

A study of the performance of modified Zeolite in removing Humic Acid from aqueous solutions

M. Vosoughi¹, A.H. Mahvi^{2*}, M.J. Mohammadi³, M. Alimohammadi⁴, M. Shirmardi¹, H. Golestanifar⁵, A. Naeimabadi⁶

1, 3- Ph.D student & Lecturer, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran. 2, 4- Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran. 5- Master of Environmental Health Engineering, Iranian Oil Drilling National Company, Iran. 6- Lecturer, Department of Environmental Health, School of Public Health, North Khorasan University of Medical Sciences, Bojnord, Iran.

*(Corresponding author Email: mvn_20@yahoo.com)

Received: 6-10-2014

Accepted: 20-5-2015

بررسی عملکرد زئولیت اصلاح شده در حذف اسید هیومیک از محلول‌های آبی

مهدی وثوقی^۱، امیرحسین محوی^{۲*}، محمدجواد محمدی^۳، محمود علی محمدی^۴، محمد شیرمردی^۱، حافظ گلستانی فر^۵، ابوالفضل نعیم‌آبادی^۶

۱ و ۳ - به ترتیب دانشجوی دکترا و مربی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپوراهواز. ۲ و ۴ - به ترتیب استادیار و دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران. ۵ - کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، شرکت ملی حفاری نفت ایران. ۶ - مربی گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت بجنورد، دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی.

*(نویسنده مسئول، E-Mail: mvn_20@yahoo.com)

تاریخ دریافت: ۱۴/۱۰/۹۳

تاریخ پذیرش: ۲۰/۵/۹۴

Abstract

Existence of acid humic in water resources is undesirable and causes carcinogenic component in disinfection process due to reaction with chlorine. Due to their cost-effectiveness and higher physical resistance than activated carbon, natural zeolites are used for removing various pollutants. In the present study, Iranian natural zeolite modified with cetylpyridinium bromide (CPB) was investigated for removing humic acid (HA) in an aqueous solution. In addition, common isotherms and kinetics in water and wastewater are studied. The effects of parameters such as initial humic acid viscosity, adsorbed dose, pH, and contact time with modified zeolite on humic acid adsorption were investigated. Findings indicated that increased contact time and adsorbed dose increases the efficiency of humic acid removal and increased pH decreases the removal efficiency of modified zeolite. The initial pH of the HA solution strongly affected the efficiency of SMZ for HA removal in an aqueous solution. The optimum initial pH values were in acidic levels for adsorption of the HA on SMZ. Furthermore, Langmuir isotherm and second-order kinetics were found to be the best models for explaining humic acid adsorption reactions on modified zeolite adsorbent. This study showed that Iranian natural zeolite modified with cetylpyridinium bromide (CPB) as a cationic surfactant is a promising adsorbent for removal of humic acid.

Keywords: Humic acid, modified zeolite, cetylpyridinium bromide, adsorption kinetic, adsorption isotherm.

چکیده

وجود اسید هیومیک در منابع آب نامطلوب بوده و باعث ایجاد ترکیبات سرطان‌زا در مرحله گندزدایی در پی واکنش با کلر می‌شود. زئولیت‌های طبیعی به دلیل ارزان‌تر بودن نسبت به کربن فعال و مقاومت فیزیکی بالاتر در حذف انواع مختلف آلاینده‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. در مطالعه حاضر کارایی زئولیت ایرانی اصلاح شده با سورفکتانت سیتیل پیریدینیوم بروماید برای حذف اسید هیومیک از محلول‌های آبی بررسی شده است. همچنین ایزوترم و سینتیک‌های متداول در زمینه آب و فاضلاب مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر پارامترهایی چون غلظت اولیه اسید هیومیک، دوز جاذب، pH، زمان تماس بر جذب اسید هیومیک با زئولیت اصلاح شده مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان داد که با افزایش زمان تماس و دوز جاذب، راندمان حذف اسید هیومیک افزایش یافته، با افزایش pH کارایی زئولیت اصلاح شده برای حذف کاهش می‌یابد. pH اولیه محلول اسید هیومیک نیز به شدت کارایی زئولیت اصلاح شده در حذف آن را تحت تأثیر قرار داد. PH بهینه برای جذب اسید هیومیک توسط زئولیت اصلاح شده، pH اسیدی به دست آمد. همچنین، ایزوترم لانگمویر و سینتیک درجه دوم بهترین مدل‌ها برای تشریح واکنش‌های جذب اسید هیومیک روی جاذب زئولیت اصلاح شده بدست آمد. این مطالعه نشان داد که زئولیت ایرانی اصلاح شده با سیتیل پیریدینیوم بروماید به عنوان یک سورفکتانت کاتیونی یک جاذب مناسب برای حذف اسید هیومیک می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: اسید هیومیک، زئولیت اصلاح شده، سیتیل پیریدینیوم بروماید، سینتیک جذب، ایزوترم جذب.

مشکلات لازم است.

