) در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر صورت گرفت. غلظت روی با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری و ظرفیت و درصد جذب مشخص شد. از آنالیز ANOVA برای تجزیه و تحلیل داده‌ها استفاده شد. یافته‌ها: با افزایش زمان تماس، دوز جاذب و pH و کاهش غلظت اولیه روی میزان حذف افزایش خواهد یافت. در شرایط بهینه میزان جذب برای پوسته بلال طبیعی و اصلاح شده به ترتیب برابر با ۹۱٪ و ۹۸٪ بدست آمد. ایزوترم جذب از مدل لانگمویر نوع دو و سینتیک جذب از سینتیک درجه دو کاذب تبعیت بیشتری نشان داد. آنالیز ANOVA نشان داد که تمامی متغیرها تاثیر قابل توجهی در میزان درصد حذف داشتند ($p < 0.05$). نتیجه‌گیری: براساس نتایج می‌توان اظهار نمود که پوسته بلال مخصوصاً پوسته بلال اصلاح شده می‌تواند به عنوان یک جاذب ارزان قیمت و مناسب در حذف روی از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گیرد. **واژگان کلیدی:** پوسته بلال، روی، ایزوترم جذب، سینتیک جذب

* مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران
گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران.
تلفن: ۰۹۱۸-۳۷۸۷۲۵۸ E-mail: kamal.karimyan@gmail.com

مقدمه

آلودگی منابع آب به خاطر دفع فلزات سنگین در دهه‌های اخیر به طور گسترده ای باعث افزایش نگرانی شده است.^۱ فلزات سنگین به عناصری اطلاق می‌شود که دارای وزن اتمی بزرگتر از ۲۳ یا ۴۰، وزن مخصوص $\frac{3}{5}$ تا $\frac{9}{cm^3}$ و عدد اتمی بالای ۲۰ یا ۲۱ تا ۹۲ باشند.^۲ روی به عنوان یک فلز سنگین در مقادیر جزئی یک عنصر ضروری برای موجودات در نظر گرفته می‌شود اما وقتی از حد مجاز آستانه (TLV) که ۳ میلی‌گرم در لیتر در آب است، بیشتر شود، برای انسان، حیوانات و گیاهان سمی می‌باشد که این سمیت در حضور فلزات سنگین مثل کادمیوم که اثر سینرژیستی بر سمیت روی دارد بیشتر می‌شود. سازمان محیط زیست آمریکا روی را در لیست ۱۳ تایی فلزات سنگین که می‌تواند برای انسان‌ها مشکل آفرین باشد قرار داده است. تب بخار فلزی (Metal fume fever) و بیقراری یکی از اثرات بهداشتی فلز روی می‌باشد. سازمان بهداشت جهانی سطح روی در آب آشامیدنی را ۵ میلی‌گرم در لیتر ذکر کرده است.^{۳-۶} روش‌های مختلفی برای حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی وجود دارد که عبارتند از: رسوب شیمیایی، اکسیداسیون یا احیاء شیمیایی، تعویض یونی، صاف کردن (فیلتراسیون)، تصفیه الکتروشیمیایی، اسمز معکوس و تکنولوژی غشایی. به دلیل گران بودن هزینه و به وجود آمدن لجن شیمیایی، استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت به عنوان یکی از روش‌های حذف فلزات به خصوص در کشورهای در حال توسعه محسوب می‌شود.^۷ یکی از موادی که در فرآیند جذب فلزات سنگین کاربرد فراوانی دارد مواد زاید کشاورزی مثل کاه برنج، کاه جو، سبوس و پوسته برنج، باگاس نیشکر، پوسته لوبیا و خاک اره بوده که ترکیبات اصلی آنها شامل سلولز، همی‌سلولز و لیگنین می‌باشد.^{۸،۹} زائدات کشاورزی به خاطر ویژگی فیبرها، متخلخل بودن و دارای وزن مولکولی کم، می‌توانند به عنوان جاذب‌های کم

هزینه برای حذف فلزات سنگین محسوب شوند. ساختار کربوکسیلیک و هیدروکسیل روی سطح زائدات کشاورزی میل ترکیبی زیادی به یون‌های فلزات سنگین دارند. همچنین اصلاح فیزیکی - شیمیایی این زائدات به دلیل اینکه باعث افزایش سطح و تخلخل می‌شود می‌تواند ظرفیت جذب این زائدات را زیاد کند.^{۱۰} Wang و همکاران درصد حذف اورانیوم (VI) را به وسیله‌ی کاه گندم خام و اصلاح شده با چند عامل مورد بررسی قرار دادند و درصد حذف توسط کاه خام، اصلاح شده با اسید سیتریک، اصلاح شده با اتانول، اصلاح شده با استون، اصلاح شده با اسید نیتریک و هیدروکسید سدیم را به ترتیب ۳۲/۶، ۴۸/۱، ۵۵/۴، ۵۵/۸، ۶۱، ۸۴/۴، به دست آوردند.^{۱۱} Marshal و همکاران حذف مس به وسیله‌ی پوسته سویای اصلاح شده با اسید سیتریک به ترتیب به صورت شسته شده با باز، شسته شده با آب و بدون شستشو را انجام دادند و ظرفیت جذب به ترتیب ۱/۷، ۱/۹۳ و ۱/۸۶ mmol/g به دست آمد.^{۱۲} Wafwoyo و همکاران پوست بادام زمینی (peanut shell) اصلاح شده با اسید سیتریک و اسید فسفریک را برای حذف کادمیوم، مس، نیکل و روی مورد بررسی قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که پوست بادام زمینی اصلاح شده با اسید سیتریک مس را و اصلاح شده با اسید فسفریک کادمیوم، روی و نیکل را بیشتر حذف می‌کند.^{۱۳} Romas و همکاران جذب کادمیوم به وسیله‌ی چوب ذرت طبیعی و اصلاح شده با اسید سیتریک و نیتریک را مورد بررسی قرار دادند و پی بردند که ظرفیت جذب کادمیوم توسط اسید نیتریک و اسید سیتریک از چوب ذرت خام به ترتیب ۳/۸ و ۱۰/۸ برابر بیشتر است.^{۱۴} بنابراین با توجه به عدم تحقیقات گسترده در زمینه حذف فلز روی با پوسته بلال، هدف از انجام این تحقیق با توجه به فراوانی بلال در کشورمان، کارایی پوسته بلال طبیعی و اصلاح شده با

