

## مقایسه‌ی عملکرد کربن فعال شده با $\text{NH}_4\text{Cl}$ با کربن فعال استاندارد جهت جذب اسیدهیومیک از محلول‌های آبی

سمانه قدرتی<sup>۱</sup>، سید غلامرضا موسوی\*<sup>۲</sup>، احمد اله آبادی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

<sup>۲</sup> دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

<sup>۳</sup> عضو هیات علمی گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی سبزه‌وار، ایران

نشانی نویسنده مسؤل: ایران، تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پزشکی، گروه مهندسی بهداشت محیط دکتر سید غلامرضا موسوی

E-mail: moussavi@modares.ac.ir

وصول: ۹۳/۱/۲۷، اصلاح: ۹۳/۲/۱۵، پذیرش: ۹۳/۳/۱۶

### چکیده

**زمینه و هدف:** حذف اسیدهای هیومیک در طی تصفیه‌ی آب به علت واکنش سریع آن با کلر و تولید ترکیبات سرطان‌زا، دارای اسیدهای هیومیک با اهمیت است. در این مطالعه، عملکرد، کینتیک و ایزوترم جذب اسید هیومیک بر روی کربن فعال اصلاح شده با  $\text{NH}_4\text{Cl}$  بررسی و با کربن فعال استاندارد مقایسه شد.

**مواد و روش‌ها:** کربن فعال شده با  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (NAC) و کربن فعال استاندارد (SAC) در مطالعه‌ی حاضر به عنوان جاذب به کار گرفته و آزمایش‌های جذب در حالت ناپیوسته انجام گردید. جذب HA بر روی SAC و NAC بر حسب pH اولیه‌ی محلول (۱۰-۲)، دز جاذب (g/L) ۰/۱-۰/۴، زمان تماس (۵-۷۰ min)، و غلظت جذب شونده (۲۰-۵ mg/L) توسط نرم‌افزار Excel 2007 مورد بررسی قرار گرفت.

**یافته‌ها:** ظرفیت‌های جذب SAC و NAC با افزایش pH اولیه‌ی محلول در محدوده‌ی ۲ تا ۱۰ کاهش پیدا کرد. مشخص شد که راندمان‌های حذف HA توسط SAC و NAC با افزایش دز جاذب افزایش پیدامی کرد. داده‌های ایزوترم جذب، نشان داد که رفتار جذب HA به خوبی توسط ایزوترم لانگمویر برای هر دو جاذب NAC و SAC متناسب است. حداکثر ظرفیت جذب برای NAC و SAC به ترتیب برابر ۹۳/۵۴ و ۶۷/۵۷ mg/g بود.

**نتیجه‌گیری:** نتایج نشان داد که NAC در مقایسه با SAC و حتی بسیاری از دیگر جاذب‌ها، به طور قابل ملاحظه‌ای قادر به حذف HA از محلول‌های آبی است. بنابراین، NAC به عنوان یک جاذب ارزان قیمت و مناسب تر، می‌تواند جهت حذف مواد هیومیکی از آب‌های آلوده به کار رود.

واژه‌های کلیدی: اسید هیومیک، جذب، کربن فعال،  $\text{NH}_4\text{Cl}$

### مقدمه

هستند که از تجزیه‌ی حیوانات و گیاهان در آب‌های طبیعی مشتق می‌شوند (۱). آن‌ها از اجزای اصلی مواد آلی

اسیدهای هیومیک، پلی‌الکترولیت‌های آلی محلولی

محلول به‌شمارمی‌روند و نشان‌دهنده‌ی ۹۰٪ کربن آلی محلول هستند (۲). اسیدهای هیومیک، دارای محدوده‌ی غلظت‌های مختلفی از  $20 \mu\text{g/L}$  در آب‌های زیرزمینی تا  $30 \text{ mg/L}$  در آب‌های سطحی هستند (۳). وزن ملکولی اسیدهای هیومیک، بالاست (به‌طورمعمول  $5000-250000$  دالتون) و دارای هر دو ویژگی‌های آروماتیک و آلیفاتیک هستند (۴). اسیدهای هیومیک، به‌دلیل ایجاد طعم، بو و رنگ نامطلوب (در غلظت بالای  $5 \text{ mg/L}$ )، اثرات نامطلوبی بر کیفیت آب از قبیل اثرات زیباشناختی دارند. آن‌ها همچنین به‌عنوان یک منبع غذایی آلی توسط میکروارگانیسم‌ها، مصرف (۵) و بنابراین باعث تشکیل بیوفیلم در لوله‌های انتقال و توزیع آب می‌شوند (۶). از سال ۱۹۷۰، به‌دنبال کشف فراورده‌های جانبی گندزدایی سمی (DBPs) به‌ویژه تری‌هالومتان‌ها در تاسیسات تامین آب، نگرانی‌های مربوط به اسیدهای هیومیک نیز آغاز شد (۳). این ترکیبات سرطان‌زا و جهش‌زا می‌توانند در حضور اسیدهای هیومیک در طی کلرزنی آب تشکیل‌شوند (۷)، (۳). مطابق با مقادیر رهنمودی اعلام‌شده توسط سازمان بهداشت جهانی (WHO)، میزان DBPs در آب آشامیدنی نباید از  $100 \text{ g/L}\mu$  تجاوز کند (۸). به‌علاوه، به‌علت حضورگروه‌های عاملی سطحی همچون آمین، کربوکسیلیک، فنولیک، هیدروکسیل و کوئینین، اسیدهای هیومیک می‌توانند با آلاینده‌های آلی مصنوعی (مانند حشره‌کش‌ها و آفت‌کش‌ها) و فلزات سنگین سمی پیوند برقرارکنند (۹) و آن‌ها را از طریق سیستم‌های تصفیه و توزیع آب انتقال‌دهند (۱۰). بنابراین بدیهی است که حذف اسیدهای هیومیک در فرایندهای تصفیه‌ی آب به‌ویژه قبل از کلرزنی به‌علت اثرات زیباشناختی و بهداشتی غیر قابل اجتناب است.