روش‌های مختلفی برای حذف اسید هیومیک از محلول‌های آبی وجود دارد، از جمله روش‌های غشایی، انعقاد شیمیایی، اکسیداسیون پیشرفته و جذب (Prapalimrungsi و Imyim، ۲۰۱۰؛ Chiang و همکاران، ۲۰۰۹؛ Christl و Kretzschmar، ۲۰۰۷؛ Landrum و همکاران، ۱۹۸۴). در بین این روش‌ها جذب متداول‌ترین روش می‌باشد. جاذب‌های مختلفی شامل کربن فعال، رزین، زغال، کیتوزان و بنتونیت‌های اصلاح شده با سورفکتانت برای حذف اسید هیومیک مورد آزمایش قرار گرفته است (Anirudhan و Ramachandran، ۲۰۰۷؛ Wu و همکاران، ۲۰۰۲؛ Wu و Chen، ۲۰۰۴؛ Wang و Zhu، ۲۰۰۷؛ Wan و همکاران، ۲۰۰۸). جاذب‌های مورد مطالعه فعلی که بیشتر به سمت نانو ذرات گرایش پیدا کرده‌اند اکثراً دارای هزینه‌های تولید زیاد می‌باشند و حتی بر روی اثرات بهداشتی خود این نانو مواد بحث‌های زیادی وجود دارد. از این رو تحقیقات زیادی برای کاربرد و استفاده از جاذب‌هایی که به سادگی قابل استفاده و کم هزینه باشند صورت گرفته است. در سال‌های اخیر زئولیت‌های طبیعی برای حذف آلاینده‌های مختلف در آب و فاضلاب مورد استفاده قرار گرفته است. زئولیت‌های طبیعی آلومینا سیلیکات آب‌دار با ساختار تتراهدرون SiO_2 و AlO_2 شامل مولکول‌های آب، فلزات قلیایی و قلیایی خاکی می‌باشد (Wang و همکاران، ۲۰۰۶؛ Lin و همکاران، ۲۰۱۱). بنابراین اگر با سورفکتانت‌های کاتیونی اصلاح شوند می‌توانند در جذب مواد آنیونی موثر باشند (Li و همکاران، ۲۰۱۱؛ Anirudhan و Ramachandran، ۲۰۰۷). سورفکتانت‌های کاتیونی به راحتی می‌توانند با کاتیون‌های قابل تعویض سطح زئولیت تعویض شوند و با توجه به شرایط سورفکتانت تک لایه یا دو لایه در سطح تشکیل دهند و توانایی جذب را بهبود ببخشند (Wang و همکاران، ۲۰۰۶؛ Zhan و همکاران، ۲۰۱۱). زئولیت‌های مختلف از نقاط مختلف خواص مخصوص متفاوتی را دارند و این خواص می‌تواند بر خواص جذب آنها تأثیر بگذارد. در این مطالعه کارایی زئولیت ایرانی اصلاح شده تهیه شده از معادن سمنان که ماده‌ای ارزان قیمت و در دسترس می‌باشد، برای حذف اسید هیومیک از آب مورد بررسی قرار گرفت. از نتایج این مطالعه می‌توان در تصفیه‌خانه‌های آب و فاضلاب استفاده کرد.

از XRF (PW 2404 Philips Holland) برای آنالیز ترکیب شیمیایی و از XRD (hilips-XPert) برای فاز کریستالینیتی زئولیت استفاده شد. نمک اسید هیومیک از شرکت سیگما آلد ریچ تهیه شد. سیتیل پیرینیدیوم بروماید از شرکت مرک آلمان خریداری شد.

وجود مواد آلی طبیعی در منابع آبی مشکلات زیادی به ویژه در فرایندهای تصفیه متداول آب ایجاد کرده است. ترکیبات آلی موجود در آب‌های طبیعی از تجزیه مواد گیاهی و حیوانی منشاء می‌گیرند و در آب‌های تصفیه شده باعث رشد مجدد میکرو ارگانیسم‌های بیماری‌زا در شبکه توزیع آب می‌شود. از طرفی این ترکیبات باعث گرفتگی ممبران‌ها، رزین‌های آنیونی و جلوگیری از اکسیداسیون آهن و منگنز می‌شوند. از متداول‌ترین مواد آلی طبیعی در آب‌های سطحی اسیدهای هیومیک و فولویک می‌باشند. مواد هیومیک بخش اصلی مواد آلی خاک (بیش از ۸۰ درصد)، و بیشترین قسمت مواد آلی طبیعی در محیط‌های آبی (بیش از ۶۰ درصد کربن آلی محلول) را شامل می‌شوند. اسید هیومیک یک مولکول آنیونی می‌باشد که دارای گروه‌های عاملی سطحی شامل گروه‌های فنولیک و کربوکسیلیک می‌باشد (Brigante و همکاران، ۲۰۰۸؛ Brigante و همکاران، ۲۰۰۹؛ Zazouli و همکاران، ۲۰۰۸).

اسید هیومیک ممکن است مشکلات جدی را در طی تولید و توزیع آب آشامیدنی ایجاد کند. وجود اسید هیومیک در منابع آب، نامطلوب بوده و برای صنعت تولید آب آشامیدنی مدت‌ها مشکل آفرین بوده است. این ترکیبات علاوه بر تولید بو، رنگ و مزه با فلزات سنگین که اکثراً سرطان‌زا هستند ترکیب شده و باعث انتقال این ترکیبات خطرناک به منابع آبی می‌شوند. از طرفی این ترکیبات با سم حشره‌کش‌ها تشکیل کمپلکس می‌دهند (Kawamura، ۲۰۰۰).

کلرزنی متداول‌ترین روش گندزدائی در تصفیه‌خانه‌های آب در تمام کشورها می‌باشد. مطالعات انجام گرفته بر روی آب‌هایی که بوسیله ترکیبات کلر گندوزدایی می‌شوند، مشخص ساخته که در اثر واکنش کلر با ترکیبات آلی طبیعی موجود در آب، گروهی از ترکیبات آلی کلره به وجود می‌آیند که تحت عنوان محصولات جانبی ناشی از گندوزدایی معروف گردیده‌اند (Kenneth، ۱۹۷۸؛ ke-xin و همکاران، ۲۰۰۷). عمده‌ترین ترکیبات جانبی گندوزدایی با کلر، تری‌هالومتان‌ها و هالواستیک اسیدها می‌باشند که سمی و سرطان‌زا بوده و دارای اثرات حاد بهداشتی روی انسان‌ها می‌باشند. بنابراین تعیین مقدار و حذف مواد هیومیک از آب آشامیدنی برای غلبه بر

مواد و روش‌ها

زئولیت طبیعی از معادن استان سمنان تهیه شد. مورفولوژی سطح زئولیت با استفاده از SEM (XL30 Philips Holland) آنالیز شد.

