

## رفتارهای سینتیکی و کینتیکی نانوذره $\text{SiO}_2$ در جذب اسید هیومیک از محیط‌های آبی - بررسی موردی آب سد علویان

فاطمه منصوری<sup>۱</sup>، لاله راننده کلانکش<sup>۱</sup>، محمد ملکوتیان<sup>۲</sup>

### چکیده

**مقدمه:** مواد هیومیکی در آب شرب با کلر واکنش داده و ترکیبات سرطان‌زا را تشکیل می‌دهد. فرآیند جذب به علت اقتصادی و ساده بودن برای حذف آلاینده‌ها توجه زیادی را به خود جلب کرده است. این تحقیق با هدف بررسی مطالعه سینتیک و ایزوترم جذب اسید هیومیک توسط نانو ذره سیلیکون در آب انجام گرفت.

**روش‌ها:** این تحقیق یک مطالعه تجربی است که بر روی نمونه سینتیک و سپس بر روی نمونه واقعی آب سد علویان شهرستان مراغه انجام گرفت. اثر پارامترهای pH، مقدار جاذب و زمان‌های مختلف بر روی حذف اسید هیومیک مورد بررسی قرار گرفت. به منظور درک بهتر فرآیند جذب، ایزوترم‌ها، سینتیک جذب و انرژی گرمایی بررسی شد. برای تجزیه و تحلیل داده‌ها از نرم افزار SPSS نسخه ۱۶ و روش‌های آماری رگرسیون و ضریب همبستگی پیرسون استفاده شد.

**نتایج:** بیشترین درصد حذف اسید هیومیک در  $\text{pH}=4$ ، و زمان ماند ۱۰ دقیقه و کاربرد مقدار جاذب ۰/۲۵ گرم در لیتر برای محلول‌های سینتیک و واقعی به ترتیب با راندمان ۸۸/۴٪ و ۸۶/۷٪ به دست آمد. همچنین جذب اسید هیومیک از ایزوترم لانگمیر و سرعت آن از سینتیک درجه دوم تبعیت می‌کرد. ظرفیت بیشینه جاذب با استفاده از مدل لانگمیر برابر با ۱/۵۶ میلی‌گرم بر لیتر تعیین شد. در این مطالعه، مقدار عددی  $R_L$  برابر ۰/۱ نشان دهنده جذب مطلوب اسید هیومیک با نانو ذره سیلیکون است. مطالعه ترمودینامیکی صورت گرفته روی جذب اسید هیومیک نشان داد که فرآیند جذب اسید هیومیک بر روی نانو ذره سیلیکون، گرمازا و خود به خودی است.

**بحث و نتیجه‌گیری:** جذب اسید هیومیک با استفاده از نانو ذره سیلیکون به غلظت اولیه مواد واکنش دهنده بستگی داشته و هرچه غلظت اولیه افزایش یابد، زمان کمتری برای انجام واکنش‌ها مورد نیاز می‌باشد. این روش، روشی مطلوب برای حذف اسید هیومیک است.

**واژگان کلیدی:** اسید هیومیک، نانو ذره سیلیکون، ایزوترم جذب

### مقدمه

مواد هیومیکی (اسید هیومیک و اسید فولیک) مهم‌ترین بخش از مواد آلی طبیعی (Natural Material Organic) را در آب تشکیل می‌دهند (۱).

اسید هیومیک شامل اسکلتی از الکیل و واحدهای آروماتیک با گروه‌های واکنش‌پذیر اسید کربوکسیلیک، هیدروکسیل و گروه‌های کوئین می‌باشد (۱) که باندهای قوی با اکسیدهای فلزی و

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، عضو مرکز تحقیقات دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران  
۲- استاد بهداشت محیط، مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران

نویسنده‌ی مسؤول: لاله راننده کلانکش

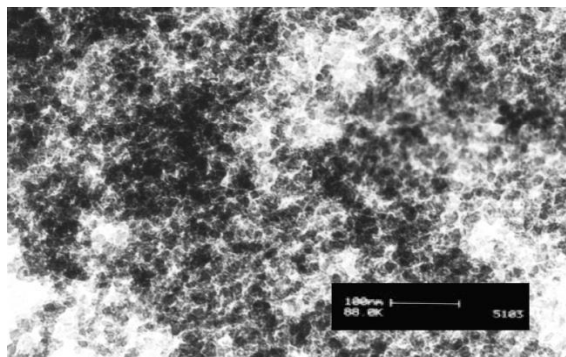
Email: lalehkalankesh@gmail.com

تلفن: ۰۳۴۱-۲۱۶۳۹۷۱-۰۳۴۱ فاکس: ۰۳۴۱-۲۲۶۳۸۵۷

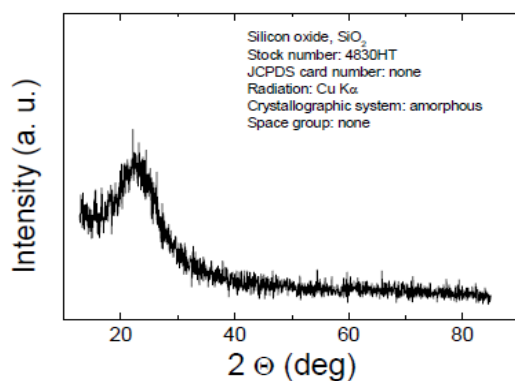
آدرس: کرمان، خیابان شریعتی، چهارراه طهماسب آباد، مرکز تحقیقات دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی کرمان

استفاده می‌شود. مطالعات انجام شده نشان داده که نانو ذرات  $\text{SiO}_2$  می‌تواند به عنوان جاذب برای حذف آلودگی‌های طبیعی و یون‌های فلزی مطرح باشند (۱۵). به طوری که استفاده از فیلترهای پوشیده شده با نانو ذرات سیلیکون در حذف آلاینده‌های آلی موفقیت آمیز بود (۱۶). همچنین زمانی که برای حذف اسید هیومیک از فلزات اصلاح شده با نانو ذرات سیلیکون استفاده گردید، نتایج بهتری را نشان داد (۱۷).

خصوصیات سطحی نانو ذرات ذرات سیلیکا با استفاده از عکس (Transmission Microscope)، TEM (Electron XRD (X-ray Diffraction)، در شکل ۱ و ۲ نشان داده شده است. همچنین خصوصیات فیزیک و شیمیایی نانو ذره در جدول ۱ آورده شده است.