اسید تارتاریک در حذف روی از آب، و اثر عوامل موثر بر فرآیند شامل pH، زمان تماس، غلظت نیکل و مقدار ماده جاذب در وضعیت ناپیوسته (Batch) و تعیین ایزوترمها و سینتیکهای جذب می‌باشد.

مواد و روشها

مواد مورد استفاده

در این مطالعه از موادی نظیر استاندارد روی ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر، اسید کلریدریک، نیترات پتاسیم، هیدروکسید سدیم و اسید تارتاریک ساخت شرکت مرک آلمان استفاده شد.

آماده سازی جاذب

بدین منظور پوسته بلال از شهرستان ساری تهیه گردید. سپس با استفاده از آسیاب دستی خرد و با الک ۳۰-۱۸ مش غربال شد تا اندازه جاذب به ۰/۵ میلی متر برسد. سپس جهت حذف گرد و غبار و خاک با آب دیونیزه شده شسته و در درجه حرارت ۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید. جاذبها تا قبل از استفاده در دسیکاتور یا بطری های پلاستیکی نگهداری شدند. برای اصلاح جاذب یک گرم پوسته بلال با ۷ میلی لیتر اسید تارتاریک ۱/۲ مولار مخلوط و در دمای ۵۰ درجه سلسیوس به مدت یک شبانه روز خشک گردید. سپس مواد خشک شده به مدت ۹۰ دقیقه در دمای ۹۰ درجه سلسیوس در داخل فور گرما دیده و سپس برای حذف اسید تارتاریک اضافی هر گرم پوسته بلال با ۲۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه شسته شد. در پایان هم به مدت یک شبانه روز در دمای ۵۰ درجه سلسیوس به مواد اجازه خشک شدن داده شد.^{۱۵}

تعیین pH_{ZPC}

برای تعیین pH_{ZPC} (pH در نقطه بار صفر) ۵۰ میلی لیتر محلول نیترات پتاسیم ۰/۱ مولار را به ۵ ارلن ۱۰۰ میلی لیتری

انتقال داده و pH ارلنها را به ترتیب به ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ رسانده و سپس ۰/۲ گرم جاذب را به هر کدام از ارلن ها اضافه میکنیم. ارلن ها را به مدت ۴۸ ساعت بر روی شیکر با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه قرار داده و بعد از سپری شدن زمان فوق، pH نهایی محتویات ارلن ها پس از صاف سازی با استفاده از pH متر قرائت گردید. نقطه pH_{ZPC} جاذب از رسم نمودار مقادیر اولیه pH در برابر pH نهایی تعیین می‌شود.^{۱۶}

آزمایشات جذب در ستون ناپیوسته: این مطالعه به صورت تجربی و ناپیوسته در شرایط آزمایشگاهی انجام گردید. مهمترین متغیرهای موثر بر جذب، شامل زمان تماس، pH محلول، دوز جاذب و غلظت روی می‌باشد. غلظت اولیه روی در این مطالعه بین ۱۰ تا ۱۵۰ میلی گرم در لیتر، اثر pH در گستره ۲ تا ۷، زمان تماس ۵، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه و دوز جاذب در گستره ۰/۱ تا ۰/۶ گرم در ۱۰۰ سی سی با توجه به مطالعات قبلی انتخاب شد. برای تنظیم pH از محلول یک نرمال HCl یا NaOH استفاده گردید. غلظت های روی مورد نظر از طریق رقیق سازی محلول ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر فلز روی تهیه شد. برای انجام آزمایشات ابتدا pH بهینه با تغییر دادن دامنه pH و ثابت نگه داشتن سایر متغیرها (زمان تماس، دوز جاذب و غلظت روی) تعیین گردید. پس از تعیین PH بهینه، آزمایشات دیگر با ثابت نگه داشتن سایر متغیرها، با در نظر گرفتن شرایط بهینه به دست آمده از آزمایشات پیشین و تغییر دادن یک متغیر انجام گردید. در هر آزمایش ۱۰۰ میلی لیتر نمونه با غلظت مشخص از محلول روی، با pH مشخص و مقدار جاذب مشخص در دمای محیط بر روی شیکر با ۱۷۰ دور در دقیقه در مدت ۱۲۰ دقیقه به هم زده شد. سپس برای جداسازی جاذب از محلول از صافی با قطر منافذ ۰/۴۵ میکرون استفاده گردید. بعد از صافی، PH محلول توسط اسید نیتریک به حدود ۲ رسانده و توسط دستگاه جذب اتمی (مدل PerkinElmer AAS