۱- آماده‌سازی جاذب

ژئولیت تهیه شده بعد از خرد شدن و الک کردن جهت حذف ناخالصی‌های معدنی برای چندین بار شستشو داده شد و بعد از آن برای حل شدن کامل نمک‌های آن به مدت ۲۴ ساعت در آب مقطر قرار داده شد. سپس ژئولیت به منظور خشک شدن در کوره با دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد (Dixon و Koh، ۲۰۰۱؛ Ghadiri و همکاران، ۲۰۱۰).

فرم کاتیونی ژئولیت

قبل از اصلاح سطح ژئولیت با سورفکتانت به منظور همگن‌سازی سایت‌های سطح ژئولیت با سدیم، ۱۰ گرم از ژئولیت به هر کدام از بشرها حاوی ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول کلراید سدیم با غلظت ۲ مول اضافه شد. سپس بشرها به مدت ۲۴ ساعت در انکوباتور شیکر هم زده شد (Dixon و Koh، ۲۰۰۱؛ Ghadiri و همکاران، ۲۰۱۰). بعد از این مرحله به علت اینکه ممکن بود یون کلراید در اصلاح ژئولیت مشکل ایجاد کند نمونه‌ها به منظور حذف همه یون‌های کلراید چندین بار با آب مقطر شسته شدند. کلراید باقیمانده توسط روش آرژانتومتري در نمونه‌های شسته شده تشخیص داده شد (Lin و همکاران، ۲۰۱۱؛ Ghiaci و همکاران، ۲۰۰۴). در نهایت نمونه‌ها در اون در دمای ۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند (Lin و همکاران، ۲۰۱۱).

۲- اصلاح ژئولیت با سورفکتانت

اصلاح ژئولیت با سورفکتانت می‌تواند توانایی جذب را بهبود بخشد. وقتی غلظت سورفکتانت کمتر از غلظت بحرانی مایسل باشد سورفکتانت تک لایه تشکیل خواهد شد. اگر غلظت سورفکتانت از این غلظت بحرانی تجاوز کند مولکول‌های سورفکتانت در محلول حالت دو لایه را در روی سطح ژئولیت تشکیل خواهند داد (Bowman و Haggerty، ۱۹۹۴). غلظت بحرانی مایسل برای سیتسل پریدینوم بروماید ۱/۸ میلی‌مول بر لیتر می‌باشد. سه غلظت اولیه از سورفکتانت (۰/۵، ۱/۸ و ۲۰ میلی‌مول بر لیتر) به ترتیب کمتر، مساوی و بیشتر از غلظت مایسل بحرانی برای تعیین اثر غلظت سورفکتانت در جذب اسید هیومیک بر روی ژئولیت اصلاح شده مورد استفاده قرار گرفت. برای تهیه ژئولیت اصلاح شده، ۱۰ گرم از ژئولیت فرم کاتیونی در داخل بشر ۲۰۰ میلی‌لیتری حاوی ۱۰۰ میلی‌لیتر از غلظت‌های مختلف اشاره شده از سورفکتانت ریخته شد. سپس در دمای ۲۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت در داخل انکوباتور شیکر هم زده شد. مواد آماده شده با آب مقطر مکرراً شسته شد تا جایی که هیچ یون برومایدی توسط تیتراژنتومتري تشخیص داده نشود. سپس دوباره در همان شرایط قبلی خشک گردید (Ghadiri و همکاران، ۲۰۱۰؛ Torabian و همکاران، ۲۰۱۰).

ژئولیت اصلاح شده با ۱/۸، ۰/۵ و ۲۰ میلی‌مول بر لیتر به ترتیب ژئولیت اصلاح شده شماره ۱، ۲ و ۳ نام گرفتند. برای مقایسه کارایی آنها در حذف اسید هیومیک ۱۰۰ میلی‌لیتر از اسید هیومیک با غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر در داخل بشرهای ۲۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد و سپس دوز ثابتی از سورفکتانت‌های مختلف اشاره شده به هر بشر اضافه شد. محلول برای مدت زمان تعادل در دما و pH ثابت به هم زده شد. درصد حذف اسید هیومیک توسط معادله (۱) محاسبه و نتایج در شکل (۱) آورده شده است.

۳- آزمایشات جذب

در ابتدا جاذب با توانایی جذب بالاتر اسید هیومیک در بین ژئولیت‌های شماره ۱، ۲ و ۳ انتخاب شد و برای آزمایشات بعدی از آنها استفاده شد. تمام آزمایشات در مقیاس آزمایشگاهی و در سیستم ناپیوسته انجام شد. محلول استوک اسید هیومیک در آزمایشگاه آماده و غلظت‌های مورد نیاز از این استوک تهیه شد. اثر چند پارامتر از جمله زمان تماس، غلظت اولیه اسید هیومیک، pH و دوز جاذب مورد آزمایش قرار گرفت. غلظت‌های مختلف اسید هیومیک (۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۵۰ میلی‌گرم در لیتر) با دوز ثابت جاذب با توانایی بالاتر (ژئولیت اصلاح شده شماره ۳) مورد استفاده برای ارزیابی زمان تعادل و تأثیر غلظت اسید هیومیک قرار گرفت. در زمان تماس‌های مختلف بعد از سانتی‌فیوژ کردن محلول اسید هیومیک با دور ۴۰۰۰ به مدت ۱۰ دقیقه غلظت باقیمانده اسید هیومیک توسط دستگاه اسپکتروفتومتر (Lambda 25 PerkinElmer) در طول موج ۲۵۴ نانومتر قرائت شد. برای به دست آوردن ایزوترم جذب آزمایشات در دوز ثابتی از جاذب و در زمان بیشتر از زمان تعادل در دمای ۲۵ درجه سلسیوس در داخل انکوباتور شیکر (In nova 4340) هم زده شد. اثر دوزهای مختلف از ۰/۲ تا ۱/۲ گرم در لیتر با غلظت‌های مختلف اسید هیومیک مورد آزمایش واقع گردید. اثر pH اولیه در محدوده ۳ تا ۱۱ در دوز ثابت با غلظت‌های متفاوت از اسید هیومیک مورد آزمایش قرار گرفت. از محلول‌های ۰/۱ نرمال اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم برای تثبیت pH مورد استفاده قرار گرفت.