فرایندهای متعارف در تصفیه‌ی آب از قبیل انعقاد، لخته‌سازی، ته‌نشینی و صاف‌سازی شنی، ۲۰ تا ۵۰٪ مواد هیومیکی محلول را حذف می‌کنند. هزینه‌ی بهره‌برداری بالا و تولید لجن اضافی از معایب چنین روش‌هایی به-

شمارمی‌روند (۱۲، ۱۱). دیگر فرایندها مانند جداسازی غشایی (۱۴، ۱۳)، اکسیداسیون پیشرفته (۱۵)، تبادل یونی، ازون‌زنی (۱۷، ۱۶)، و جذب سطحی (۲۰-۱۸) جهت حذف اسیدهای هیومیک از آب‌ها به‌کارمی‌روند. به‌علت آلودگی گسترده‌ی منابع آبی به اسیدهای هیومیک، تکنولوژی تصفیه‌ی انتخابی بایستی ساده، کارآمد و ارزان باشد. جذب سطحی، یک فرایند تصفیه‌ی منحصر به‌فرد است که دارای مزایای زیادی در مقایسه با دیگر روش‌ها شامل هزینه‌ی اولیه پایین، سهولت بهره‌برداری و نگهداری، انعطاف پذیری، عدم حساسیت نسبت به آلاینده‌های سمی و کاهش تولید زائدات ثانویه‌ی نامطلوب می‌باشد (۲۱). این خصوصیات فرایند جذب را به‌عنوان یک روش مناسب برای حذف اسیدهای هیومیک از آب‌های آلوده در الویت قرارمی‌دهد. جاذب‌های مختلفی تاکنون برای حذف اسیدهیومیک مورد بررسی قرارگرفته اند، مانند:  $\text{TiO}_2$  مزوسفر، اشکال مختلفی از کربن فعال (۲۴-۲۲)، مونت‌موریلونیت (۲۵)، زئولیت، میکروپوروس-سیکلودکسترینس (۲۶)، ترکیب چیتوسان اصلاح شده با سورفاکتانت و زئولیت (۲۷) و خاکستر برنج (۸).

جذب سطحی بر روی کربن فعال، یکی از بهترین فناوری‌های کنترلی (۲۸) برای حذف ترکیبات عامل طعم و بو، مواد شیمیایی آلی سنتتیک، و مواد آلی طبیعی محلول از آب به‌شمارمی‌رود (۲۳). ثابت‌گردیده که کربن فعال، به‌دلیل ویژگی‌هایی همچون مساحت سطحی زیاد ( $2500-3500 \text{ m}^2/\text{g}$ )، توزیع اندازه‌ی منافذ در ساختار و دارا بودن گروه‌های عاملی سطحی متنوع و مؤثر به‌ویژه جهت حذف غلظت‌های کم ترکیبات آلی، دارای ظرفیت حذف بالایی است که دستیابی به استانداردهای سختگیرانه را آسان‌تر می‌کند (۲۳). جذب اسید هیومیک توسط بزرگی و علامت بار سطحی تحت تاثیر قرارمی‌گیرد (۲۹). بنابراین، عملکرد جذب اسید هیومیک تا حد زیادی به ماهیت شیمیایی کربن فعال بستگی دارد (۳۰). ماهیت شیمیایی کربن فعال نیز به‌وسیله‌ی مواد پیش‌ساز و

چوب انار تهیه شد (۳۱،۳۲). کربن فعال از شرکت مرک خریداری شد و به عنوان SAC مورد استفاده قرار گرفت. مشخصات اصلی NAC و SAC مورد استفاده، در جدول ۱ آمده است. یک محلول استوک اسید هیومیک mg/L ۵۰۰ تهیه شد و غلظت‌های مورد نظر HA در محلول‌های مورد آزمایش از تریق محلول استوک با آب مقطر به دست آمد. دیگر مواد شیمیایی مورد استفاده از گریدهای آزمایشگاهی بودند.