به طور خطی پایین می آید. برای انجام آزمایشات ایزوترمی مقدار ۱۰۰ میلی لیتر از غلظت های مختلف روی (۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی گرم در لیتر) را در ارلن ریخته و در pH بهینه تنظیم و مقدار ۰/۲ گرم جاذب به هر یک از ارلن ها اضافه و بر روی شیکر در مدت زمان تماس بهینه قرار داده شد. در پایان زمان تماس بهینه هم با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه گیری گردید. معادلات مربوط به ایزوترم ها در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱: معادلات مربوط به ایزوترم های جذب

$C_e = \frac{1}{k_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e$	لانگمیر نوع ۱
$= \frac{1}{q_m} + \frac{1}{k_L q_m} \frac{1}{C_e}$	لانگمیر نوع ۲
$-\left(\frac{1}{k_L} \frac{q_e}{C_e}\right) \quad q_e = q_m$	لانگمیر نوع ۳
$\frac{q_e}{C_e} = k_L q_m - k_L q_e$	لانگمیر نوع ۴
$\text{Log } q_e = 1/n \log C_e + \log K_F$	فرنللیچ
$q_e = B_1 \ln(k_t) + B_1 \ln(C_e)$	تمکین

در این روابط q_e مقدار جزء جذب شده در واحد جرم جاذب بر حسب میلی گرم بر گرم، C_e غلظت تعادلی ماده جذب شدنی در محلول بعد از جذب بر حسب میلی گرم در لیتر، q_m نشان دهنده ظرفیت جذب، K_L ثابت لانگمیر، K_F و n ثابت های فرنللیچ، K_t نشان دهنده حداکثر انرژی جذب و $B_1 = RT/b_1$ و b_1 نشان دهنده دمای جذب می باشد^{۱۷-۲۰}.

مطالعات سینتیکی جذب، میزان جذب در زمان های مختلف را مورد بررسی قرار می دهد. برای انجام آزمایشات سینتیکی،

اندازه گیری گردید. لازم به ذکر است که تمام آزمایشات در دمای محیط و در محدوده دمایی ۲۱ تا ۲۲ درجه سلسیوس انجام گردید. تمام مراحل آزمایش برای پی بردن به خطاهای احتمالی در دو مرحله انجام شد. بنابراین تعداد نمونه های مورد نظر با توجه به بهینه بودن پارامترها و تکرار آزمایشات برای هر جاذب ۵۲ نمونه می باشد. بعد از اتمام آزمایشات برای کلیه داده های بدست آمده از آنالیز ANOVA با $p < 0/05$ برای تجزیه و تحلیل داده ها استفاده شد.

در نهایت میزان جذب و راندمان جذب با استفاده از روابط زیر تعیین شد. در این روابط R راندمان، q_e ظرفیت جذب بر حسب میلی گرم به ازای هر گرم جاذب، C_0 غلظت اولیه روی بر حسب میلی گرم در لیتر، C_e غلظت روی در زمان، T بر حسب میلی گرم در لیتر، M جرم جاذب بر حسب گرم، V حجم نمونه بر حسب لیتر می باشد.

$$R = (C_0 - C_e) \times 100 / C_0 \quad \text{رابطه (۱)}$$

$$q_e = (C_0 - C_e) \times V / M \quad \text{رابطه (۲)}$$

تعیین ایزوترم و سینتیکی واکنش

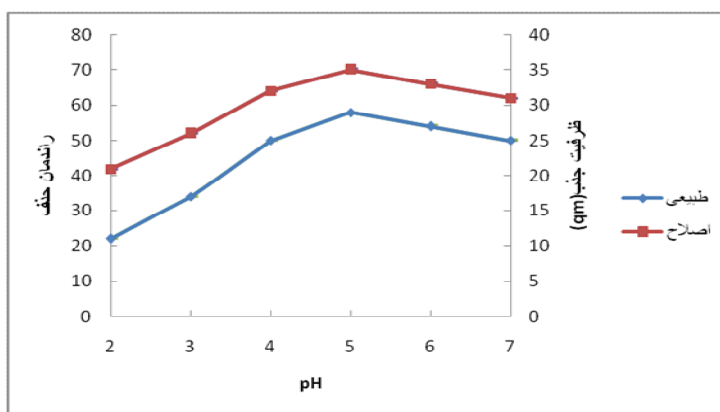
ایزوترم های جذب، معادلاتی برای تشریح حالت تعادل بخش جذب شونده بین فاز جامد و سیال است. در این تحقیق از مدل های ایزوترمی لانگمیر (۴ نوع)، فرنللیچ و تمکین استفاده شده است. ایزوترم لانگمیر بیشتر برای جذب تک لایه معتبر است. در این نوع ایزوترم، یک لایه از مولکول های ماده حل شده جذب جاذب و در تمامی سطوح جاذب، مقدار انرژی جذب یکسان و پیوند های جذب برگشت پذیر فرض می شود. در مدل فرنللیچ فرض می شود مناطق موجود روی سطح جسم جاذب یکنواخت نبوده و قدرت جذب متفاوتی دارند. فرضیه اولیه ایزوترم تمکین، بر این اساس است که گرمای جذب، به دلیل اثر متقابلی که جاذب و جذب شونده روی هم دارند، در لایه های مختلف برای همه مولکول ها،