شکل ۱: میکروسکوپ انتقال الکترونی TEM



شکل ۲: میکروسکوپ الکترونی تفرق نوری XRD

معدنی تشکیل می‌دهد (۲). اسید هیومیک در آبی با ضد عفونی کننده‌های کلره محیط‌های آبی با ضد عفونی کننده‌های کلره واکنش داده و تولید مواد جانبی گندزدایی (Disinfection Byproducts) را می‌نمایند که سرطان‌زایی‌شان تأیید شده است (۳). بنابراین شناسایی و تعیین میزان آلاینده‌گی آن‌ها در محیط حائز اهمیت است. روش‌های زیادی برای حذف اسید هیومیک از محیط‌های آبی وجود دارد. از جمله این روش‌ها کوآگولاسیون شیمیایی، جداسازی به وسیله فیلتر، اکسیداسیون پیشرفته و جذب را می‌توان نام برد (۴). جذب به دلیل سادگی و کم هزینه بودن روش تأیید شده‌ای برای حذف اسید هیومیک در آب است (۵، ۳). جذب اسید هیومیک بر روی مواد معدنی و اکسیدکننده‌هایی مانند زئولیت، کائولینیت، مونت مورینیت و همتایت بررسی شده است (۶-۸). در سال ۲۰۱۰ در ایران از پامیس اصلاح شده برای حذف اسید هیومیک از محلول‌های آبی استفاده گردید (۹) و طی مطالعه دیگری از کانی معدنی ورمیکولایت در حذف اسید هیومیک استفاده گردید (۱۰). سطح ویژه و کوچک بودن اندازه ذرات جاذب مشخصه مهمی برای افزایش راندمان جذب می‌باشد. از این رو طی سال‌های اخیر از نانو جاذب‌ها برای حذف آلاینده‌های محیطی مانند نانو کربن‌ها و نانو اکسیدها استفاده گسترده‌ای شده است (۱۱-۱۳). مواد با منشأ طبیعی با توجه به هزینه پایین پتانسیل بالایی برای جذب دارند (۱۳). مطالعات پیشین نشان داده که خاک‌های معدنی توانایی جذب فلزات سنگین همراه با اسید هیومیک را دارا هستند (۱۴). علت انتخاب  $\text{SiO}_2$  به عنوان جاذب در این مطالعه این بوده که  $\text{SiO}_2$  جزء اصلی خاک است که به علت عدم سمیت به عنوان ماده پایه برای رشد باکتری‌ها

جدول ۱: خصوصیات فیزیکو شیمیایی نانوذره  $\text{SiO}_2$ 

۱	ظاهری	پودر سفید رنگ
۲	خلوص	۹۹/۹٪
۳	اندازه ذرات (نانومتر)	۱۰
۴	سطح ویژه ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	> ۶۰۰
۵	خاصیت فتوکاتالیستی	> ۸۰
۶	فشردگی	< ۰/۲۱
۷	کاهش وزن در صورت خشک شدن	< ۱/۴
۸	کاهش وزن در صورت سوزاندن	< ۱/۸
۹	آهن (ppm)	۰/۲
۱۰	کبالت (ppm)	۰/۸

در تحقیق حاضر سینتیک و تعادل جذب نانو ذرات سیلیکون در جذب اسید هیومیک از آب سد علویان مورد بررسی قرار گرفت.

#### مواد و روش‌ها

این تحقیق به صورت تجربی در بازه زمانی ۳ ماه (مهر لغایت آذر ۹۱) بر روی نمونه واقعی و سنتتیک به طور همزمان انجام گرفت. جاذب  $\text{SiO}_2$  (جدول ۱) و نمک سدیم اسید هیومیک از شرکت Aldrich تهیه گردید. نمونه واقعی آب از قسمت آبگیر تصفیه خانه سد علویان مراغه (قبل از تصفیه) با روش نمونه برداری لحظه‌ای جمع‌آوری و در دمای ۴ درجه سانتیگراد در شیشه‌های قهوه‌ای تیره به آزمایشگاه منتقل شد. برای اندازه‌گیری میزان اسید هیومیک در آب از دستگاه اسپکتروفتومتری (Schimadzu/UV-1800 Japan) با طول موج ۲۵۴nm طبق روش استاندارد استفاده گردید (۱۸). برای تعیین pH از pH متر (EDT-RE357) Microprocessor و برای تعیین TOC از دستگاه TOC متر Shimadzu مدل TOC-VCSH استفاده شد. ابتدا میزان اسید هیومیک آب طبیعی تعیین و از محدوده آن برای تهیه محلول‌های سنتتیک استفاده گردید. شرایط بهینه از نظر pH، مقدار جاذب

و زمان تماس، با تهیه محلول سنتتیک تعیین و تمامی آزمایشات با محلول‌های طبیعی با همان غلظت‌ها کنترل گردید. به منظور جلوگیری از هر گونه خطا کلیه ظروف مورد استفاده اسیدشویی و نهایتاً با آب مقطر یون‌زدایی شده، شستشو شد. جهت بررسی تأثیر pH بر فرآیند جذب اسید هیومیک نمونه‌هایی با pHهای اولیه ۴، ۶، ۸ و ۸ pH و غلظت اولیه اسید هیومیک (۴/۲۵ میلی‌گرم در لیتر) و دوز جاذب ۰/۵ گرم در لیتر تهیه و بعد از اختلاط به مدت ۳۰ دقیقه با همزن مغناطیسی ۲۵۰ دور در دقیقه، میزان اسید هیومیک باقی‌مانده اندازه‌گیری شد. برای بررسی تأثیر دوز جاذب، غلظت اولیه اسید هیومیک ۴/۲۵ میلی‌گرم در لیتر با دوز جاذب در محدوده آزمایش ۰/۲۵، ۰/۵، ۱، ۰/۷۵، ۱ گرم در لیتر با pH=۳ و زمان ۳۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت میزان جذب اسید هیومیک در زمان‌های ۴۵، ۳۰، ۱۵، ۱۰ دقیقه و با pH و مقدار جاذب بهینه تعیین شده در مراحل قبل و یکسان بودن سایر شرایط بررسی شد. در کلیه مراحل آزمایش، میزان جذب با دستگاه مربوطه بعد از عبور از صافی ۰/۴۵ $\mu\text{m}$  خوانده شد. آزمایش سه بار تکرار و نتایج براساس میانگین این تکرارها گزارش گردید. کلیه آزمایشات فوق تحت شرایط یکسان بر روی نمونه آب تصفیه

که  $C_e$  غلظت اولیه اسید هیومیک در محلول در شرایط تعادل بر حسب میلی گرم در لیتر،  $Q_e$  عبارت است از غلظت اسید هیومیک بر روی جاذب در شرایط تعادل بر حسب میلی مول بر گرم،  $Q_L$  عبارت است از ظرفیت جذب تک لایه‌ای جاذب بر حسب میلی مول بر گرم و  $K_L$  عبارت است از ثابت جذب لانگمیر بر حسب لیتر بر میلی مول.