#### آزمایش‌های جذب

آزمایش‌های جذب در حالت ناپیوسته با استفاده از یک دستگاه جارتست انجام شد. برای هر آزمایش ناپیوسته‌ی جذب، ۵۰ mL محلول اسید هیومیک حاوی غلظت و pH مورد نظر از HA (تنظیم شده با ۰/۱ N HCl یا NaOH) به ظرف اضافه می‌شد و سپس میزان مناسبی از پودر SAC و NAC به آن اضافه می‌شد. سوسپانسیون با سرعت ۱۰۰ rpm در دستگاه جارتست در دوره‌های زمانی مورد نظر مخلوط می‌شد. در نهایت، سوسپانسیون از یک صافی سلولزی استات (اندازه منافذ ۰/۴۵ μm) عبور داده می‌شد و میزان حذف HA مورد آزمایش قرار می‌گرفت. pH اولیه (۱۰-۲)، غلظت HA (۵۰-۱۰ mg/L)، دز جذب (۰/۴-۰/۱ g/L)، و زمان تماس (۷۰-۵ min) متغیرهای انتخابی اصلی در این تحقیق بود. همه‌ی آزمایش‌ها در دمای اتاق (۲۵±۳°C) انجام شد. غلظت HA در محلول قبل و بعد از آزمایش‌های جذب توسط تعیین میزان جذب در طول موج ۲۵۴ nm و نیز منحنی کالیبراسیون رسم شده آن با استفاده از دستگاه طیف‌سنج فرابنفش / نوری (Unico-1200) تعیین می‌شد (۳۳). میزان جذب HA بر روی SAC و NAC بر اساس تفاوت بین غلظت‌های اولیه و نهایی HA یا درصد حذف و ظرفیت جذب به ترتیب در معادلات ۱ و ۲ داده شده است:

(۱)

$$(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100$$

فرایند فعال‌سازی تحت تاثیر قرار می‌گیرد. با این حال، معایب اصلی کربن فعال، هزینه‌های بالایی است که صرف تولید و احیای آن می‌شود. به اثبات رسیده که جذب مواد آلی به‌طور قابل ملاحظه‌ای، تحت تاثیر ویژگی‌های کربن فعال قرار دارد. بنابراین چگونگی فعال‌سازی در بهبود توانایی جذب آن و همچنین کاهش میزان کربن فعال مصرفی و به دنبال آن، کاهش هزینه‌های مربوط به تهیه آن، فرایند جذب را از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه-تر می‌کند. چندین ماده‌ی شیمیایی در فرایند میکروبیو جهت فعال‌سازی کربن به کار رفته که بهترین فعال‌سازی با حضور هیدروکسید قلیایی KOH به دست آمده است. با این وجود، چالش اصلی با تکنیک میکروبیو جهت اصلاح کربن فعال با استفاده از نمک‌های فلزی، ترکیب فلزی است که در طی فرایند فعال‌سازی تشکیل می‌شود. این ترکیبات فلزی در ساختار و منافذ داخلی، انباشته شده و باعث کاهش حجم منافذ و مساحت سطح ویژه آن می‌گردد. بنابراین، هیدروکسیدهای غیرفلزی، ممکن است به عنوان یک ماده‌ی شیمیایی جایگزین جهت فعال‌سازی کربن، نتایج بهتری را به دنبال داشته باشد (۳۱).

در این مطالعه، کربن فعال اصلاح شده با NH<sub>4</sub>Cl (NAC)، به منظور بررسی پتانسیل جذب و مقایسه‌ی آن با کربن فعال استاندارد (SAC) جهت بررسی حذف اسید هیومیک از آب آلوده مورد ارزیابی قرار گرفت. اثرات متغیرهای مختلف مانند pH، دز جذب، غلظت اسید هیومیک و زمان تماس مورد بررسی قرار گرفت. همچنین کینتیک و ایزوترم جذب اسید هیومیک بر روی NAC و SAC مدل‌بندی شد.

## مواد و روش‌ها

در مطالعه‌ی حاضر، NAC و SAC به عنوان جاذب به کار رفته شد. جاذب NAC به عنوان یک جاذب متخلخل، بر روی سطح خود دارای گروه‌های عاملی هیدروکسیل، آلفاتیک، کربوکسیلیک و کربونیل است که از مواد زائد

جدول ۱: مشخصات اصلی جاذب‌های NAC و SAC

میزان	واحد	پارامتر
NAC <sup>۲</sup>	SAC <sup>۱</sup>	
۱۰۲۹	۱۰۲۴	m <sup>2</sup> /g BET
۰/۶۳۳	۰/۵۷۲	حجم کل منافذ (P/P <sub>0</sub> ) cm <sup>3</sup> /g
۲/۲۳	۲/۴۶	میانگین قطر منافذ nm
مزوپر	مزوپر	ساختار منافذ
۷/۴	۶/۶	pH <sub>pzc</sub>

$$q_e = (C_0 + C_e) \frac{V}{m} \quad (2)$$

$C_0$  غلظت اولیه HA (mg/L)، Ct غلظت HA (mg/L) در زمان t،  $C_e$  غلظت HA در شرایط تعادلی (mg/L)، V حجم محلول (L)، و m جرم جاذب (g) می‌باشد. همه آزمایشات دو بار تکرار و متوسط داده‌ها ارائه شد.

