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

سید مهدی قاسمی[۱]، حسینعلی اصغرنیا[۲]، محمود علیمحمدی[۳]، عباس احمد نژاد[٤]، داود بلارک[٥]، کمال‌الدین کریمیان[۳،٦*]

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
٤. گروه مهندسی بهداشت محیط، معاونت بهداشتی دانشگاه علوم پزشکی گلستان، گرگان، ایران
٥. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران
٦. 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 خصوصا 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 (۲ تا ۷)، زمان تماس(۵ تا ۱۸۰ دقیقه)، غلظت اولیه روی(۱۰ تا ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر) و مقدار جاذب(۱ تا ٦ گرم در لیتر) در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر صورت گرفت. غلظت روی با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری وظرفیت 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($p<۰/۰۵$).

نتیجه‌گیری: براساس نتایج می‌توان اظهار نمود که پوسته بلال مخصوصا 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، سینیتیک 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

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2025-10-21]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.4.1.58]

مقدمه

آلودگی منابع آب به خاطر دفع فلزات سنگین در دهه‌های اخیر به طور گسترده ای باعث افزایش نگرانی شده است[1]. فلزات سنگین به عناصری اطلاق می‌شود که دارای وزن اتمی یزرگتر از ۲۳ یا ٤۰، وزن مخصوص ۳/۵ تا $7\ \frac{g}{cm^3}$ و عدد اتمی بالای ۲۰ یا ۲۱ تا ۹۲ باشند[2]. روی به عنوان یک فاز سنگین در مقادی جزئی یک عنصر ضروری برای موجودات در نظر گرفته می شود 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 انسان ها 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 [3-6]. روش‌های مختلفی برای حذف فلزات سنگین از محلول های آبی وجود دارد که عبارتند از: رسوب شیمیایی، اکسیداسیون یا احیاء شیمیایی، تعویض‌یونی، صاف‌کردن(فیلتراسیون)، تصفیه الکتروشیمیایی، اسمز معکوس و تکنولوژی غشایی. به دلیل گران بودن هزینه و به وجود آمدن لجن شیمیایی، استفاده از جاذب های ارزان قیمت به عنوان یکی از روش‌های حذف فلزات به خصوص در کشورهای در حال توسعه محسوب می‌شود[7]. 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[8,9]. زائدات کشاورزی به خاطر ویژگی فیبرها، متخلخل‌بودن و دارای وزن مولکولی کم، می توانند به عنوان جاذب‌های کم هزینه برای حذف فلزات سنگین محسوب شوند. ساختار کربوکسیلیک و هیدروکسیل روی سطح زایدات کشاورزی میل ترکیبی زیادی به یون‌های فلزات سنگین دارند. همچنین اصلاح فیزیکی - شیمیایی این زایدات به دلیل اینکه باعث افزایش سطح و تخلخل می‌شود می‌تواند ظرفیت جذب این زایدات را زیاد کند[10]. 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 ۳۲/٦، ٤۸/۱، ٥٥/٤، ٥٥/۸، ٦۱، ۸٤/٤ به دست آوردند[11]. 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 ۱/۸٦ mmol/g به دست آمد[12]. 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[13]. 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[14]. 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

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2025-10-21]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.4.1.58]

اسید تارتاریک در حذف روی ار 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 ازموادی 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 الک۳۰–۱۸ 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 حرات ۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۲٤ 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 میلی‌لیتر 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 میلی‌لیتر 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 میلی‌لیتر محلول نیترات پتاسیم ۰/۱ مولار را به ۵ ارلن ۱۰۰ میلی لیتری انتقال داده و pH ارلن‌ها را به ترتیب به ۲، ٤، ٦، ۸ و ۱۰ رسانده و سپس ۰/۲ گرم جاذب را به هر کدام از ارلن ها اضافه میکنیم. ارلن ها را به مدت ٤۸ ساعت بر روی شیکر با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه قرار داده و بعد از سپری شدن زمان فوق، pH نهایی محتویات ارلن‌ها 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[۱٦].

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 میلی‌گرم در لیتر، اثر pH در گستره ۲ تا ۷، زمان تماس ۵، ۱۵، ۳۰، ٤۵، ٦۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه و دوز جاذب در گستره ۰/۱ تا ۰/٦ گرم در ۱۰۰ سی‌سی 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 میلی‌گرم 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 ۰/٤۵ میکرون استفاده گردید. بعد از صافی، PH محلول توسط اسید نیتریک به حدود ۲ رسانده و توسط دستگاه جذب اتمی (مدل PerkinElmer AAS

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2025-10-21]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.4.1.58]

100) اندازه‌گیری 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 نمونه‌های مورد نظر با توجه به بهینه بودن پارامترها و تکرار آزمایشات برای هر جاذب ۵۲ نمونه می‌باشد. بعد از اتمام آزمایشات برای کلیه داده‌های بدست آمده از آنالیز ANOVA با $p < ۰/۰۵$ برای تجزیه و تحلیل داده‌ها استفاده شد.