پارامتر اصلی معادله لانگمیر که شکل منحنی ایزوترم را نشان می‌دهد، یک ثابت، بدون بُعد به نام پارامتر تعادل ( $R_L$ ) است که با معادله ۳ تعیین می‌شود که در آن  $C_e$  غلظت اولیه اسید هیومیک بر حسب میلی گرم در لیتر است. اگر مقدار  $R_L$  برابر صفر شود بیانگر ایزوترم غیر قابل برگشت، مقدار  $R_L$  بین صفر و یک بیانگر ایزوترم مطلوب، مقدار  $R_L$  برابر یک بیانگر ایزوترم خطی و مقدار  $R_L$  بیشتر از یک بیانگر ایزوترم نامطلوب است (۲۲، ۲۳).

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (4)$$

شکل ریاضی مدل فروندلیخ نیز به قرار زیر است (۲۱).

$$\ln Q_e = b_F \ln C_e + \ln K_F \quad (5)$$

که  $K_F$  بر حسب میلی مول بر گرم عبارت است از ثابت فروندلیخ که ظرفیت جذب را تشریح می‌کند.  $b_F$  بر حسب لیتر بر گرم عبارت است از درجه غیر غیرخطی بین غلظت ماده جذب شونده در محلول و مقدار ماده جذب شده در شرایط تعادل است.

ایزوترم تمکین به صورت خطی زیر بیان می‌شود (۲۴).

$$q_e = B_T \ln K_t + B_T \ln C_e \quad (6)$$

خانه سد علویان مراغه نیز انجام گرفت. نمونه برداری و آزمایشات براساس روش‌های مندرج در کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایشات آب و فاضلاب انجام گرفت (۱۸). در انتها درصد حذف اسید هیومیک و ظرفیت جذب به ترتیب با استفاده از معادلات ۱ و ۲ محاسبه شد.

(۱)

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100$$

$$Q_t = \frac{v(C_i - C_t)}{M} \quad (2)$$

در این معادلات  $C_0$  و  $C_t$  به ترتیب غلظت اولیه اسید هیومیک در محلول و غلظت اسید هیومیک بعد از انجام آزمایش می‌باشند.

$Q_t$  مقدار اسید هیومیک جذب شده در واحد جرم جاذب،  $C_i$  عبارت است از غلظت اولیه اسید هیومیک،  $C_t$  غلظت ثانویه اسید هیومیک در زمان  $t$  و  $V$  عبارت است از حجم محلول و  $M$  جرم جاذب است.

نمونه آب خام از قسمت آبگیر تصفیه خانه سد علویان واقع در شهرستان مراغه از استان آذربایجان شرقی برداشته شد و تحت شرایط استاندارد به آزمایشگاه منتقل گردید و پارامترهای مربوطه اندازه‌گیری گردید (۱۹، ۲۰). روش مورد استفاده Combustion-infra red بوده که TOC را با استفاده از سیستم تشخیص مادون قرمز مورد آنالیز قرار می‌دهد. جهت تعیین ظرفیت جذب از مدل‌های ایزوترمی لانگمیر و فروندلیخ و تمکین استفاده گردید. مدل جذب لانگمیر به صورت معادله زیر بیان می‌شود (۲۱).

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_L} + \frac{1}{Q_L K_L} \quad (3)$$

بر حسب  $LnC_e$  می‌توان ثابت‌های

با انتگرال‌گیری از معادله بالا و آرایش مجدد آن معادله زیر به صورت زیر در خواهد آمد (۲۴):

$$Ln(Q_e - Q_t) = -k_I t + LnQ_e \quad (10)$$

حال با توجه به این معادله، در صورت رسم تغییرات  $Ln(Q_e - Q_t)$  در مقابل زمان یک خط راست به دست می‌آید. که شیب آن  $-k_I$  و عرض از مبدأ آن  $LnQ_e$  است. به همین ترتیب معادله سینتیک درجه دوم کاذب به شرح زیر است (۲۴):

$$\left[ \frac{dQ}{dt} \right]_{t/d_t} = K_I (I) (Q_e - Q_t)^2 \quad (11)$$

که با انتگرال‌گیری از معادله فوق و آرایش مجدد آن معادلات زیر به دست می‌آید (۲۴).

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{t}{Q_e} + \frac{1}{K_{II} Q_e^2} \quad (12)$$

$$\frac{1}{Q_e - Q_t} = \frac{1}{Q_e} + K_{II} t \quad (13)$$

با توجه به معادله اخیر ارتباط بین  $\frac{t}{Q_e}$  و زمان به صورت خطی است که شیب خط حاصل برابر  $\frac{1}{Q_e}$  و عرض از مبدأ آن  $\frac{1}{K_{II} Q_e^2}$  می‌باشد که این ضرایب با رسم تغییرات  $\frac{t}{Q_e}$  در مقابل زمان به دست می‌آید. برای تجزیه و تحلیل داده‌ها از نرم افزار SPSS نسخه ۱۶ و روش‌های آماری رگرسیون و ضریب همبستگی پیرسون استفاده شد.

که در این رابطه  $B_T = \frac{RT}{b}$  است. با استفاده از منحنی ایزوترم  $B_T$  و  $K_T$  را به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ منحنی تعیین نمود. ثابت‌های محاسبه شده مربوط به ایزوترم‌های مورد بررسی در جدول ۳ آمده است. ثابت تعادل ظاهری جذب ( $K_C$ ) به صورت زیر تعریف می‌شود (۲۵)،

$$K_C = \frac{HA_{eq}}{C_{eq}} \quad (7)$$

که در این رابطه  $HA_{eq}$  غلظت یون اسید هیومیک روی جاذب در حالت تعادل و  $C_{eq}$  غلظت تعادلی فلز در محلول بر حسب میلی گرم در لیتر است. تغییرات انرژی آزاد گیبس میزان خود به خودی بودن فرآیند جذب را مشخص می‌کند. برای این که فرآیند جذب قابل توجه و زیاد باشد، باید مقادیر تغییرات انرژی آزاد، منفی باشد. تغییرات انرژی آزاد گیبس جذب به صورت زیر تعریف می‌شود (۲۶).

$$\Delta G = RT \ln K \quad (8)$$

که در این رابطه  $R$  ثابت جهانی گازها برابر  $mol^{-1} K^{-1} 8.314$  و  $T$  دمای مطلق است.  $K$  ثابت تعادلی ترمودینامیک است.