جذب اسید هیومیک به دو صورت معادله ظرفیت جذب و درصد حذف رنگ از محلول بیان می‌شود.

$$q_e = [(C_0 - C_e)/M] \times V \quad (1)$$

$$\%R = [(C_0 - C_e) / C_0] \times 100 \quad (2)$$

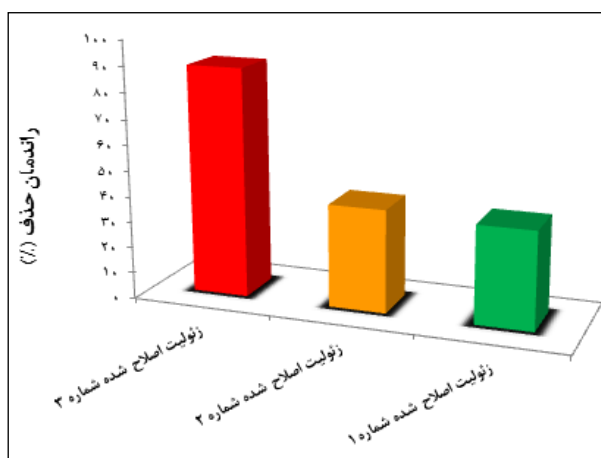
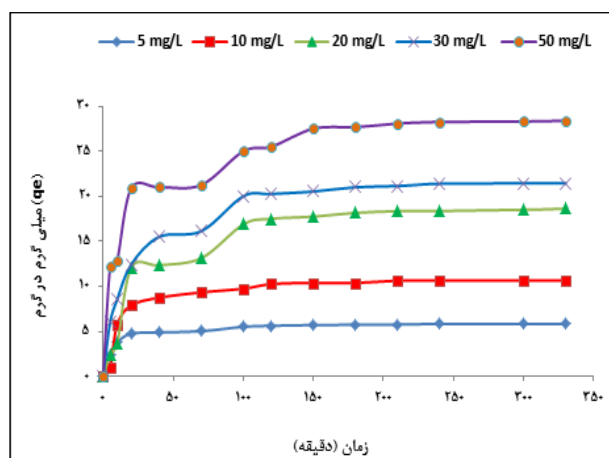
که در این معادلات q_e مقدار رنگ جذب شده در هر واحد جرم جاذب در زمان تعادل (mg/g)، C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و نهایی رنگ در محلول (mg/L)، V حجم محلول (L) و M جرم جاذب (g) می‌باشد.

استفاده شد. در ادامه‌ی متن منظور از ژئولیت اصلاح شده، ژئولیت اصلاح شده شماره ۳ خواهد بود.

۱- اثر زمان تماس و غلظت اولیه

شکل (۱-ب) اثر زمان تماس و غلظت اولیه بر روی جذب اسید هیومیک توسط ژئولیت اصلاح شده را نشان می‌دهد. برای بررسی اثر زمان تماس و غلظت اولیه اسید هیومیک دوز ثابتی از ژئولیت و $pH = 7$ برای هر کدام از غلظت‌های اسید هیومیک مورد استفاده قرار گرفت. نتایج این مرحله نشان داد که هرچند با افزایش زمان تماس میزان جذب افزایش می‌یابد اما جذب اسید هیومیک بر روی ژئولیت بعد از مدت زمان ۳۰۰ دقیقه به تعادل می‌رسد. شکل (۱-ب) به صورت ضمنی بیان می‌کند که کارایی جذب به غلظت اولیه اسید هیومیک بستگی دارد. با توجه به شکل با افزایش غلظت اسید هیومیک از ۵ تا ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، مقدار اسید هیومیک جذب شده از ۵/۷ تا ۳۱ میلی‌گرم در گرم افزایش یافت.

الگوی XRD نشان داد قسمت‌های کریستالی موجود در این جاذب با مقایسه پیک‌های ایجاد شده با استاندارد قابل تشخیص می‌باشد. کلینوپتی لولایت ترکیب اصلی ژئولیت را تشکیل می‌داد. سطح ژئولیت طبیعی و اصلاح شده با استفاده از SEM مورد بررسی قرار گرفت. مشاهدات نشان داد سطح ژئولیت دارای بافت کریستالی با ظاهری بسیار متخلخل می‌باشد. آنالیز ترکیب شیمیایی ژئولیت نشان داد که $69/321$ درصد کلینوپتی لولایت را SiO_2 تشکیل می‌دهد. با توجه شکل (۱-الف) نتایج نشان داد ژئولیت اصلاح شده شماره ۳ که با غلظت بیشتر از غلظت بحرانی مایسل از سورفکتانت، اصلاح شده بود بالاترین ظرفیت جذب اسید هیومیک را در بین گزینه‌های دیگر دارد؛ بنابراین این ژئولیت به عنوان بهترین جاذب در بین دیگر جاذب‌ها انتخاب شد و در مراحل بعدی آزمایش، از این نوع