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

$$R = (Co - Ce) \times 100 / Co$$ رابطه (۱)

$$q_e = (Co - Ce) \times V / M$$ رابطه (۲)

تعیین ایزوترم و سینیتیک واکنش

ایزوترم‌های جذب، معادلاتی برای تشریح حالت تعادل بخش جذب شونده بین فاز جامد و سیال است. در این تحقیق از مدل های ایزوترمی لانگمویر (٤ نوع)، فرندلیخ و تمکین استفاده شده است. ایزوترم لانگمویر 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 می‌شود. در مدل فرندلیخ فرض می‌شود 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، به طور خطی پایین می آید. برای انجام آزمایشات ایزوترمی مقدار ۱۰۰ میلی‌لیتر از غلظت‌های مختلف روی (۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر) را در ارلن ریخته و در pH بهینه تنظیم و مقدار ۰/۲ گرم جاذب به هر یک از ارلن‌ها 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 ایزوترم‌ها در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱: معادلات مربوط به ایزوترم‌های جذب

لانگمیر نوع ۱	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e$
لانگمیر نوع ۲	$= \frac{1}{q_m} + \frac{1}{k_L q_m} \frac{1}{C_e} \frac{1}{q_e}$
لانگمیر نوع ۳	$-(\frac{1}{k_L}) \frac{q_e}{C_e}$ $q_e = q_m$
لانگمیر نوع ٤	$\frac{q_e}{C_e} = k_L q_m - k_L q_e$
فرندلیچ	$\text{Log} q_e = 1/n \log Ce + \log K_F$
تمکین	$qe = B_1 \ln (k_t) + B_1 \ln (Ce)$

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 فرندلیخ، K_t نشان‌دهنده حداکثر انرژی جذب و $B_1 = RT/b_1$ و b_1 نشان‌دهنده دمای جذب می باشد[۱۷-۲۰]. مطالعات سینتیک جذب، میزان جذب در زمان های مختلف را مورد بررسی قرار می دهد. برای انجام آزمایشات سینتیکی،

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2025-10-21]

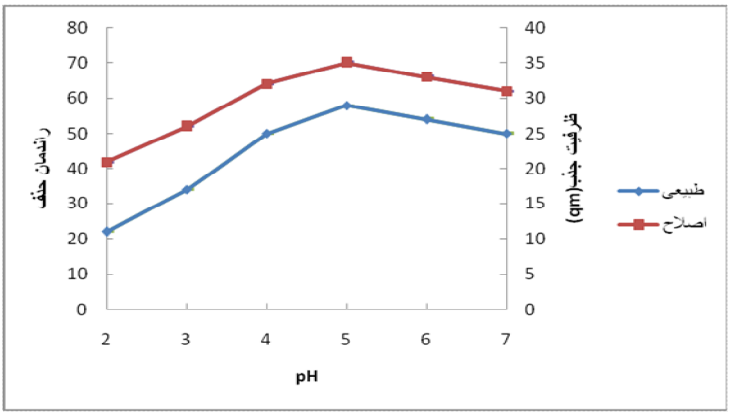
[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.4.1.58]

تعداد ۸ ارلن را انتخاب و در هر یک از آنها ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول فلز روی با غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر اضافه شد. سپس ارلن‌ها در pH بهینه تنظیم و مقدار ۰/۱ گرم جاذب به آنها اضافه گردید. بعد از طی زمان ۵، ۱۵،۳۰، ۴۵،۶۰،۹۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه محلول‌ها از روی شیکر برداشته و بعد از صاف سازی توسط دستگاه جذب اتمی خوانده شد در این تحقیق از مدل های سینیتیکی درجه اول کاذب، درجه دوم کاذب و نفوذ بین ذره ای استفاده شده است.