برای درک بهتر دینامیک جذب اسید هیومیک بر روی نانو ذره سیلیکون سینتیک درجه اول کاذب و سینتیک درجه دوم کاذب برای توصیف‌های داده‌های حاصل استفاده شد. معادله سینتیک درجه اول کاذب زیر قابل ارائه است (۲۴).

$$[dQ]T/d_T = K(L)(Q_e - Q_t) \quad (9)$$

که  $Q_e$  و  $Q_t$  به ترتیب عبارت است از مقدار یون-های اسید هیومیک جذب شده روی جاذب در زمان  $t$  و در زمان تعادل و  $K_I$  ثابت سرعت جذب است.

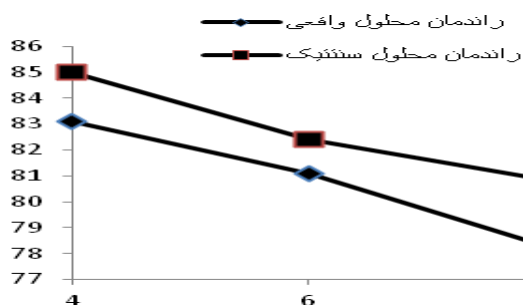
## نتایج

## ۱-۳ مشخصات شیمیایی نمونه آب

خصوصیات آب خام ورودی به تصفیه خانه آب سد علویان که تمام نمونه‌های آب خام از آن انتخاب گردیده‌اند، در جدول ۲ خلاصه شده است.

جدول ۲: میانگین غلظت پارامترهای کیفیت شیمیایی آب خام ورودی به تصفیه خانه سد علویان در بازه زمانی (مهر لغایت آذر ۹۱)

پارامتر	pH	هدایت الکتریکی $\mu\text{s/cm}$	سختی کل (میلی گرم در لیتر $\text{CaCO}_3$ )	سختی کلسیم (میلی گرم در لیتر $\text{CaCO}_3$ )	سختی منیزیم (میلی گرم در لیتر $\text{CaCO}_3$ )	TOC	اسید هیومیک (میلی گرم در لیتر)
میانگین	۷/۹	۳۰۰	۱۶۰	۱۰۰	۶۰	۶/۰۷	۴/۲۵
ماکزیمم	۸/۲	۳۱۵	۱۷۳	۱۰۹	۷۱	۶/۱۰	۴/۴۰
مینیمم	۷/۶	۲۹۵	۱۵۴	۹۷	۵۵	۵/۷	۳/۳۲
انحراف معیار	۰/۳	۵	۸	۵	۴	۰/۲	۰/۴



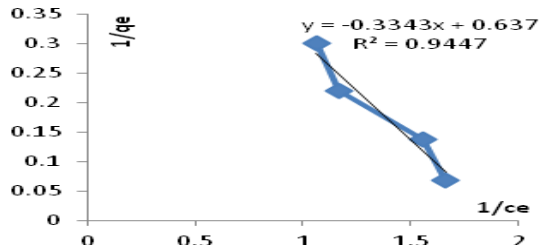
نمودار ۱: اثر pH بر حذف اسید هیومیک در جاذب ۰/۵ گرم در

لیتر، زمان تماس ۴۵ دقیقه و pHهای مختلف

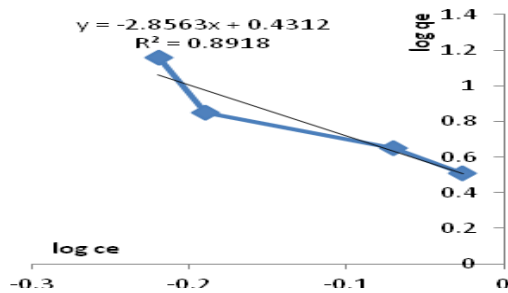
طبق نمودار ۲ غلظت بهینه نانو ذره سیلیکون به میزان ۰/۲۵ گرم در لیتر تعیین گردید. با افزایش غلظت نانو ذره، میزان حذف اسید هیومیک کاهش می‌یابد. در این مرحله از آزمایش در مقدار بهینه جاذب ۸۵/۲٪ از اسید هیومیک موجود در نمونه سنتتیک و ۸۶٪ در نمونه واقعی حذف گردید. طبق تجزیه تحلیل آماری بین مقدار نانو ذره و راندمان حذف برای نمونه‌های واقعی و سنتتیک نشان داد که به ترتیب با ضریب پیرسون ۰/۹۹- و ۰/۹۶- R= رابطه معکوس و قوی وجود دارد و همچنین محاسبه درجه معناداری نشان داد که بین مقدار نانو ذره و راندمان حذف به ترتیب برای نمونه‌های واقعی و سنتتیک با P-Value=۰/۰۰۹ و ۰/۰۰۳ ارتباط معناداری وجود دارد.

نتایج مربوط به درصد حذف اسید هیومیک در pHهای مختلف و زمان ۴۵ دقیقه برای محلول سنتتیک و نمونه واقعی در نمودار ۱ آمده است. با توجه به نمودار مذکور، حذف اسید هیومیک آب طبیعی در pH=۴ بعد از ۴۵ دقیقه با راندمان ۸۳/۱٪ از بیشترین راندمان حذف برخوردار بود و در همین شرایط راندمان حذف در محلول سنتتیک ۸۵٪ بود. با توجه به تجزیه تحلیل آماری بین pH و راندمان حذف در نمونه‌های سنتتیک با ضریب پیرسون  $R = -0.99$  و در نمونه واقعی با ضریب پیرسون  $R = -0.96$  رابطه معکوس وجود دارد و با افزایش pH میزان جذب اسید هیومیک توسط جاذب کاهش می‌یابد. با محاسبه درجه معناداری رابطه معناداری بین pH و راندمان حذف در نمونه‌های سنتتیک و واقعی به ترتیب با ۰/۹۱۱ و  $P\text{-value} = 0.061$  مشاهده نگردید.

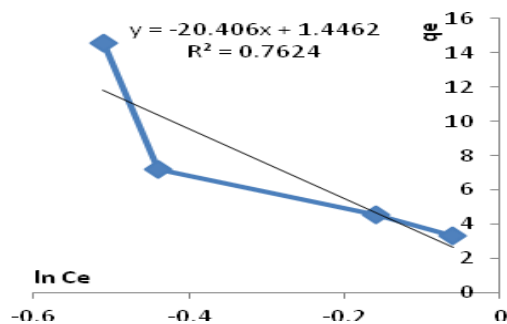
منحنی ۴، ۵ و ۶ آمده است. با توجه به نتایج حاصله مشاهده می‌شود که جذب اسید هیومیک بر روی نانو ذره سیلیکون از ایزوترم لانگمیر تبعیت می‌کند.