## یافته‌ها

### ۱) اثر pH اولیه

برای NAC، راندمان‌های جذب ۳۹/۴٪، ۵۳٪، ۶۰٪ و ۶۲٪ به ترتیب در غلظت‌های جاذب ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳ و ۰/۴ g/L در زمان تماس یکسان ۷۰ min به دست آمد (نمودار ۲-ب).

### ۳) اثر غلظت اولیه اسید هیومیک و زمان تماس

اثر غلظت HA بین ۵ تا ۲۰ mg/L بر روی راندمان و ظرفیت حذف SAC و NAC در pH ۷ و زمان‌های تماس مختلف مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج راندمان جذب HA در غلظت‌های مختلف بر حسب زمان تماس در نمودار ۳ نشان داده شده است. همان‌گونه که در نمودار ۳ نشان داده شده راندمان جذب HA با افزایش غلظت اولیه به علت تعداد محدود مکان‌های فعال جهت جذب HA بر روی سطوح هر دو جاذب تا حدودی کاهش می‌یابد. برای هر یک از این غلظت‌ها، با افزایش زمان تماس، راندمان جذب افزایش پیدامی‌کند و تعادل به سرعت حاصل می‌شود. برای جاذب NAC (نمودار ۳-الف)، راندمان جذب HA از ۳۴٪، ۲۳٪، و ۱۵٪ به ترتیب در غلظت‌های اولیه ۵ mg/L، ۱۰ mg/L و ۲۰ mg/L در زمان تماس ۵ min تا ۷۵٪، ۵۳٪، و ۳۷٪ به ترتیب در غلظت‌های اولیه ۵ mg/L، ۱۰ mg/L و ۲۰ mg/L در زمان تماس ۷۰ min افزایش می‌یابد. برای جاذب SAC (نمودار ۳-ب)، راندمان جذب HA به ترتیب از ۲۵٪، ۱۵٪، و ۱۰٪ در غلظت اولیه ۵ mg/L، ۱۰ mg/L و ۲۰ mg/L در زمان تماس ۵ min به ترتیب تا ۷۲٪، ۵۰٪، و ۳۳٪ در غلظت‌های اولیه ۵ mg/L، ۱۰ mg/L و ۲۰ mg/L در زمان تماس ۷۰ min افزایش می‌یابد.

اثر pH اولیه‌ی محلول در جذب HA بر روی SAC و NAC در محدوده‌ی مقادیر ۲ تا ۱۰ با استفاده از میزان ثابتی از جاذب (۰/۲ g/L) و غلظت اسید هیومیک (۱۰ mg/L) در زمان تماس ۲۰ min مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در نمودار ۱ نشان داده شده است. با توجه به نمودار ۱، مشخص می‌شود که میزان pH محلول به طور قابل ملاحظه‌ای فرایند جذب HA بر روی SAC و NAC را تحت تاثیر قرار می‌دهد. به طوری که میزان حذف HA با افزایش pH از ۲ تا ۱۰ کاهش می‌یابد. حداکثر راندمان جذب HA برای هر دو جاذب SAC (۸۰/۸٪) و NAC (۹۵/۲٪) در pH حدود ۲ رخ داد. هنگامی که pH تا ۱۰ افزایش داده شد، راندمان جذب تا ۱۶/۴٪ برای SAC و تا ۳۱/۵٪ برای NAC کاهش یافت.

### ۲) اثر غلظت جاذب و زمان تماس

اثر دوزهای مختلف SAC و NAC بر روی حذف HA با استفاده از محلول حاوی ۱۰ mg/L از HA، pH ۷ و زمان تماس بین ۵ تا ۷۰ min مورد بررسی قرار گرفت. راندمان‌های جذب HA در غلظت‌های مختلف جاذب بر حسب زمان تماس در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. همان‌گونه که در نمودار ۲ دیده می‌شود، راندمان جذب HA با افزایش زمان تماس برای هر چهار غلظت SAC و NAC افزایش می‌یابد. درصد حذف HA پس از زمان تماس ۷۰ min با غلظت‌های ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، و ۰/۴ از SAC به ترتیب به ۳۰٪، ۳۸٪، ۴۸٪، و ۵۵٪ رسید (نمودار ۲-الف).