با افزایش pH از ۲ تا ۵ همان طوری که در نمودار ۱ مشخص است، راندمان جذب برای پوسته بلال طبیعی و اصلاح از ۲ تا ۵ زیاد و از ۵ تا ۷ راندمان جذب کم می شود. به طوری که راندمان حذف برای پوسته بلال طبیعی و اصلاح شده در pH برابر ۵، به ترتیب ۵۸٪ و ۷۰٪ بوده است اما میزان جذب به ازای هر گرم کاه برای پوسته بلال طبیعی و اصلاح شده به ترتیب ۲۹ و ۳۵ میلی گرم در گرم جذب بوده است. آنالیز داده ها به طور معنی داری ($P < 0.05$) نشان داد که با افزایش یک واحد pH، میزان افزایش درصد حذف روی برای پوسته بلال طبیعی و اصلاح شده به ترتیب ۲۸/۸٪ و ۲۳/۳۷٪ می باشد.

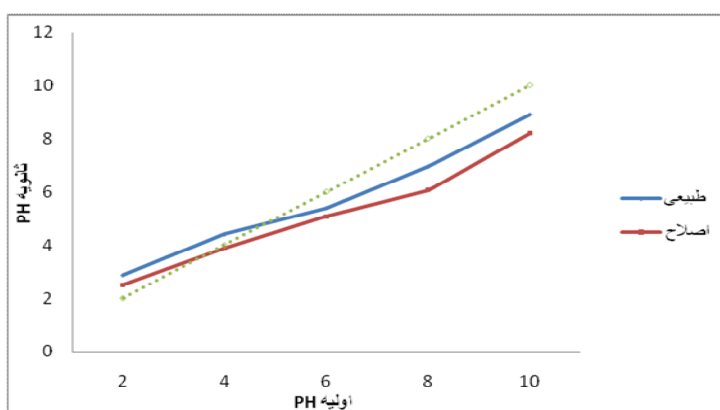
تعداد ۸ ارلن را انتخاب و در هر یک از آنها ۱۰۰ میلی لیتر محلول فلز روی با غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر اضافه شد. سپس ارلن ها در pH بهینه تنظیم و مقدار ۰/۱ گرم جاذب به آنها اضافه گردید. بعد از طی زمان ۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه محلول ها از روی شیکر برداشته و بعد از صاف سازی توسط دستگاه جذب اتمی خوانده شد در این تحقیق از مدل های سینتیکی درجه اول کاذب، درجه دوم کاذب و نفوذ بین ذره ای استفاده شده است.

یافته ها

اثر pH



نمودار ۱: اثر pH بر میزان حذف و جذب روی (زمان ۱۲۰ دقیقه، مقدار جاذب ۱ گرم در لیتر، غلظت روی ۵۰ ppm)



نمودار ۲: تعیین pH در نقطه بار صفر برای جاذب مورد بررسی در دو حالت طبیعی و اصلاح شده

اثر زمان تماس

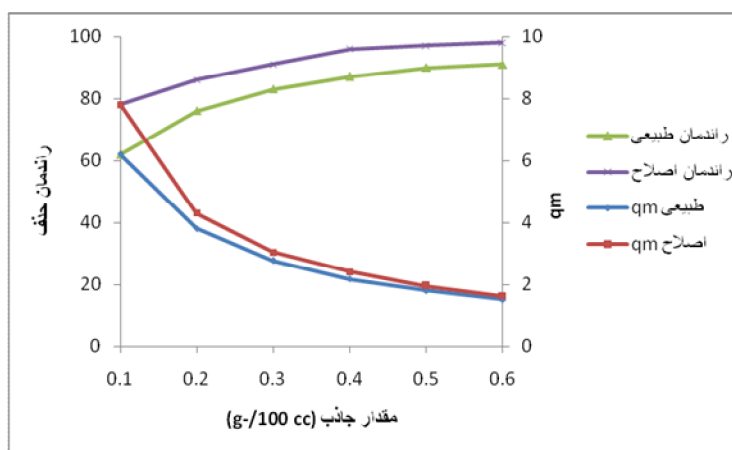
آزمایشات نشان داد با افزایش زمان تماس تا ۱۲۰ دقیقه میزان حذف روی افزایش یافت و بعد از ۱۲۰ دقیقه میزان حذف ثابت گردید. بنابراین زمان ۱۲۰ دقیقه به عنوان زمان تماس بهینه انتخاب شد. آنالیز داده‌ها به طور معنی‌داری ($P < 0.05$) نشان داد که با افزایش یک واحد زمان تماس میزان حذف برای کاه طبیعی و اصلاح شده به ترتیب 0.05% و 0.47% افزایش می‌یابد.