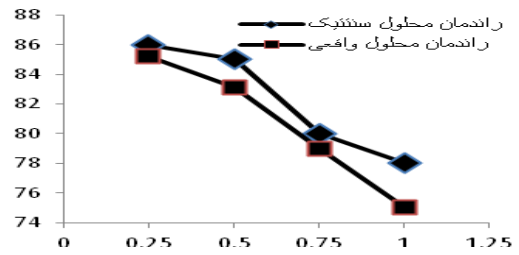
نمودار ۴: ایزوترم لانگمیر حاصل از آزمایشات جذب (pH=۴) زمان ۴۵ دقیقه، غلظت ورودی ۴/۲۵ میلی‌گرم در لیتر و دمای (۲۲±۱) بر روی نمونه سنتتیک



نمودار ۵: ایزوترم فروندلیخ حاصل از آزمایشات سنتتیک (جاذب ۴/۲۵ گرم در لیتر، pH=۴، مقدار اسید هیومیک برابر ۴/۲۵ میلی‌گرم در لیتر، دمای ۲۲±۱، بر روی نمونه سنتتیک)

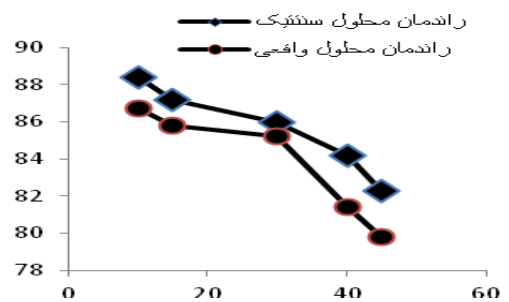


نمودار ۶: ایزوترم جذب تمکین حاصل از آزمایشات جذب (pH=۴) زمان ۴۵ دقیقه، غلظت ورودی ۴/۲۵ میلی‌گرم در لیتر و دمای ۲۲±۱ بر روی نمونه سنتتیک



نمودار ۷: تأثیر دوز جاذب در زمان تماس ۴۵ دقیقه pH=۴ و مقادیر مختلف جاذب در نمونه واقعی و سنتتیک

طبق نمودار ۳ نرخ جذب در مراحل اولیه سریع و به تدریج با گذشت زمان کاهش یافته و پس از رسیدن به حالت تعادل تقریباً ثابت مانده است. جذب اسید هیومیک توسط نانو ذره سیلیکون در ۱۰ دقیقه اول بالاترین سرعت را داشته و به ۸۶٪ رسید و پس از آن روند نزولی داشته به طوری که در ۳۰ دقیقه به حالت تعادل رسیده و با اختلاف اندک در ۴۵ دقیقه ثابت ماند. در همین شرایط در ارتباط با نمونه سنتتیک مقدار حذف برابر با ۸۸٪ بود، تجزیه تحلیل آماری مربوط به زمان و راندمان حذف به ترتیب برای نمونه‌های سنتتیک و نمونه‌های واقعی ضریب پیرسون ۰/۹۲- و ۰/۹۷- و همچنین ۰/۰۷۵ و P-Value=۰/۰۲۵ را نشان داد.



نمودار ۸: تأثیر زمان بر حذف اسید هیومیک در ۴/۲۵ گرم در لیتر ماده جاذب، pH=۴ در نمونه واقعی و سنتتیک نتایج حاصل از آزمایشات جذب استخراج و با استفاده از آن منحنی‌های ایزوترم رسم شد که در

## بحث

در نتایج تحقیق، pH بهینه برای حذف اسید هیومیک pH اسیدی تعیین گردید. نتایج نشان داد که با افزایش pH، جذب کاهش می‌یابد که نتایج به دست آمده از این مطالعه با نتایج مطالعاتی که از کربن فعال، خاک‌های معدنی، کیتوزان، اکسید آهن، به عنوان جاذب استفاده شده بود، مطابقت دارد (۳۵-۲۷). pH بر روی شار سطح جاذب (بار سطحی) و دانسیته سطحی (جرم واحد حجم) و در نتیجه نیروی چسبندگی ذرات تأثیر گذار است. لذا در فرآیند جذب  $H^+$  و  $OH^-$  دو یون مسئول و تعیین کننده برای بار سطحی می‌باشند (۱۷). نوع گونه یونی اسید هیومیک بر واکنش بین جاذب و ماده جذب شونده تأثیر می‌گذارند. به عبارتی در صورت مثبت بودن بار سطحی جاذب، تمایل آن برای جذب آنیون‌ها افزایش یافته و جذب الکترواستاتیک اتفاق می‌افتد. لذا pH محلول هم روی شار سطح جاذب و هم روی شار اسید هیومیک تأثیر می‌گذارد و این شرایط کنترل کننده جذب اسید هیومیک است. در صورتی که در pH های بالاتر شار سطح جاذب منفی می‌شود و لذا تمایل به جذب آنیون‌های مورد نظر از طریق فرآیند الکترواستاتیک کاهش می‌یابد. خاصیت جذب به تعداد گروه‌های سیلانول (گروه‌های هیدروکسیل) موجود در سطح سیلیکا و خاصیت وا جذبی به ترکیب یون‌های محلول و خاصیت فیزیکوشیمیایی ماکرومولکول‌های مواد آلی طبیعی (Nom) بستگی دارد (۳۶، ۳۷). مطالعات نشان داده است که در صورت اضافه کردن الکتروولیت به آب، خاصیت حذف اسید هیومیک در آب افزایش می‌یابد و بالاترین میزان جذب در pH=۶ حاصل می‌شود که مطابق با نتیجه این تحقیق که بالاترین حذف در

pH=۴ مشاهده گردید، نمی‌باشد (۳۹). افزایش مقدار جاذب کارایی حذف اسید هیومیک را کاهش می‌دهد. این امر به دلیل سطح فعال جاذب و عوامل دینامیکی مانند افزایش میزان برخورد و افزایش باندهای آزاد بر روی جاذب است. افزایش دوز جاذب و تجمع آن‌ها باعث افزایش مسیر انتشار در طی مراحل انتشار آلاینده در سطح قابل جذب جاذب شده که نتیجه آن کاهش میزان جذب خواهد بود. از طرفی در چنین شرایطی به دلیل رقابت ایجاد شده میان مولکول‌های آلاینده در اشغال سطوح خالی جاذب، سطوح جاذب به صورت غیر اشباع استفاده شده و تمام ظرفیت‌های آن به صورت بهینه استفاده نمی‌گردد که نتیجه آن کاهش میزان آلاینده جذب شده می‌باشد (۴۰)، که با نتایج به دست آمده از مطالعه‌ای که در سال ۲۰۰۵ توسط Moriguchi در ژاپن از فلزات اصلاح شده با نانو ذرات سیلیکا برای حذف اسید هیومیک استفاده کردند، مطابقت دارد (۱۳). Luo و Liang در سال ۲۰۱۱ در ژاپن، از جاذب  $SiO_2$  برای حذف اسید هیومیک استفاده کرده و مقدار بهینه نانو ذره برای حذف، ۰/۵ گرم در لیتر به دست آمد که به نظر می‌رسد این تفاوت به علت خصوصیات شیمیایی متفاوت آب و شرایط آزمایشگاهی متفاوت می‌باشد (۴۰). این مطلب مؤید دلیل تفاوت در نتایج راندمان حذف اسید هیومیک در محلول سنتتیک و نمونه آب طبیعی با توجه به کیفیت شیمیایی آب می‌باشد. همان طور که در نمودار ۳ دیده می‌شود بین زمان تماس و حذف اسید هیومیک رابطه عکس وجود دارد. به طوری که با افزایش زمان، جذب کاهش می‌یابد. کینتیک جذب وابستگی بالایی به سطح جذب دارد. در دقایق اولیه بالاترین سطوح آزاد در دسترس جاذب وجود دارد که با نتایج به دست آمده در این