جدول ۲: پارامترهای کینتیکی مدل درجه دوم در غلظت‌های اولیه HA مختلف بر روی SAC و NAC

جاذب	$C_0$ (mg/L)	$k_2$ (g/(mg min))	$h(k_2q_e^2)$	$q_{model}$ (mg/g)	$q_{exp}$ (mg/g)	$R^2$	$\Delta q$
NAC	۵	۰/۳۴۳	۲/۸۴	۲۲/۳	۲۰/۵	۰/۹۹۹	۰/۵۴
	۱۰	۰/۲۵۱	۳/۵۸	۲۹/۳	۲۸/۱	۰/۹۹۸	۰/۴۷
	۲۰	۰/۲۰۶	۵/۸۵	۴۱/۳	۳۸/۵	۰/۹۹۸	۰/۴۹
SAC	۵	۰/۱۸۶	۱/۴۸	۲۲	۲۲/۶	۰/۹۹۸	۱/۴
	۱۰	۰/۱۳۶	۲/۱	۳۰/۵	۲۹/۴	۰/۹۹۹	۱/۶۸
	۲۰	۰/۰۹۵	۲/۶	۴۰/۵	۳۷/۵	۰/۹۹۹	۱/۸۱

جدول ۳: پارامترهای مدل‌های ایزوترم برای جذب تعادلی HA بر روی SAC و NAC

جاذب	لانگمویر	فروندلیچ
$R^2$	$K$ (L/mg)	$K_f$ (mg/g)
SAC	۰/۰۵۳	۱۴/۵۴
NAC	۰/۰۶	۲۲/۴۲

### ۳) مطالعات کینتیک جذب

داده‌های جذب به دست آمده در مطالعه‌ی بررسی اثر غلظت‌های مختلف HA بر راندمان جذب در pH ۷ جهت شناسایی دینامیک‌های واکنش جذب HA بر روی SAC و NAC مورد بررسی قرار گرفت. سه مدل کینتیکی جهت بررسی رفتار فرایند جذب HA بر روی جاذب‌ها به کار رفت. این مدل‌ها شامل معادله‌ی درجه‌ی اول، معادله‌ی درجه‌ی دوم و انتشار درون ذره‌ای می‌باشد. از بین سه معادله‌ی کینتیک مورد بررسی، مدل درجه‌ی دوم (معادله ۳)، بهترین معادله‌ی متناسب برای هر دو جاذب با ضریب همبستگی بالاتر ( $R^2=0/99$ ) و کمترین انحراف استاندارد نرمال بود (معادله ۴).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

که  $q_e$  (mg/g) و  $q_t$  (mg/g) به ترتیب میزان HA جذب شده در تعادل و در زمان  $t$ ، و  $k_2$  (g/mg min) ثابت سرعت معادله درجه دوم است.

(۴)

$$\Delta q = \sqrt{\frac{\sum [(q_{exp} - q_{model}) / q_{exp}]^2}{n-1}}$$

$q_{model}$  و  $q_{exp}$  به ترتیب مقادیر آزمایشی و پیش‌بینی شده میزان HA جذب شده را نشان می‌دهند.  $n$  تعداد نقطه‌های آزمایشی است. نمودارهای رگرسیون‌های خطی

$t/q_t$  در مقابل  $t$  (شکل مربوطه نشان داده نشده) جهت تعیین مقادیر  $k_2$ ،  $q_e$  و ضریب پیوستگی ( $R^2$ ) و نتایج در جدول ۲ نشان داده شده است.  $\Delta q$  تناسب بیشتر مدل‌های کینتیکی را با داده‌های آزمایشی نشان می‌دهد.

### ۴) مطالعات ایزوترم جذب

در مطالعات ایزوترم جذب، داده‌های جذب تعادلی تجربی به دست آمده با مدل‌های ایزوترم جذب لانگمویر و فروندلیچ متناسب شدند. شکل خطی این مدل‌ها در معادله‌های ۵ و ۶ نشان داده شده‌اند:

(۵)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k q_m} + \frac{1}{q_m} C_e$$

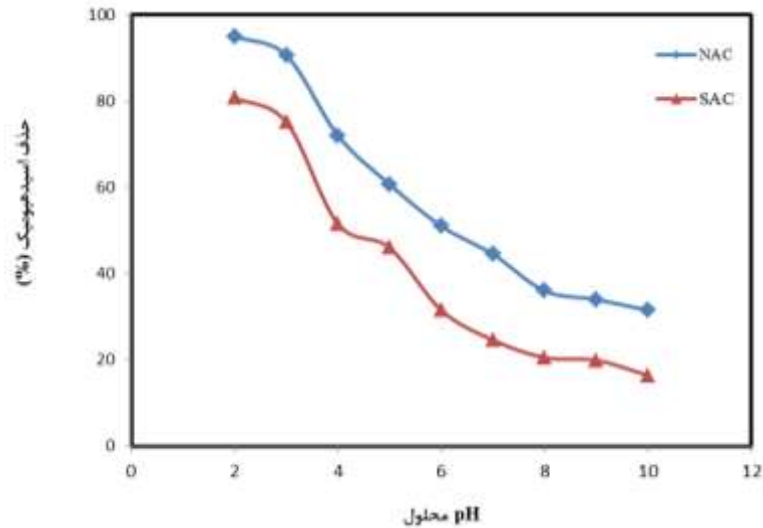
که  $k$  ثابت جذب لانگمویر (L/mg) و  $q_m$  میزان جذب اشباع است (mg/g). در ایزوترم لانگمویر فرض می‌شود که جذب به یک لایه محدود می‌شود و ملکول‌های جذب شده هیچ بر هم کنشی با یکدیگر ندارند.