شکل ۱- الف) کارایی ژئولیت‌های اصلاح شده در جذب اسید هیومیک (غلظت اولیه اسید هیومیک: ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، $pH: 7$ ، دوز جاذب: ۰/۸ گرم در لیتر) و ب) اثر زمان تماس و غلظت اولیه ($pH: 7$ ، دوز جاذب: ۰/۸ گرم در لیتر)

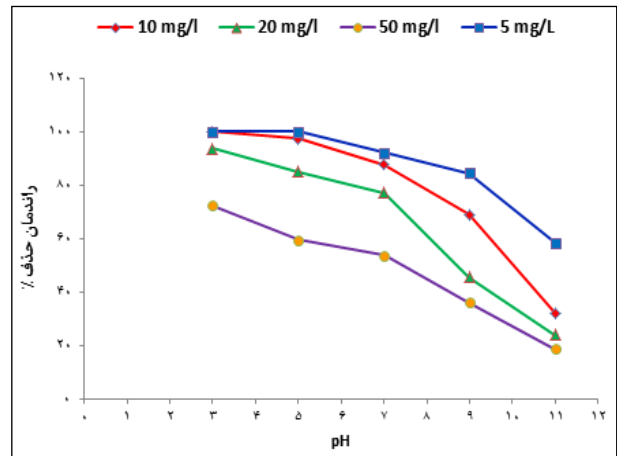
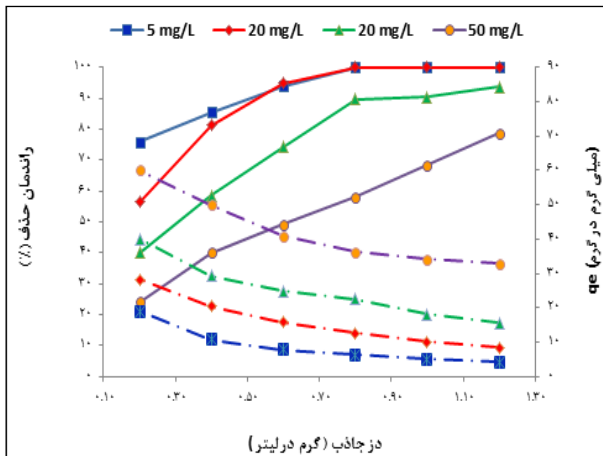
که با افزایش در مقدار دوز جاذب از ۰/۲ تا ۱/۲ گرم در لیتر، کارایی جذب اسید هیومیک بر حسب درصد برای همه غلظت‌ها افزایش یافت (شکل مربوطه محور عمودی سمت چپ). با وجود این، مقدار اسید هیومیک جذب شده در واحد جرم جاذب (میلی‌گرم در لیتر) برای غلظت‌های مختلف با افزایش دوز جاذب کاهش یافت. با توجه به شکل (۲-ب) با افزایش دوز جاذب از ۰/۲ به ۱/۲ گرم در لیتر مقدار اسید هیومیک جذب شده در واحد جاذب (qt) برای غلظت اولیه ۵ میلی‌گرم در لیتر اسید هیومیک از ۱۹ به ۴/۱ میلی‌گرم در گرم و برای غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم در لیتر از ۶۰ به ۳۲ میلی‌گرم در گرم کاهش یافت.

۲- تأثیر pH

pH یکی از فاکتورهای مهمی است که از طریق تأثیر بر ساختار اسید هیومیک و بار سطحی جاذب در فرایند جذب تأثیر می‌گذارد. همانطور که شکل (۲-الف) نشان می‌دهد کارایی حذف با کاهش pH افزایش می‌یابد. pH‌های اسیدی به عنوان pH بهینه برای جذب اسید هیومیک بر روی ژئولیت اصلاح شده بدست آمد.

۳- اثر دوز جاذب

شکل (۲-ب) اثر دوز جاذب را بر روی حذف در غلظت‌های مختلف از اسید هیومیک را نشان می‌دهد. آزمایش‌ها نشان داد



شکل ۲- (الف) اثر pH بر روی کارایی حذف اسید هیومیک (زمان تماس: ۳۰۰، دوز جاذب: ۰/۸ گرم در لیتر) و (ب) تأثیر دوز جاذب بر روی حذف اسید هیومیک توسط ژئولیت اصلاح شده (زمان: ۳۰۰ دقیقه، pH: ۵)

همه غلظت‌های اسید هیومیک نشان می‌دهد. ثابت سرعت محاسبه شده، q_e محاسباتی و تجربی و ضرایب همبستگی جدول (۱) ارائه شده است.

- مدل شبه درجه دوم

رابطه کلی معادله شبه درجه دوم به صورت زیر می‌باشد.

$$(dq/dt) = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (5)$$
 با انتگرال‌گیری از رابطه (۵) در محدوده $t = 0 \sim t$ و $qt = 0 \sim qt$ روابط زیر به دست خواهد آمد.

$$1/(q_e/q_t) = 1/q_e + K_2 t \quad (6)$$

$$t/q = 1/(K_2 q_e^2) + (1/q_e)t \quad (7)$$

K_2 ثابت سرعت جذب درجه ۲ برحسب $g \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ است. با رسم مقادیر t/q در مقابل زمان تماس می‌توان مقادیر K_2 و q_e را به ترتیب از طریق شیب و عرض از مبدأ منحنی فوق به دست آورد.

شکل (۳-ب) نمودار خطی مدل شبه درجه دوم را نشان می‌دهد. Q_e از محاسبه شیب نمودار t/q در مقابل t بدست آمد. K_2 نیز از طریق محاسبه عرض از مبدأ به دست آمد. مقادیر محاسباتی بدست آمده q_e تطابق خوبی با داده‌های تجربی آن داشت (جدول ۱). ضرایب همبستگی (R²) مدل شبه درجه دوم برای تمامی غلظت‌های مورد آزمایش بیش از ۰/۹۹ بدست آمد. این مشخص می‌کند که جذب اسید هیومیک بر روی ژئولیت اصلاح شده از شبه درجه دوم پیروی می‌کند.