تحقیق مطابقت دارد (۴۱). در مطالعه دیگری که توسط Mahmoud در سال ۲۰۱۱ در مصر از نانو ذرات سیلیکا به همراه اسپرژیلوس غیر فعال شده برای حذف کادمیوم استفاده گردید، نشان داده شد که زمان جذب به ظرفیت جاذب و زمان تعادل، بستگی دارد و بیشترین جذب در آزمایشات جذب در ۳۰ دقیقه اول اتفاق می افتد (۴۲). در صورت استفاده از اصلاح کننده جذب، نیاز به زمان بیشتری نسبت به حالت عادی برای کامل شدن جذب بر روی خلل فرج سطح سیلیکا خواهد بود (۱۶). ایزوترم جذب چگونگی فعل و انفعالات بین جاذب و جسم حل شونده را تشریح می کند. تحلیل ایزوترم جذب به منظور دستیابی به یک معادله جهت نمایش دقیق نتایج و طراحی سیستم های جذب بسیار مهم است (۴۳، ۴۴). داده های نمودار ۵ و ۶ نشان می دهد که ایزوترم لانگمیر به علت ضریب همبستگی بالای به دست آمده نسبت به ایزوترم فروندلیخ جذب اسید هیومیک بر روی سیلیکون را بهتر توصیف می کند. به عبارتی نماینده انطباق ریاضی بسیار خوب بوده و این انطباق خوب ممکن است به دلیل توزیع همگون سایت های جذب بر روی سطح نانو ذره سیلیکون باشد. علت این است که ایزوترم لانگمیر سطح جاذب را به صورت همگن فرض می کند. هر چند مدل جذب تک لایه ای لانگمیر برای توصیف داده های تجربی حاصل از آزمایش جذب اسید هیومیک بر روی نانو ذره سیلیکون مناسب است، با این وجود فرآیند جذب توسط سایر مدل ها نیز ارزیابی می شود. بنابراین مدل جذب چند لایه ای فروندلیخ و پارامترهای آن نیز ارزیابی و در جدول ۲ ارائه شده است. با توجه به ثابت های ایزوترم که در جدول شماره ۳ ارائه شده است،  $k_f$  برابر ۲/۶۹ به دست

آمده که نشان دهنده انرژی جذب اسید هیومیک توسط سیلیکون می باشد.  $q_m$  به دست آمده از مدل لانگمیر نشاندهنده مقدار نانو ذره لازم برای تشکیل تک لایه می باشد که طبق جدول ۳، ۱/۵۶ به دست آمده است. و ضرایب  $k_n$  به ترتیب ۰/۳۵ و ۱/۹۲ به دست آمد. نتایج متفاوتی در خصوص ظرفیت جذب جاذب های مختلف ارائه شده است. به عنوان مثال در مطالعه ای که از کربن فعال تجاری برای حذف اسید هیومیک استفاده کردند، ظرفیت جذب برابر ۶/۹ میلی گرم در گرم به دست آمده است (۲۴). همچنین در بررسی ایزوترم جذب لانگمیر اسید هیومیک توسط ستون رس و آلومینیوم، ظرفیت جذب ۲۳/۴ (۷) و ظرفیت جذب توسط زنولیت ۸/۵ به دست آمد (۵)، با توجه به این که مقایسه مستقیم مطالعات مختلف به علت شرایط آزمایشگاهی بسیار متفاوت مشکل است، در مدل لانگمیر از یک ضریب بدون بُعد به نام فاکتور تفکیک جهت بیان ویژگی و مشخصه اصلی ایزوترم استفاده می شود که می توان از آن برای ارزیابی مناسب نانو ذره سیلیکون در حذف اسید هیومیک استفاده کرد (۲۱). با توجه به اینکه مقدار عددی  $R_L$  در این مطالعه ۰/۱ به دست آمد، ملاحظه می شود مقدار عددی  $R_L$  آزمون در دامنه  $0 < R_L < 1$  قرار دارند که نشان دهنده جذب اسید هیومیک مطلوب با نانو ذره سیلیکون است. در رابطه با انرژی آزاد جذب مقدار به دست آمده طبق جدول ۳ منفی است که این موضوع نشان دهنده آن است که فرآیند جذب منجر به کاهش انرژی گیبس می شود. منفی همچنین بیانگر امکان پذیر بودن و خود به خودی بودن جذب اسید هیومیک است. سینتیک جذب به خواص فیزیکی و شیمیایی ماده جاذب بستگی دارد که مکانیزم جذب را تحت تأثیر قرار می دهد (۴۵).

سینتیک جذب اجازه تخمین مقدار اسید هیومیک جذب شده در طول زمان فرآیند را مهیا می‌کند. در مطالعه حاضر سینتیک درجه اول و دوم برای جذب اسید هیومیک بررسی شد و مدل سنتیک درجه دوم با توجه به ضرایب تبیین ۰/۹۹ به خوبی نتایج را پوشش داد. مطالعات انجام شده توسط Wang و همکارانش که از زئولیت طبیعی برای جذب اسید هیومیک استفاده کردند نشان داد که ضریب همبستگی سینتیک جذب اسید هیومیک در مدل

سینتیک درجه یک و درجه دو تفاوت چندانی ندارند (۴۶) که با یافته‌های این مطالعه متفاوت است. Tio و همکارانش از امینوپروپیل برای حذف اسید هیومیک از محیط‌های آبی استفاده کردند، معادلات درجه یک و درجه دو لاگ‌گرن را برای بررسی سینتیک جذب اسید هیومیک استفاده کرده و گزارش کردند که جذب اسید هیومیک از سینتیک درجه دو کاذب تبعیت می‌کند (۱۰).