اثر غلظت روی

اثر غلظت روی در دامنه ۱۰ تا ۱۵۰ میلی گرم در لیتر مورد بررسی قرار گرفت. درصد میزان حذف با افزایش غلظت روی کاهش، اما ظرفیت جذب به ازاء هر گرم جاذب افزایش می‌یابد. آنالیز داده به طور معنی‌داری ($P < 0.05$) نشان داد که با افزایش یک واحد غلظت روی میزان حذف برای کاه طبیعی و اصلاح شده به ترتیب 0.23% و 0.16% کاهش می‌یابد.

اثر مقدار جاذب

اثر مقدار پوسته بلال خام و اصلاح شده در دامنه 0.1 تا 0.6 گرم در 100 سی‌سی در نمودار ۳ آمده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، درصد حذف پوسته بلال طبیعی و اصلاح شده به ترتیب از 62 و 78 درصد به 91 و 98 درصد رسید، اما مقدار جذب روی به ازای هر گرم جاذب برای پوسته بلال طبیعی و اصلاح شده به ترتیب از 6.2 و 7.8 میلی‌گرم در گرم به 1.5 و 1.6 رسیده است. آنالیز ANOVA با $p < 0.05$ معنادار بودن افزایش مقدار جاذب با درصد حذف را نشان می‌دهد. همچنین آنالیز داده‌ها با استفاده از رگرسیون چند جمله‌ای به طور معنی‌داری نشان داد که با افزایش 0.1 گرم مقدار جاذب، میزان حذف روی برای پوسته بلال طبیعی و اصلاح شده به ترتیب $14/14\%$ و $9/4\%$ افزایش می‌یابد.



نمودار ۳: اثر مقدار جاذب بر میزان حذف و جذب روی (pH=5، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، غلظت روی ۱۰ ppm)

تعیین ایزوترم جذب

بلال طبیعی و اصلاح شده از ایزوترم لانگمیر نوع ۲ پیروی می‌کند.

بر اساس بررسی ضرایب همبستگی ایزوترمها (جدول شماره ۲)، می‌توان نتیجه گرفت که جذب روی توسط پوست

جدول ۲: پارامترها و ضرایب همبستگی مدل های ایزوترم جذب روی بر روی پوسته بلال طبیعی و اصلاح شده

اصلاح شده	طبیعی	پارامتر ایزوترم	نوع ایزوترم
۰/۹۹	۰/۹۸۹	R^2	فردلیخ
۱/۳۷	۱/۳	n	
۲/۴	۱/۲۲	K_f	
۰/۹۸۴	۰/۹۲۲	R^2	لانگمویر نوع ۱
۰/۸۱-۰/۲۱	۰/۸۴-۰/۲۵	R_L	
۷۱/۴۲	۶۲/۵	q_m	
۰/۰۲۴	۰/۰۱۹	k_L	
۰/۹۹۹	۰/۹۹۹	R^2	لانگمویر نوع ۲
۰/۷۷-۰/۱۸	۰/۸۶-۰/۳	R_L	
۶۲/۵	۵۸/۲۸	q_m	
۰/۰۳	۰/۰۱۵	k_L	
۰/۹۵۳	۰/۸۹۱	R^2	لانگمویر نوع ۳
۰/۷۹-۰/۲	۰/۸۶-۰/۳	R_L	
۶۵/۵۱	۵۶/۲۳	q_m	
۰/۰۲۷	۰/۰۱۵	k_L	
۰/۹۵۳	۰/۸۹۱	R^2	لانگمویر نوع ۴
۰/۷۹-۰/۱۱	۰/۸۸-۰/۳۴	R_L	
۶۹/۳	۶۴/۸۴	q_m	
۰/۰۲۶	۰/۰۱۳	k_L	
۰/۹۴	۰/۹۱۷	R^2	تمکین
۱۱/۷۱	۹/۵۷	B1	
۲/۲۲	۳/۷۷	k_t	

ضریب همبستگی بالاتر، از سینتیک درجه دوم کاذب پیروی می کند.

بحث

با اصلاح شیمیایی مواد زاید کشاوری مثل کاه می توان ظرفیت جذب فلزات را افزایش داد که این اصلاح می تواند توسط مواد قلیایی (هیدروکسید سدیم)، اسیدهای آلی و معدنی (اسید

تعیین سینتیک واکنش

همان طوری که در جدول ۳ نشان داده شده است، بر اساس بررسی ضرایب همبستگی، می توان نتیجه گرفت که جذب روی توسط پوسته بلال طبیعی و اصلاح شده با توجه به