مدل فروندلیچ (۱۵):

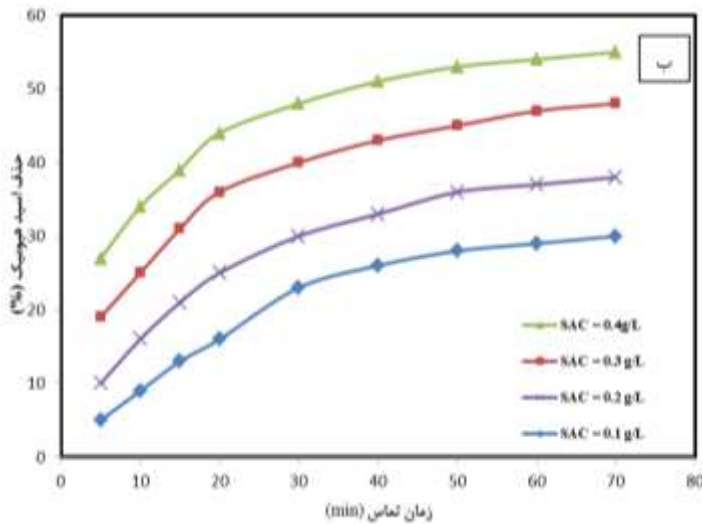
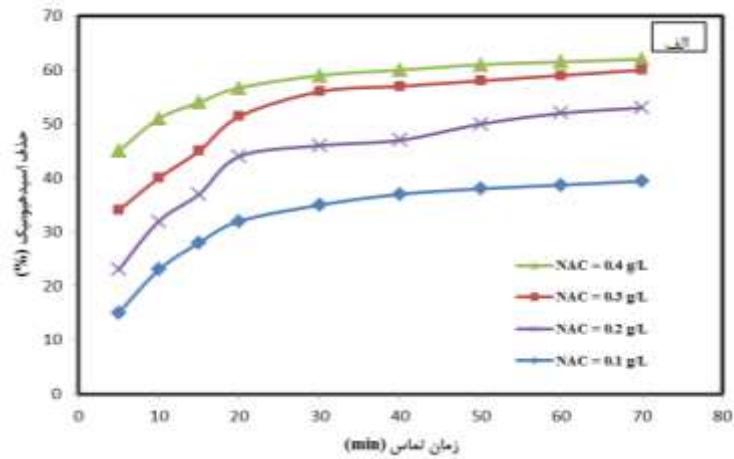
(۶)

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{\ln C_e}{n}$$

که  $K_f$  (mg/g) و  $n$  ثابت‌های مربوط به متغیرهای موثر بر روی فرایند جذب مانند ظرفیت و شدت جذب است.  $1/n$  شدت جذب و میزان بین ۰ و یک نشان‌دهنده مطلوبیت فرایند جذب است (۱۵). مدل ایزوترم فروندلیچ،



نمودار ۱: اثر pH محلول بر روی جذب SAC و NAC (HA=۱۰ mg/L, SAC=۰/۲ g/L یا NAC, زمان تماس= ۲۰ min)



نمودار ۲: اثر دز جاذب (۰/۱ تا ۰/۴ mg/L) بر جذب HA (CO=۱۰ mg/L, pH=۷)

تعیین  $R^2$  ارزیابی می‌شود. ثابت‌های مربوط به مدل‌ها از طریق شیب یا عرض از مبدا نمودارهایشان مشخص می‌شود. اطلاعات به‌دست آمده در جدول ۳ خلاصه شده-

بر اساس این فرض که مقدار ماده‌ی جذب‌شونده با افزایش دز جاذب بیشتر می‌شود، استوار است (۹). تناسب این مدل‌ها با داده‌های تجربی تعادلی براساس ضریب

است:

همان‌گونه که در جدول ۳ مشاهده می‌شود، میزان  $R^2$  بزرگ‌تر برای ایزوترم لانگمویر نسبت به مدل فروندلیچ برای هر دو جاذب نشان می‌دهد که داده‌های تعادلی جذب HA بر روی NAC و SAC با مدل لانگمویر بهتر می‌تواند توصیف شود. حداکثر ظرفیت جذب ناشی از پوشش تک‌لایه برای NAC،  $93/45 \text{ mg/g}$  و برای SAC برابر  $67/57 \text{ mg/g}$  بود.