۴- سینتیک جذب

سینتیک جذب به خواص فیزیکی و شیمیایی ماده جاذب بستگی دارد و مکانیزم جذب را تحت تأثیر قرار می‌دهد. در این مطالعه سینتیک جذب اسید هیومیک بر روی ژئولیت اصلاح شده با استفاده از مدل‌های سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم به دست آمد و نتایج حاصل از انجام آزمایشات تجربی با معادلات شبه درجه اول و شبه درجه دوم تطابق داده شد.

- مدل شبه درجه اول

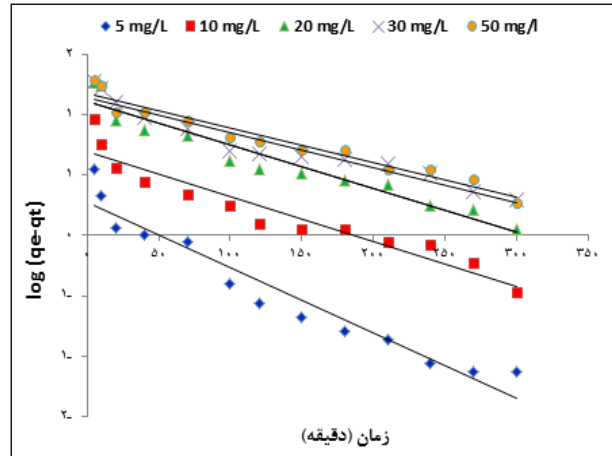
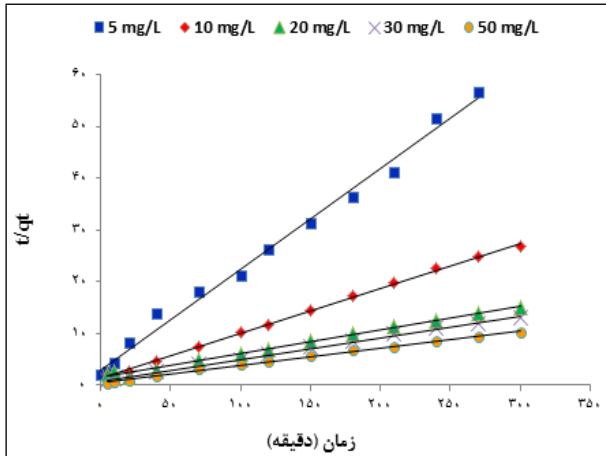
شکل غیرخطی معادله شبه درجه اول در زیر نشان داده شده است (Amin, ۲۰۰۸).

$$(dq/dt) = K_1(q_e - q_t) \quad (3)$$

با انتگرال‌گیری از رابطه (۳) در محدوده $t = 0 \sim t$ و $qt = 0 \sim qt$ رابطه زیر به دست خواهد آمد.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (K_1/2.303)t \quad (4)$$

q_e مقدار اسید هیومیک جذب شده در واحد جرم جاذب در زمان تعادل برحسب (mg/g)، q_t مقدار اسید هیومیک جذب شده در واحد جرم جاذب در زمان t برحسب (mg/g) و K_1 ثابت سرعت شبه درجه اول برحسب min^{-1} است. اگر نمودار $\log(q_e - q_t)$ برحسب t برای شرایط آزمایشگاهی مورد نظر رسم شود، خط مستقیمی به دست می‌آید که می‌توان ثابت سرعت (K_1) و ضریب همبستگی (R²) را از این نمودار محاسبه نمود. شکل (۳-الف) نمودار خطی سینتیک شبه درجه اول را برای



شکل ۳- (الف) نمودار شبه درجه اول و (ب) نمودار شبه درجه دوم برای جذب اسید هیومیک با زئولیت اصلاح شده (دوز جاذب: ۰/۸ گرم در لیتر، pH: ۵)

جدول ۱- ضرایب همبستگی، ثابت‌ها و q_e بدست آمده محاسباتی و تجربی مدل شبه درجه اول و دوم

مدل شبه درجه دوم			مدل شبه درجه اول			غلظت اسید هیومیک (mg/L)
q_c (cal) (mg/g)	R2	K_2 (g/mg min)	q_c (cal) (mg/g)	R2	K_1 (min/1)	
۵/۹	۰/۹۹۳	۰/۰۶۹	۱/۸۶	۰/۹۳۵	۰/۰۱۱	۵
۱۱/۵	۰/۹۹۸	۰/۰۰۵۹	۵	۰/۹۰	۰/۰۰۶۹	۱۱/۴۵
۲۱	۰/۹۹۳	۰/۰۰۱۳	۱۲/۷	۰/۹۲۶	۰/۰۰۶۹	۲۲
۲۳/۵	۰/۹۹۷	۰/۰۰۱۹	۱۴	۰/۹۲۴	۰/۰۰۶۹	۲۴/۳
۳۱/۶	۰/۹۹۴	۰/۰۰۲۲	۱۳/۵	۰/۹۱۶	۰/۰۰۴	۳۲

پوشش دو لایه از سورفکتانت در سطح زئولیت ایجاد خواهد شد که این منجر به جذب بیشتر آلاینده خواهد شد.

۲- مقدار جذب اسید هیومیک تابعی از غلظت اولیه آن می‌باشد. میزان جذب اولیه در غلظت‌های اولیه بالاتر، بیشتر است؛ به علت اینکه مقاومت در برابر جذب یا برداشت اسید هیومیک در نتیجه افزایش نیروی انتقال جرم، کاهش پیدا می‌کند. غلظت اولیه بالاتر نیروی رانش قابل توجه‌ای ایجاد کرده و به مقاومت انتقال جرم غلبه می‌کند. همچنین افزایش غلظت اولیه باعث افزایش اثر متقابل بین جاذب و اسید هیومیک می‌شود. دیگر مطالعات تقریباً نتایج متفاوتی به دست آورده‌اند به طوری که زمان تعادل در آن مطالعات طولانی‌تر بوده است (Ramachandran و Anirudhan, ۲۰۰۷؛ Hartono و همکاران, ۲۰۰۹).