هیدروکلریدریک، اسید فسفریک، اسید تارتاریک، اسید سیتریک، اسید تیوگلیکولیک) و ترکیبات آلی (اتیلن دی آمید، فرم‌آلدئید) انجام شود.^{۲۱} در تحقیق حاضر مشاهده شد که راندمان حذف روی توسط پوسته بلال اصلاح شده نسبت به پوسته خام افزایش یافته است که احتمالاً به دلیل افزایش گروه کربوکسیل در پوسته بلال در نتیجه ساختار مولکولی اسید تارتاریک بوده که با مطالعه Ong همخوانی دارد.^{۲۲} Zhao و همکاران جذب مس به وسیله‌ی کاه سویای اصلاح شده با اسید سیتریک را مورد بررسی قرار دادند و ظرفیت جذب کاه سویای خام و اصلاح شده را به ترتیب mg/g $43/8$ و $48/81$ به دست آوردند. آنها هم به این نتیجه رسیدند که گروه گریوکسیلیک اضافه شده به کاه توسط اسید سیتریک باعث افزایش بار منفی جاذب شده و در نتیجه تمایل به جذب کاتیون های فلزی بیشتر می‌شود که با تحقیق حاضر مطابقت دارد.^{۲۳} همان‌طور که در نمودار ۲ مشخص شده است، میزان حذف نیکل کاملاً به pH وابسته است. نتایج حاصل از این مطالعه نشان می‌دهد که تغییرات pH محیط و افزایش آن از ۲ تا ۵ برای فلز روی توسط هر دو جاذب طبیعی و اصلاح شده باعث افزایش میزان جذب می‌گردد و بعد از آن جذب شروع به کاهش می‌کند. بررسی‌ها نشان می‌دهد در pH معادل pH_{zpc} بارهای الکتریکی موجود در سطح جاذب دارای تعادل بوده اما در pH بالاتر و پایین تر از pH_{zpc} بار الکتریکی سطحی غالب در سطح جاذب‌ها به ترتیب به صورت منفی یا مثبت است که این شرایط به همراه شرایط آنیونی یا کاتیونی آلاینده مورد نظر، راندمان حذف را تحت تاثیر قرار می‌دهد. بر اساس نتایج این مطالعه pH_{zpc} برای کاه طبیعی و اصلاح شده به ترتیب $4/9$ و $3/9$ به دست آمد. این

بدین معنی است که در pH بالاتر از $4/9$ بار سطحی غالب پوسته بلال طبیعی منفی و در پایین تر از $4/9$ بار سطحی غالب مثبت است. اما بار منفی سطح برای پوسته بلال اصلاح شده در pH بالاتر از $3/9$ رخ می‌دهد. به دلیل اینکه فلز روی ماهیت کاتیونی دارد در pH های پایین که سطح جاذب هم دارای بار مثبت است، به خوبی جذب نمی‌شود و راندمان جذب کم است اما در pH های بالاتر از pH_{zpc} به دلیل نیروی الکترواستاتیکی، فلز با بار مثبت، جذب سطح منفی جاذب می‌شود. به همین دلیل با افزایش مقدار معینی pH، راندمان بیشتر می‌شود. در pH های خیلی زیاد به دلیل اینکه محلول‌های فلزی رسوب می‌کند، راندمان حذف کم می‌شود. Naiya و همکاران در مطالعه‌ای که بر روی حذف روی توسط خاک اره انجام دادند pH بهینه بر ای حذف روی را ۵ به دست آوردند که با مطالعه حاضر مطابقت دارد.^{۲۴} با افزایش زمان تماس شانس برخورد یون‌های فلزی با جاذب بالا می‌رود و مقدار جذب بیشتر می‌شود. در دقایق ابتدایی فرایند، ظرفیت جذب به دلیل بالا بودن فضاهای خالی جذب، بالا بوده اما با افزایش زمان تماس، مکان‌های جذب در دسترس برای روی، کاهش یافته و به تدریج پر می‌شود و بنابراین سرعت جذب کاهش و به مرور زمان به مقدار ثابت می‌رسد.^{۲۵} با بررسی تاثیر غلظت اولیه روی در این مطالعه مشخص شد که میزان درصد حذف با افزایش غلظت روی کم می‌شود. این کاهش می‌تواند به خاطر فقدان سطح کافی برای غلظت های زیاد روی باشد. به عبارت دیگر می‌توان گفت در غلظت های خیلی زیاد به دلیل اینکه نسبت سطح فعال جذب به یون فلزی محلول کم است میزان درصد حذف پایین است.^{۲۶} بررسی اثر مقدار جاذب بر فرآیند جذب نشان

سرعت واکنش، ارزیابی سینتیک ضروری است. با مقایسه ضرایب همبستگی بین سینتیک‌ها در جدول ۳ می‌توان نتیجه گرفت که میزان تبعیت تعادل جذب از سینتیک درجه دو بیشتر است.

نوع سینتیک	پارامتر سینتیک	طبیعی	اصلاح شده
درجه اول	R^2	۰/۹۶۹	۰/۹۹۵
	K_1	۰/۰۲۹	۰/۰۲۹
	q_e	۱۷/۱۴	۱۷/۲۲
درجه دوم	R^2	۰/۹۹۹	۰/۹۹۹
	K_2	۰/۰۰۳۴	۰/۰۰۳۹
	q_e	۳۱	۳۷
نفوذ بین ذره ای	R^2	۰/۸۱۶	۰/۸۵۸
	k_i	۱۳/۱۸	۲۰/۰۲
الویج	R^2	۰/۹۶۸	۰/۹۷۷
	a	۱۴/۵۹	۷۰/۰۴
	b	۰/۲۰۳	۰/۲۲

جدول ۳: پارامترها و ضرایب همبستگی سینتیک‌های جذب روی بر روی پوسته بلال طبیعی و اصلاح شده

نتیجه گیری

با توجه به یافته‌های پژوهش می‌توان نتیجه‌گیری نمود که راندمان پوسته بلال اصلاح نشده برای جذب روی از آب در شرایط بهینه در حدود ۹۱٪ و برای پوسته بلال اصلاح شده در حدود ۹۸٪ بدست آمد که نشان دهنده این است که پوسته بلال مخصوصا شکل اصلاح شده آن، می‌تواند جذب مناسبی برای حذف روی از محلول‌های آبی باشد.