## بحث

### (۱) اثر pH اولیه محلول

دستیابی به حداکثر راندمان جذب HA در یک محلول اسیدی بر روی دیگر جاذب‌ها شامل کربن فعال تهیه‌شده از مواد بیومس (۴)، بنتونیت فعال‌شده با اسید (۳۴)، زئولیت اصلاح‌شده با سورفاکتانت (۱۰) نیز گزارش شده است. گروه‌های عاملی مختلف هیدروکسیل (-OH)، آلیفاتیک (CH)، CO و کربونیل (-COOH) بر روی سطح NAC و نیروهای جذب الکترواستاتیک بین آن‌ها و ملکول‌های اسیدهیومیک در محلول‌های اسیدی باعث افزایش راندمان جذب می‌شوند. در pH بزرگ‌تر از ۴ و ۸، به ترتیب تفکیک یونی گروه‌های کربوکسیلیک و فنولیک رخ می‌دهد و بنابراین بار منفی ملکول‌های HA افزایش می‌یابد (۳۵). با در نظر گرفتن  $pH_{pzc}$  این جاذب‌ها (جدول ۱)، سطح NAC و SAC در pH‌های قلیایی به‌طور منفی باردار می‌شود. از طرف دیگر، سطح جاذب‌ها در محلول‌های با pH اسیدی به‌طور مثبت باردار می‌شود که این امر، باعث افزایش نیروهای جذب الکترواستاتیک بین ملکول‌های HA باردار منفی و سطح جاذب می‌شود و بنابراین، راندمان جذب بهبود می‌یابد. دلیل دیگر، مربوط به نیروهای دفع الکترواستاتیک بین مکان‌های با بار منفی مجاور می‌باشد که باعث کشیده شدن ملکول‌های HA می‌شود (۱۲). ملکول‌های HA ممکن است در pH‌های اسیدی به دلیل تمایل به گردش در دارای اندازه‌ی کوچک

تری باشند (۵). مطابق با آن، پیشنهاد شده است که اسید هیومیک ممکن است در مقادیر pH پایین‌تر دارای ساختار گرد و در pH‌های بالاتر به صورت خطی یا کشیده‌ی موجود باشد (۴). بنابراین در محلول‌های اسیدی در مقایسه با pH‌های بالاتر، ممکن است تعداد بیشتری از ملکول‌های اسید هیومیک با توجه به اندازه‌ی کوچک‌ترشان بر روی سطح مشخصی از جاذب جذب شوند.

نکته‌ی دیگری که در شکل ۱ مشاهده می‌شود این است که در همه‌ی pH‌های مورد آزمایش جذب HA توسط NAC نسبت به SAC حدود ۱۵٪ بیشتر بود. میزان جذب بیشتر HA توسط NAC در مقایسه با SAC می‌تواند مربوط به گروه‌های عاملی بیشتر و بنابراین تعداد مکان‌های جذب بیشتر موجود بر روی سطح NAC نسبت به SAC باشد. از آنجایی که pH آب‌های طبیعی حدود خنثی است، دیگر آزمایش‌ها در pH ۷ انجام شد.

### (۲) اثر غلظت جاذب و زمان تماس

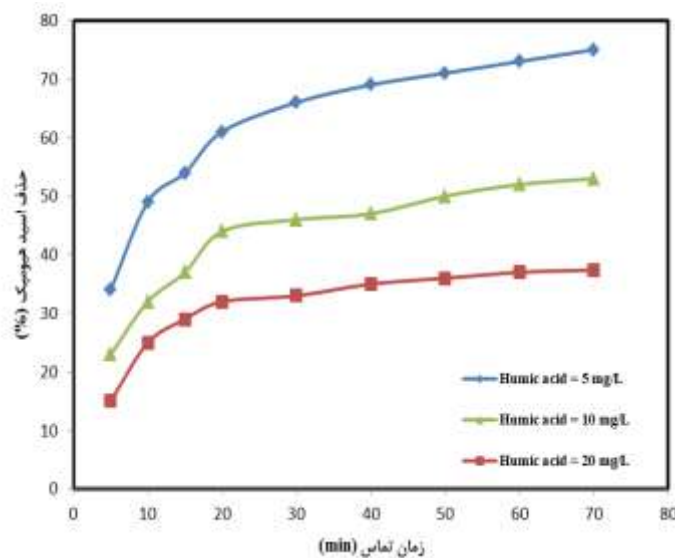
با در نظر گرفتن غلظت ثابت HA ( $10 \text{ mg/L}$ ) مورد استفاده در همه‌ی این آزمایش‌ها، افزایش راندمان‌های جذب با افزایش غلظت SAC و NAC نشان می‌دهد که افزایش تعداد مکان‌های جذب فعال به‌زای تعداد ثابتی از ملکول‌های HA در محلول و کاهش جنبش درونی ذرات ممکن است باعث این پدیده شود. Lin و همکارانش در تحقیقی که بر روی فرایند جذب اسیدهیومیک توسط ترکیب چیتوسان/زئولیت اصلاح‌شده با سورفاکتانت انجام دادند، مشاهده کردند که افزایش دز جاذب از  $0/4 \text{ g/L}$  تا  $2$ ، باعث افزایش راندمان از  $88/6\%$  به  $98/1\%$  در زمان تماس ۲۴ ساعت و غلظت HA  $50 \text{ mg/L}$  شد (۲۷). هنگامی که جرم بیشتری از NAC یا SAC در محلول HA موجود است، ملکول‌های HA بیشتری می‌توانند با مکان‌های جذب در دسترس واکنش دهند و نهایتاً درصد حذف را افزایش دهند. بالاتر بودن راندمان جذب NAC نسبت به SAC، مطلوبیت و مناسب تر بودن آن در حذف HA از آب را نشان می‌دهد.