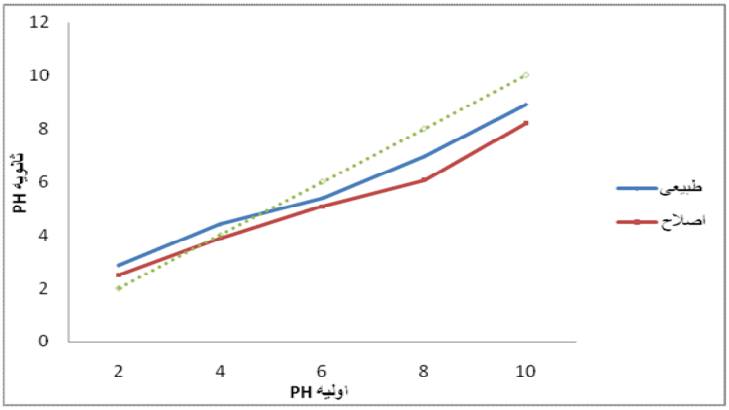
یافته ها

اثر pH

با افزایش pH از ۲ تا ۵ همان‌طوری‌که در نمودار ۱ مشخص است، راندمان جذب برای پوسته بلال طبیعی و اصلاح از ۲ تا ۵ زیاد و از ۵ تا ۷ راندمان و جذب کم می‌شود. 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 میلی‌گرم در گرم جاذب بوده است. آنالیز داده‌ها به طور معنی‌داری ($P<۰/۰۵$) 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 ٪ می‌باشد.



نمودار ۱: اثر pH بر میزان حذف و جذب روی (زمان۱۲۰دقیقه، مقدار جاذب ۱ گرم در لیتر، غلظت روی ۵۰ ppm)



نمودار۲: تعیین pH در نقطه بار صفر برای جاذب مورد بررسی در دو حالت طبیعی و اصلاح شده

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2025-10-21]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.4.1.58]

اثر زمان تماس

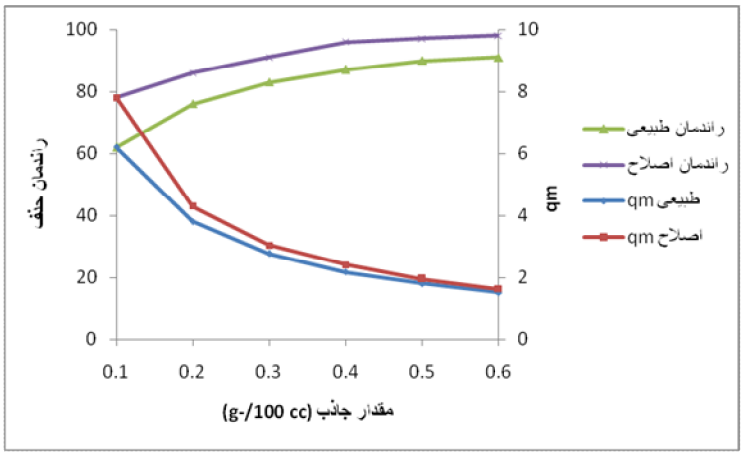
آزمایشات نشان داد با افزایش زمان تماس تا ۱۲۰ دقیقه میزان حذف روی افزایش یافت و بعد از ۱۲۰ دقیقه میزان حذف ثابت گردید. بنابراین زمان ۱۲۰ دقیقه به عنوان زمان تماس بهینه انتخاب شد. آنالیز داده‌ها به طور معنی‌داری($P<۰/۰۵$) نشان داد که با افزایش یک واحد زمان تماس میزان حذف برای کاه طبیعی و اصلاح شده به ترتیب ۰/۵٪ و ۰/۴۷٪ 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($P<۰/۰۵$) نشان داد که با افزایش یک واحد غلظت روی میزان حذف برای کاه طبیعی و اصلاح شده به ترتیب ۰/۲۳ ٪ و ۰/۱۶٪ کاهش می‌یابد.

اثر مقدار جاذب

اثر مقدار پوسته بلال خام و اصلاح شده در دامنه ۰/۱ تا ۰/۶ گرم در ۱۰۰ سی‌سی در نمودار۳ آمده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، درصد حذف پوسته بلال طبیعی و اصلاح شده به ترتیب از ۶۲ و ۷۸ درصد به ۹۱ و ۹۸ درصد رسید، اما مقدار جذب روی به ازای هر گرم جاذب برای پوسته بلال طبیعی و اصلاح شده به ترتیب از ۶/۲ و ۷/۸ میلی‌گرم در گرم به ۱/۵ و ۱/۶ رسیده است. آنالیز ANOVA با $p<۰/۰۵$ معنادار بودن افزایش مقدار جاذب با درصد حذف را نشان می‌دهد. همچنین آنالیز داده ها با استفاده از رگرسیون چند جمله‌ای به طور معنی‌داری نشان داد که با افزایش ۰/۱ گرم مقدار جاذب، میزان حذف روی برای پوسته بلال طبیعی و اصلاح شده به ترتیب ۱۴/۱۴ ٪ و ۹/۴ ٪ افزایش می‌یابد.