داد که با افزایش مقدار جاذب درصد حذف نیز زیاد می‌شود زیرا تعداد سایت‌های فعال جاذب بر روی جاذب که می‌تواند در اختیار روی قرار گیرد، افزایش می‌یابد اما مقدار روی جذب شده در واحد جرم جاذب (بر حسب میلی‌گرم در گرم) کاهش می‌یابد. این روند کاهشی به خاطر تعداد زیاد سایت‌های غیر اشباع جاذب است. در واقع با افزایش مقدار جاذب، تعداد زیادی از سایت‌های جذبی که می‌تواند در عمل جذب شرکت نماید به دلیل محدود بودن تعداد یون‌های روی به صورت آزاد باقی خواهد ماند^{۲۶}. ایزوترم جذب یکی از فاکتورهای مهم در طراحی سیستم‌های جذب است لذا همواره به عنوان یک فاکتور اساسی جهت تعیین ظرفیت یک جاذب و بهینه نمودن مصرف جاذب مد نظر است. با توجه به ضرایب همبستگی ارائه شده در جدول شماره ۲ می‌توان نتیجه گرفت که جذب روی توسط پوسته بلال طبیعی و اصلاح شده از مدل جذب لانگمویر نوع دو پیروی می‌کند. یکی از پارامترهای مهمی که در معادلات جذب برای پیش‌بینی مناسب بودن یا نبودن جذب کاربرد دارد، ضریب بدون بعد فاکتور جداسازی $(R_L = 1 / (1 + k_i c_0))$ می‌باشد که از معادله لانگمویر بدست می‌آید و نشان دهنده شرایط جذب آلاینده در سطح جاذب است. اگر R_L بزرگتر از ۱ باشد نشان‌دهنده نامناسب بودن جذب، اگر R_L برابر با یک باشد جذب خطی، اگر R_L برابر با صفر باشد جذب غیرقابل برگشت و اگر R_L بین صفر و یک باشد نشان‌دهنده جذب مناسب می‌باشد^{۲۷}. در تحقیق حاضر با توجه به اینکه مقدار فاکتور جداسازی (R_L) در هر دو جاذب بین ۰ تا ۱ به دست آمد نشان دهنده این است که جذب روی بر روی پوسته بلال مطلوب می‌باشد. به منظور دست یافتن به اطلاعاتی در مورد عوامل موثر بر

تشکر و قدردانی

از معاونت تحقیقات و فناوری و مرکز تحقیقات دانشگاه علوم پزشکی بابل به خاطر حمایت‌های مادی و معنوی از این تحقیق و همچنین از گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده پیراپزشکی دانشگاه علوم پزشکی بابل، کمال تشکر را داشته و قدردانی می‌گردد.

منابع

1. Dada AO, Ojediran J O, Olalekan AP. Sorption of Pb 2+ from Aqueous Solution onto Modified Rice Husk: Isotherms Studies. *Adv Phys Org Chem* 2013; 2013: 1-6.
2. Duffus JH. "Heavy metal" a meaningless term?. *Pure Appl Chem* 2002; 74: 793-807 .
3. Bhattacharya AK MS, Das SK. Adsorption of Zn (II) from aqueous solution by using different adsorbents. *Chem Eng J* 2006; 123(1): 43-51.
4. Cesur H BN. Zinc removal from aqueous solution using an industrial by-product phosphogypsum. *Chem Eng J* 2007; 131(1): 203-8 .
5. Salim R A-SM, Abu-Shqair I, Braik H. Removal Of Zinc From Aqueous Solutions By Dry Plant Leaves. *J Inst Chem* 2003; 81: 236-42.
6. Sud D MG, Kaur MP. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions A review. *Bioresour Technol* 2008; 99(14): 6017-27 .
7. Mousa WM SS, El-Bialy AB, Shier HA. Removal of some Heavy Metals from Aqueous Solution Using Rice Straw. *J Appl Polym Sci* 2013; 9(3): 1696-701 .
8. Sciban M KD, Prodanovic J. Potential Of Agro-Based Waste Materials As Adsorbents Of Heavy Metal Ions From Water. *Rep Sustain* 2013; 12: 325-9.
9. Pehlivan E AT, Parlayici S. Modified barley straw as a potential biosorbent for removal of copper ions from aqueous solution. *Food Chem* 2012; 135: 2229-34.
10. Johnson A JN, Joshi H, Prasad S. Agricultural and agro-processing wastes as low cost adsorbents for metal removal from wastewater: A review. *J Sci Ind Res* 2008; 67: 647-58.
11. Wang X XL, Tan K, Zheng W. Studies on adsorption of uranium (VI) from aqueous solution by wheat straw. *Environ Prog Sustain Energy* 2012; 31(4): 566-576.
12. Marshall WE CA, Wartelle LH, McAloon A. Optimization and estimated production cost of a citric acid-modified soybean hull ion exchanger. *Ind Crop Prod* 2001; 14(3): 191-9.
13. Wafwoyo W SC, Marshall WE. Utilization of peanut shells as adsorbents for selected metals. *J Chem Technol Biotechnol* 1999; 74(11): 1117-21.
14. Ramos R.L JLAB IAR. Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution on natural and oxidized corncob. *Puri Technol* 2005; 4: 41-9 .
15. Gao H LY, Zeng G, Xu W, Li T, Xia W. Characterization of Cr (VI) removal from aqueous solutions by a surplus agricultural waste--Rice straw. *J Hazard Mater* 2008; 150(2): 446-52 .
16. Hasan S RD, Talat M. Water hyacinth biomath for the biosorption of hexavalent chromium :optimization of process parameters. *Bioresour Technol* 2010; 5(2): 563-75 .
17. Mahmoud DK SM, Karim WAWA. Langmuir model application on solid-liquid adsorption using agricultural wastes: Environmental application review. *J Pur Uti Environ* 2012; 1(4): 200-29.
18. Tian Y WM, Lin X, Huang P, Huang Y. Synthesis of magnetic wheat straw for arsenic adsorption. *J Hazard Mater* 2012; 193: 10-6.
19. Dada AO OA, Olatunya AM, DADA O. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn 2+ Unto Phosphoric Acid Modified