۳- جذب بالای اسید هیومیک در pH پایین رخ می‌دهد. با توجه به متون، علت این امر ممکن است واکنش‌های هیدروفوبیکی و پیوند هیدروژنی به عنوان مهم‌ترین مکانیسم جذب بر روی

بحث و نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج، سطح زئولیت دارای بافت کریستالی با ظاهری بسیار متخلخل می‌باشد. این تخلخل می‌تواند به جذب بیشتر آلاینده مورد نظر کمک کند. زئولیت‌های طبیعی آلومینا سیلیکات آب‌دار با ساختار چهار وجهی SiO_4 و AlO_4 شامل مولکول‌های آب، فلزات قلیایی و قلیایی خاکی می‌باشد. بنابراین سورفکتانت‌های کاتیونی به راحتی می‌توانند با کاتیون‌های قابل تعویض سطح زئولیت تعویض شوند و با توجه به شرایط سورفکتانت تک لایه یا دو لایه در سطح تشکیل دهند و توانایی جذب را برای آلاینده‌های آنیونی از جمله اسید هیومیک را بهبود ببخشند.

به طور کلی نتایج زیر از مطالعه حاضر به دست آمده است:

۱- افزایش غلظت سورفکتانت اصلاحی تا حد غلظت بحرانی مایسل برای اصلاح زئولیت طبیعی باعث افزایش جذب اسید هیومیک شده است؛ به علت اینکه با افزایش غلظت سورفکتانت

خوبی نداشت. بر طبق نتایج داده‌های آزمایش، جذب اسید هیومیک بر روی زئولیت اصلاح شده با مدل شبه درجه اول زیاد کاربردی نمی‌باشد و از مدل سینتیک درجه دوم با ضریب همبستگی ($R^2 = 0.998$) تبعیت داشتند. نتایج مشابهی در مطالعات دیگر اشاره کرده‌اند که جذب اسید هیومیک از مدل شبه درجه دوم پیروی می‌کند (Zhan و همکاران، ۲۰۱۱).

نتیجه‌گیری

با در نظر گرفتن پارامترهای مختلف که می‌تواند بازده جذب را افزایش دهد زئولیت اصلاح شده می‌تواند در تصفیه‌خانه‌های آب جایگزین جاذب‌های گران قیمت فعلی شود. نتایج این مطالعه نشان داد که زئولیت اصلاح شده به عنوان جاذبی ارزان برای حذف اسید هیومیک از آب می‌تواند باشد. با توجه به فراوانی این ماده معدنی در ایران امید است با انجام تحقیقات اولیه پایلوت در مرحله بعد از این جاذب در تصفیه‌خانه‌های کشور بتوان استفاده کرد.

سپاسگزاری

این تحقیق در دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز انجام گرفته است. بدینوسیله از مسئولین آزمایشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز که در انجام این تحقیق از مساعدت آنان بهره‌مند بودیم، تقدیر و تشکر می‌نماییم.

زئولیت اصلاح شده با سورفکتانت سیتیل پریدینوم بروماید با پوشش دو لایه بر روی زئولیت باشند (Zhan و همکاران، ۲۰۱۱؛ Zhan و همکاران، ۲۰۱۱). قابل ذکر است که با افزایش pH رقابت بین یون‌های هیدرکسیل و مولکول‌های اسید هیومیک یونیزه شده برای سایت‌های روی زئولیت که دارای بار مثبت هستند و تعداد ثابتی را شامل می‌شوند افزایش می‌یابد و این باعث کاهش مقدار جذب می‌شود (Zhu و Wang، ۲۰۰۷؛ Lin و همکاران، ۲۰۱۱). علاوه بر این اندازه مولکول اسید هیومیک ممکن است با افزایش pH از حالت کروی مانند به حالت خطی افزایش یابد که این خود منجر به کاهش جذب اسید هیومیک در pHهای بالا می‌شود (Hartono و همکاران، ۲۰۰۹؛ Wang و همکاران، ۲۰۱۲).

۴- با افزایش دوز جاذب راندمان حذف افزایش می‌یابد. به راحتی قابل دریافت می‌باشد که سایت‌های فعال جذب با افزایش دوز جاذب در محلول افزایش می‌یابد. اما در طرف دیگر همین افزایش دوز جاذب باعث افزایش مخرج کسر فرمول مربوط به محاسبه مقدار اسید هیومیک جذب شده در واحد جرم یا همان qt می‌شود. به علت اینکه سایت‌های فعال اشباع نشده زیادی در محلول باقی می‌ماند و تمام ظرفیت جاذب جهت جذب مورد استفاده قرار نمی‌گیرد (Sulak و همکاران، ۲۰۰۷).