نمودار ۳: اثر مقدار جاذب بر میزان حذف و جذب روی (pH=۵، زمان تماس۱۲۰ دقیقه، غلظت روی ۱۰ ppm)

تعیین ایزوترم جذب

بر اساس بررسی ضرایب همبستگی ایزوترم‌ها (جدول شماره۲)، می‌توان نتیجه گرفت که جذب روی توسط پوست بلال طبیعی و اصلاح شده از ایزوترم لانگمویر نوع ۲ پیروی می‌کند.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2025-10-21]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.4.1.58]

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

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

تعیین سینتیک واکنش

همان‌طوری که در جدول۳ نشان داده شده است، بر اساس بررسی ضرایب همبستگی، می‌توان نتیجه گرفت که جذب روی توسط پوسته بلال طبیعی و اصلاح شده با توجه به ضریب همبستگی بالاتر، از سینتیک درجه دوم کاذب پیروی می‌کند.

بحث

با اصلاح شیمیایی مواد زاید کشاورزی مثل کاه می‌توان ظرفیت جذب فلزات را افزایش داد که این اصلاح می‌تواند توسط مواد قلیایی(هیدروکسید سدیم)، اسیدهای آلی و معدنی (اسید

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2025-10-21]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.4.1.58]

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 احتمالا به دلیل افزایش گروه کربوکسیل در پوسته بلال در نتیجه ساختار مولکولی اسید تارتاریک بوده که با مطالعه Ong همخوانی دارد[۲۲]. Zho 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 ۴۳/۸ و mg/g ۴۸/۸۱ به دست آوردند. آنها هم به این نتیجه رسیدند که گروه گربوکسیلیک 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 نمودار۲ مشخص شده است، میزان حذف نیکل کاملا 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 با 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 ۴/۹ و ۳/۹ به دست آمد. این بدین معنی است که در pH بالاتر از ۴/۹ بار سطحی غالب پوسته بلال طبیعی منفی و در پایین تر از ۴/۹ بار سطحی غالب مثبت است. اما بار منفی سطح برای پوسته بلال اصلاح شده در pH بالاتر از ۳/۹ 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 آورند 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 می رسد[۲۵]. با بررسی تاثیر غلظت اولیه روی در این مطالعه مشخص شد که میزان درصد حذف با افزایش غلظت روی کم می شود. 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

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2025-10-21]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.4.1.58]

داد که با افزایش مقدار جاذب درصد حذف نیز زیاد می‌شود زیرا تعداد سایت‌های فعال جذب 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 جذب 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 فاکتور های مهم در طراحی سیستم های 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 شماره۲ 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($R_L=1/(1+k_lc_0)$) 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 سرعت واکنش، ارزیابی سینیتیک ضروری است. با مقایسه ضرایب همبستگی بین سینیتیک‌ها در جدول۳ می‌توان نتیجه گرفت که میزان تبعیت تعادل جذب از سینیتیک درجه دو بیشتر است.

نوع سینیتیک	پارامتر سینیتیک	طبیعی	اصلاح شده
درجه اول کاذب	R^2	۰/۹۶۹	۰/۹۹۵
	K_1	۰/۰۲۹	۰/۰۲۹
	q_e	۱۷/۱٤	۱۷/۲۲
درجه دوم کاذب	R^2	۰/۹۹۹	۰/۹۹۹
	K_2	۰/۰۰۳٤	۰/۰۰۳۹
	q_e	۳۱	۳۷
نفوذ بین ذره ای	R^2	۰/۸۱٦	۰/۸۵۸
	k_i	۱۳/۱۸	۲۰/۰۲
الویچ	R^2	۰/۹٦۸	۰/۹۷۷
	a	۱٤/۵۹	۷۰/۰٤
	b	۰/۲۰۳	۰/۲۲

جدول۳: پارامتر ها و ضرایب همبستگی سینیتیک های 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 جاذب مناسبی برای حذف روی از محلول‌های آبی باشد.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2025-10-21]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.4.1.58]

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 unto 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

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2025-10-21]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.4.1.58]

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.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2025-10-21]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.4.1.58]

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

Seyed Mehdi Ghasemi[1], Hosein Ali Asgharnia[2], Mahmood Alimohammadi[3], Abbas Ahmadnejad[4], Davoud Balarak[5], 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 stady 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

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2025-10-21]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.4.1.58]