جدول ۳: ضرایب ثابت و ضرایب همبستگی ایزوترم فروندلیخ و لانگمیر و تمکین و مدل سینتیک شبه درجه یک و شبه درجه دو در جذب اسید هیومیک بر روی نانو ذره سیلیکون

ایزوترم های جذب			سینتیک جذب		
انرژی آزاد	فروندلیخ	تمکین	لانگمیر	درجه اول	درجه دوم
$\Delta G = -254$	$Bt=20/40$	$K=2/69$	$K=1/92$	$K=0/040$	$K=1$
	$Kt=1/44$	$N=0/35$	$qm=1/56$	$qe=200/9$	$qe=0/320$
	$R^2=0/76$	$R^2=0/89$	$R^2=0/94$	$R^2=0/87$	$R^2=0/99$

از جاذب سیلیکون در مقایسه با جاذب‌های دیگر از نظر اقتصادی مقرون به صرفه‌تر است.

### تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از طرح تحقیقاتی با عنوان بررسی سینتیک جذب اسید هیومیک توسط نانو ذره سیلیکون بر روی آب سد علویان مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی کرمان در سال ۱۳۹۱ است که با حمایت مرکز تحقیقات دانشجویی اجرا شده است.

### نتیجه گیری

جذب اسید هیومیک با استفاده از نانو ذره سیلیکون به غلظت اولیه مواد واکنش دهنده بستگی داشته و هرچه غلظت اولیه افزایش می‌یابد زمان کمتری برای انجام واکنش‌ها مورد نیاز می‌باشد. همچنین مشخص گردید که این روش، روشی مطلوب و با انرژی گرمایی مناسب بوده است. در توضیح بیشتر این مطلب می‌توان افزود که در حین فرآیند جذب ظرفیت‌های بالای انرژی جذب در مدت زمان کوتاهی آزاد می‌شود که با توجه به نیاز مقدار کمتری

## References

1. Feng J, Zhu BW, Lim TT. Reduction of chlorinated methanes with nano-scale Fe particles: Effects of amphiphiles on the dechlorination reaction and two-parameter regression for kinetic prediction. *Chemosphere* 2008; 73(11): 1817–23.
2. Chen CH, Wang X. Sorption of Th (IV) to silica as a function of pH, humic/fulvic acid, ionic strength, electrolyte type. *Appl Radiat Isotopes* 2007; 65(2): 155–63.
3. Zhan Y, Zhu Z, Lin J, Qiu Y, Zhao J. Removal of humic acid from aqueous solution by cetylpyridinium bromide modified zeolite. *J Environ Sci* 2011; 22 (9): 1327-34.
4. Eggins BR, Palmer FL, Anthony Byrne A. photocatalytic treatment of humic substances in drinking water. *Water Res* 1997; 31(5): 1223-26.
5. Li C, Dong Y, Wu D, Peng L, Kong H. Surfactant modified zeolite as adsorbent for removal of humic acid from water. *Appl Clay Sci* 2011; 52(4): 353-7.
6. Kang S, Xing B. Humic acid fractionation upon sequential adsorption onto goethite. *Langmuir* 2008; 24(6): 2525–31.
7. Wang K, Xing B, Structural and sorption characteristics of adsorbed humic acid on clay minerals. *J Environ Qual* 2005; 34(1): 342–9.
8. Feng X, Simpson AJ, Simpson MJ. Investigating the role of mineral-bound humic acid in phenanthrene sorption. *Environ Sci Technol* 2006; 40(10): 3260–6.
9. Asgari GH, Ghanizadeh GH, Seyd Mohammadi A. Adsorption of humic acid from aqueous solutions onto modified pumice with hexadecyl trimethyl ammonium bromide. *J Babol Univ Med Sci* 2012; 14(1): 14-22.
10. Tao Q, Xu Z, Wang J, Liu F, Wan H, Zheng S. Adsorption of humic acid to aminopropyl functionalized SBA-15. *Micropor Mesopor Mater* 2010; 131(1-3): 177-85.
11. Hyung H, Kim JH. Natural organic matter (NOM) adsorption to multi-walled carbon nanotubes: effect of nom characteristics and water quality parameters. *Environ Sci Technol* 2008; 42(12): 4416–21.
12. Yang K, Lin D, Xing B. Interactions of humic acid with nanosized inorganic oxides. *Langmuir* 2009; 25(6): 3571–6.
13. Moriguchi T, Yano K, Tahara M, Yaguchi K. Metal-modified silica adsorbents for removal of humic substances in water. *J Colloid Interface Sci* 2005; 283(2): 300–10.
14. Majewski PJ. Removal of organic matter in water by functionalised self-assembled monolayers on silica. *Separ Purif Technol* 2007; 57(2): 283–8.
15. Lu J, Li Y, Yan X, Shi B, Wang D, Tang H. Sorption of atrazine onto humic acids (HAs) coated nanoparticles. *Colloid Surface A* 2009; 347(1-3): 90–6.
16. Liu X, Wazne M, Chou T, Xiao R, Xu S. Influence of Ca<sup>2+</sup> and Suwannee River Humic Acid on aggregation of silicon nanoparticles in aqueous media. *Water Res* 2011; 45(1): 105-12.
17. Hizal J, Apak R. Modeling of copper (II) and lead (II) adsorption on kaolinite-based clay minerals individually and in the presence of humic acid. *J Colloid & Interface Sci* 2006; 295(1): 1–13.
18. Eaton AD, Greenberg AE, Clesceri LS, Franson MH. Standard Methods for the examination of water and wastewater. 21 ed. Washington: American Public Health Association; 2005.
19. Clark RM, Summers RS. Strategies and Technologies for meeting SDWA requirements. 20 ed. USA: Technomic Publication Company; 1993.
20. Singer PC. Formation and control of disinfection by production in drinking water. Denver: American water works Association; 1999.
21. Dang VB, Doan HD, Dang-Vu T, Lohi A. Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw. *Bioresour Technol* 2009; 100 (2): 211-19.
22. Mortazavi SB, Rasuli L, Kazemian H. Reduction of hexavalent chromium from aqueous solution using modified zeolite cationic surfactant. *Iran J Health Environ* 2010; 3(1): 37-46.
23. Chen JP, Wu S. Simultaneous adsorption of copper and humic acid onto activated carbon. *J Colloid Interface Sci* 2004; 280(2): 334–42.
24. Seker A, Shahwan T, Eroglu AE, Yilmaz S, Demirel Z, Conk Dalay MK. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies for the biosorption of aqueous Lead(II), Cadmium(II) and Nickel(II) ions on *Spirulina platensis*. *J Hazard Mater* 2008; 154 (1-3): 973-80.
25. Aksu Z. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of Nickel (II) ions onto *Chlorella vulgaris*. *J Process Biochem* 2002; 38(1): 89-99.
26. Shahmohammadi Hydari Z, Moazed H, Jafarzadeh HN, Haghightat Jou P. Removal of low concentration of cadmium from water using improved rice husk. *J Water & Wastewater* 2008; 67(2): 27-33.
27. Amin NK. Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugar cane bagasse pith. *Desalination* 2008; 223(1-3): 223:152-61.
28. Ferro-Garcia MA, Rivera-Utrilla J, Bautista-Toledo, I, Moreno-Castilla C. Adsorption of humic substances on activated carbon from aqueous solutions and their effect on the removal of Cr (III) Ions. *Langmuir* 1998; 14(7): 1880–6.
29. Han S, Kim S, Lim H, Choi W, Park H, Yoon J, et al New nanoporous carbon materials with high