- Rice Husk. *J Appl Chem* 2012; 3(1): 38-45 .
20. Farooq U KM, Athar M, Kozinski JA. Effect of modification of environmentally friendly biosorbent wheat (*Triticum aestivum*) on the biosorptive removal of cadmium (II) ions from aqueous solution. *Chem Eng J* 2011; 171(2): 400-10.
 21. Han R ZL, Song C, Zhang M, Zhu H, LJ. Z. Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode. *Carbohydr Polym* 2010; 79(4): 1140-9.
 22. Ong S-T KP-S, Chong A-W, Lee S-L, Hung Y-T. Tartaric Acid Modified Rice Hull as a Sorbent for Methylene Blue Removal. *Am J Environ Sci* 2010; 6(2): 244-8.
 23. Zhu B FT, Zhang D. Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw. *J Hazard Mater* 2008; 153: 300-8.
 24. Naiya TK CP, Bhattacharya AK, Das SK. Saw dust and neem bark as low-cost natural biosorbent for adsorptive removal of Zn(II) and Cd(II) ions from aqueous solutions. *Chem Eng J* 2009; 148: 68-79.
 25. Mishra PC PR. Removal of lead and zinc ions from water by low cost adsorbents. *J Hazard Mater* 2009; 168: 319-25.
 26. Bhattacharya AK MS, Das SK. Adsorption of Zn(II) from aqueous solution by using different adsorbents. *Chem Eng J* 2006; 123: 43-51.
 27. Bayramoglu G AY. Removal of heavy mercury(II), cadmium(II) and zinc(II) metal ions by live and heat inactivated *Lentinus edodes* pellets. *Chem Eng J* 2008; 143: 133-40.

Kinetic and Isotherm Study for Removal of Zn (II) From Aqueous Solutions by Natural and tartaric acid Modified Maize Hull

Seyed Mehdi Ghasemi¹, Hosein Ali Asgharnia², Mahmood Alimohammadi³, Abbas Ahmadnejad⁴, Davoud Balarak⁵, Kamaladdin Karimyan^{3,6*}

1. Environmental Health Engineering Department, Health Faculty, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran
2. Department of Environmental Health Engineering, Babol Univesity of Medical Sciences, Babol, Iran
3. Department of Environmental Health Engineering, Health Faculty, Tehran univesity of Medical Sciences, Tehran, Iran
4. Vice-Chancellary for Health, Golestan Univesity of Medical Sciences, Gorgan, Iran
5. Department of Environmental Health Engineering, Zahedan Univesity of Medical Sciences, Zahedan, Iran
6. Environmental Health Research Center, Kurdistan University of Medical Sciences, Sanandaj, Iran

*E-mail: kamal.karimyan@gmail.com

Received: 20 May 2016 ; Accepted: 28 Aug 2016

ABSTRACT

Background and Objective: Zinc is one of trace elements essential for human but too much zinc can cause eminent health problems especially in drinking water that must be removed. The purpose of this study was to determine the removal zinc from water by natural and modified maize hull.

Material and Methods: This study was non-continuous experiment which was implemented in lab scale conditions by changing effective factors such as pH(2 to 7), contact time(5 to 180 minutes), adsorbent concentration(10 to 150 ppm) and adsorbent dosage(1 to 6 g/l) in 100 ml deionized water. The concentration of zinc was measured by atomic adsorbtion in accordance with standard method and removal percentage of Zn deteminated.

Results: Removal rate of zinc increased with increasing the contact time, dose of adsorbent, pH and decreasing by initial concentration of zinc. Efficiency of natural and modified maize hull in the optimum state was 91% and 98% respectively. The kinetic and isotherm was pseudo second order and Langmuir (II) respectively. ANOVA analysis showed that all of the variables in the process have been statistically significant effect ($p < 0.05$).

Conclution: According to the results obtained maize hull appears to be suitable, low cost and efficient adsorbent for removing Zn (II) from aqueous solutions.

Keywords: Maize hull, Zinc, Adsorbtion kinetic, Adsorption isotherm