۵- با توجه به نتایج مطالعه می‌توان گفت ضرایب همبستگی (R^2) برای سینتیک‌های شبه درجه اول برای همه غلظت‌های اسید هیومیک تقریباً دارای مقادیر پایین‌تری هستند. مطالعه حاضر نشان داد که q_e محاسباتی با مقادیر تجربی آن تطابق

منابع

- pH, anions and cations on the dissolution kinetics of humic acid particles. *Colloid Surface A.*, 347(1-3): 180-186.
- Chen J.P. and Wu S. 2004. Simultaneous adsorption of copper ions and humic acid onto an activated carbon. *J Colloid Interface Sci.*, 280(2): 334-342.
- Chiang P.C., Chang E.E., Chang P.C. and Huang C.P. 2009. Effects of pre-ozonation on the removal of THM precursors by coagulation. *Sci Total Environ*, 407(21): 5735-5742.
- Christl I. and Kretzschmar R. 2007. C-1s NEXAFS spectroscopy reveals chemical fractionation of humic acid by cation-induced coagulation. *Environ Sci Technol*, 41(6): 1915-1920.
- Haggerty G.M. and Bowman R.S. 1994. Sorption of
- Amin N.K. 2008. Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith. *Desalination*, 223(1-3): 152-161.
- Anirudhan T.S. and Ramachandran M. 2007. Surfactant-modified bentonite as adsorbent for the removal of humic acid from wastewaters. *Appl Clay Sci*, 35(3): 276-281.
- Brigante M., Zanini G. and Avena M. 2008. On the dissolution kinetics of humic acid particles. Effect of monocarboxylic acids. *Chemosphere*, 71(11): 2076-2081.
- Brigante M., Zanini G. and Avena M. 2009. Effect of

- of Astrazon Yellow 7GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran. *Bioresour. Technol.* 13: 2590-2598.
- Torabian A., Kazemian H., Seifi L., Bidhendi G.N., Azimi A.A. and Ghadiri S.K. 2010. Removal of Petroleum Aromatic Hydrocarbons by Surfactant-modified Natural Zeolite: The Effect of Surfactant. *Clean Soil Air Water*, 38(1): 77-83.
- Zazouli M., Nasserri S., Mahvi A., Gholami M., Mesdaghinia A. and Younesian M. 2008. Retention of humic acid from water by nanofiltration membrane and influence of solution chemistry on membrane performance. *Iranian J Environ Health Sci Eng*, 5(1): 33-46.
- Zhan Y., Lin J., Qiu Y., Gao N. and Zhu Z. 2011. Adsorption of humic acid from aqueous solution on bilayer hexadecyltrimethyl ammonium bromide-modified zeolite. *Front Environ Sci Eng China*, 5(1): 65-75.
- Zhan Y., Zhu Z., Lin J., Qiu Y. and Zhao J. 2011. Removal of humic acid from aqueous solution by cetylpyridinium bromide modified zeolite. *J Environ Sci*, 22(9): 1327-1334.
- Wan Ngah W.S., Hanafiah M. and Yong S.S. 2008. Adsorption of humic acid from aqueous solutions on crosslinked chitosan epichlorohydrin beads: Kinetics and isotherm studies. *Colloids Surf, B*, 65(1): 18-24.
- Wang S., Gong W., Liu X., Gao B. and Yue Q. 2006. Removal of fulvic acids using the surfactant modified zeolite in a fixed-bed reactor. *Sep Purif Technol*, 51(3): 367-373.
- Wang S. and Zhu Z.H. 2007. Humic acid adsorption on fly ash and its derived unburned carbon. *J Colloid Interface Sci*, 315(1): 41-46.
- Wang J., Ding S., Zheng C., Ma H. and Ji Y. 2012. Efficient removal of humic acid in aqueous solution using polyaniline adsorbent. *Desal Water Treat*, 40(1-3): 92-99.
- Wu F.C., Tseng R.L. and Juang R.S. 2002. Adsorption of dyes and humic acid from water using chitosan-encapsulated activated carbon. *J Chem Technol Biotechnol*, 77(11): 1269-1279.
- chromate and other inorganic anions by organo-zeolite. *Environ Sci Technol*, 28(3): 452-458.
- Hartono T., Wang S., Ma Q. and Zhu Z. 2009. Layer structured graphite oxide as a novel adsorbent for humic acid removal from aqueous solution. *J Colloid Interface Sci*, 333(1): 9-114.
- Imyim A. and Prapalimrungsi E. 2010. Humic acids removal from water by aminopropyl functionalized rice husk ash. *J Hazard Mater*, 184(1-3): 775-781.
- Ghadiri S., Nabizadeh R., Mahvi A., Nasserri S., Kazemian H., Mesdaghinia A., et al. 2010. Methyl Tert-Butyl Ether Adsorption On Surfactant Modified Natural Zeolites. *Iranian J Environ Health Sci Eng*, 7(3).
- Ghiaci M., Abbaspur A., Kia R. and Seyedezn-Azad F. 2004. Equilibrium isotherm studies for the sorption of benzene, toluene, and phenol onto organo-zeolites and as-synthesized MCM-41. *Sep Purif Technol*, 40(3): 217-229.
- Kawamura S. 2000. Integrated design and operation of water treatment facilities. New York: John Wiley.
- Kenneth P. 1978. Associations of cancer mortality with THMs in drinking water. *J Natl Cancer*, 61: 124-129
- Ke-xin Z., Hong w. and Shu-guang X. 2007. Performance of combined pre-ozonation and biofiltration for the purification of water from chin yellow river. *J Environ Sci*, 1: 52-61
- Koh S.M. and Dixon J.B. 2001. Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene. *Appl Clay Sci*, 18(3): 111-122.
- Landrum P.F., Nihart S.R., Eadie B.J. and Gardner W.S. 1984. Reverse-phase separation method for determining pollutant binding to Aldrich humic acid and dissolved organic carbon of natural waters. *Environ Sci Tech*, 18(3): 187-192.
- Li C., Dong Y., Wu D., Peng L. and Kong H. 2011. Surfactant modified zeolite as adsorbent for removal of humic acid from water. *Appl Clay Sci*, 52(4): 353-357.
- Lin J., Zhan Y., Zhu Z. and Xing Y. 2011. Adsorption of tannic acid from aqueous solution onto surfactant-modified zeolite. *J Hazard Mater*, 193:109-111.
- Sulak M.T., Demirbas E. and Kobya M. 2007. Removal