- adsorption capacity and rapid adsorption kinetics for removing humic acids. *Microporous Mesoporous Mater* 2003; 58(2):131–5.
30. Abate G, Masini JC. Influence of pH and ionic strength on removal processes of a sedimentary humic acid in a suspension of vermiculite. *Colloids and Surfaces A* 2003; 226(1-3): 25–34.
31. Doulia D, Leodopoulos C, Gimouhopoulos K, Rigas F. Adsorption of humic acid on acid-activated Greek bentonite. *J Colloid Interface Sci* 2009; 340(2): 131–41.
32. Salman M, El-Eswed B, Khalili F. Adsorption of humic acid on bentonite. *Appl Clay Sci* 2007; 38(1-2): 51–6.
33. Yan WL, Bai R. Adsorption of lead and humic acid on chitosan hydrogel beads. *Water Res* 2005; 39(4): 688–98.
34. Evanko CR, Dzombak DA, Influence of structural features on sorption of NOM analogue organic acids to goethite. *Environ Sci Technol* 1998; 32(19): 2846–55.
35. Weng L, van Riemsdijk WH, Koopal LK, Hiemstra T. Adsorption of humic substances on goethite: comparison between humic acids and fulvic acids. *Environ Sci Technol* 2006; 40(24): 7494–500.
36. Henke KR. Arsenic, environmental chemistry, health threats and waste treatment. 1 ed. New York, USA: John Wiley & Sons; 2009.
37. Bulut Y, Aydın HA. Kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination* 2006; 194(1-3): 259-67.
38. Zhuravlev LT. The surface chemistry of amorphous silica. *Zhuravlev mode. Colloid Surface A* 2000; 173(1-3): 1–38.
39. Chen KL, Elimelech M. Interaction of fullerene (C60) nanoparticles with humic acid and alginate coated silica surfaces: measurements, mechanisms, and environmental implications. *Environ Sci Technol* 2008; 42(20): 7607–14.
40. Liang L, Luo L, Zhang S. Adsorption and desorption of humic and fulvic acids on SiO<sub>2</sub> particles at nano- and micro-scales. *Colloid Surface A* 2011; 384(1-3): 126-30.
41. Weng YH, Chang-Hsieh LH, Lee HH, Li KC, Huang CP. Removal of arsenic and humic substances (HSs) by electro-ultrafiltration (EUF). *J Hazard Mater* 2005; 122(2): 171–6.
42. Mahmoud ME, Yakout AA, Abdel-Aal H, Osman MM. Enhanced biosorptive removal of cadmium from aqueous solutions by silicon dioxide nano-powder, heat inactivated and immobilized *Aspergillus ustus*. *Desalination* 2011; 279(1-3): 291-7.
43. Mahvi AH, Maleki A, Eslami A. Potential of rice husk and rice husk ash for phenol removal in aqueous systems. *Am J Appl Sci* 2004; 1(4): 321-26.
44. Aksu Z, Acikel U, Kabasakal E, Tezer S. Equilibrium modeling of individual and simultaneous biosorption of chromium (VI) and nickel (II) onto dried activated sludge. *Water Res* 2002; 36(2): 3063-73.
45. Mohan D, Pittman CU. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-a critical review. *J Hazard Mater* 2007; 142(1-2): 1-53.
46. Wang S, Terdkiatburana T, Tade MO. Adsorption of Cu(II), Pb(II) and humic acid on natural zeolite tuff in single and binary systems. *Separ Purif Technol* 2008; 62(1): 64-70.

## Kinetics and Isothermic Behavior of SiO<sub>2</sub> Nanoparticles in Removal of Humic Acid from Aqueous Solutions: a case study on the Alavian Dam in Maragheh City, Iran

Fatemeh Mansoori<sup>1</sup>, Laleh Ranandeh Kalankesh<sup>1</sup>, Mohammad Malakootian<sup>2</sup>

### Abstract

**Background:** Humic substances in drinking water react with chlorine and form carcinogenic compounds. The adsorption process, as a simple and cost-effective process, has attracted great attention in pollutant removal. The aim of this research was kinetic and isotherm study of humic acid adsorption by silicon nanoparticles in water.

**Methods:** This experimental study was conducted on a synthetic and then a real water sample collected from Alavian Dam in Maragheh city. The effects of pH, adsorbent amount and time on the removal of humic acid were evaluated. In order to get a better insight into the process of adsorption, the adsorption kinetic and equilibrium isotherm and thermal energy were determined. Data analysis was performed through SPSS16 and using regression and Pearson coefficient of correlation.

**Results:** The highest percentage of Humic acid adsorption was observed at pH=4, retention time of 10 minutes and adsorbent amount of 0.25 g/L with removal efficiency of 88.4% and 86.7% for synthetic and real samples respectively. Meanwhile, the removal of humic acid followed Langmuir isotherm and its rate followed the second order kinetic model. Optimal capacity of adsorbent was 1.56 mg/g based on Langmuir model. The obtained RL (0.1) shows efficient silicon nanoparticles adsorption capacity in humic acid removal. Thermodynamic study showed that humic acid adsorption on silicon nanoparticle is a spontaneous and thermal process.

**Conclusion:** The adsorption of humic acid by nanoparticles depends on the initial concentration of the compounds and as the initial concentration increases the adsorption time decreases. This is an appropriate method for eliminating humic acid.

**Keywords:** Humic acid, SiO<sub>2</sub> Nanoparticle, Adsorption isotherm

1- MSc Student, Student Research Center, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

2- Professor, Research Center for Environmental Health Engineering, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

**Corresponding Author:** Laleh Ranandeh Kalankesh **Email:** Lalehkalankesh@gmail.com

**Address:** Kerman, Student Research Center, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

**Tel:** 0341-2163971

**Fax:** 0341-22633857