## ۳) اثر غلظت اسید هیومیک و زمان تماس

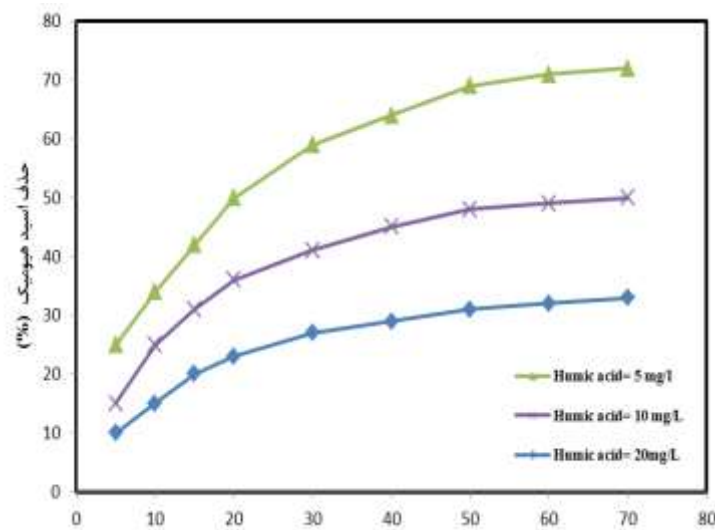
با افزایش غلظت HA، میزان جذب ماده‌ی جذب شونده در واحد سطح هر دو جاذب افزایش می‌یابد و ملکول‌های اسید هیومیک بیشتری می‌توانند در سطح جاذب‌ها جذب شوند. بدیهی است که ظرفیت جذب جاذب‌ها توسط غلظت HA تحت تاثیر قرار می‌گیرد. افزایش ظرفیت جذب هر دو جاذب با افزایش غلظت اولیه‌ی HA می‌تواند مربوط به افزایش نیروی جنبشی انتقال جرم در اثر افزایش غلظت جذب‌شونده‌ی انتقالی از محلول مائی به سطح جاذب باشد (۳۶). در همه‌ی غلظت

های اولیه، میزان HA جذب‌شده بر روی NAC و SAC با افزایش زمان بیشتر می‌شود و نهایتاً به تعادل می‌رسد. در کاربردهای صنعتی، حذف بالای HA در غلظت‌های پایین، ضروری به نظر می‌رسد. در ابتدا، میزان جذب HA بر روی NAC و SAC دارای سرعت بیشتری بود (۱۵-۰) و سپس تا رسیدن به تعادل به آهستگی افزایش می‌یافت. در شروع فرایند و غلظت‌های کم HA، سرعت جذب به علت در دسترس بودن تعداد بیشتری از محل‌های جذب، بالا بود (۳۴). Imyim و Prapalimrungs در تحقیقی که در سال ۲۰۱۰ بر روی حذف HA انجام دادند،

الف



ب



نمودار ۳: اثر غلظت اولیه HA بر جذب روی (الف) NAC، (ب) SAC ( $0.2\text{g/L}$  یا NAC)



به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت اولیه اسید هیومیک محلول، ظرفیت جذب جاذب‌های خاکستروسته برنج و خاکستر پوسته برنج اصلاح شده با  $\text{NH}_2$  به ترتیب تا ۳۵ و ۵۰ mg/g افزایش می‌یابد (۸). NAC دارای گروه‌های عاملی بیشتری است و متعاقباً محل‌های بیشتری در سطح خود برای جذب ملکول‌های HA در مقایسه با SAC دارد که در نهایت برای همه‌ی غلظت‌ها با افزایش زمان تماس منجر به کسب راندمان بالاتری می‌شود.

#### ۵) مطالعات کینتیک جذب

مشاهده‌گردید که مقادیر ظرفیت جذب تجربی ( $q_{exp}$ ) با مقدار مدل ( $q_{model}$ ) در همه‌ی غلظت‌های اولیه HA مطابقت دارد. بنابراین، این فرض اثبات می‌شود که جذب HA بر روی NAC و SAC در همه‌ی مراحل جذب، اساساً شیمیایی است و به‌طور قابل ملاحظه‌ای سرعت فرایند را تحت تاثیر قرار می‌دهد (۳۴).

تحقیقات دیگری که توسط Chen و همکارانش (۲) با استفاده از کربن فعال و Wang و همکارانش (۳۷) توسط ترکیب پلی‌آنیلین/آتاپولگیت جهت حذف اسید هیومیک از محلول‌های آبی انجام‌گردید، نشان داد که در آن‌ها نیز فرایند جذب با مدل کینتیک درجه‌ی دوم مطابقت داشت. ثابت‌های سرعت ( $k_2$ ) محاسبه‌شده از مدل کینتیک درجه‌ی دوم برای هر دو جاذب با افزایش غلظت اولیه HA کاهش می‌یابد که این خود، نشان‌دهنده‌ی جذب سریع در غلظت اولیه پایین است. این امر، می‌تواند به دلیل نسبتاً برهنه‌بودن سطح جاذب در غلظت کم HA باشد که باعث می‌گردد تعداد بیشتری از ملکول‌های HA بتوانند بر روی مکان‌های فعال جذب قرار بگیرند. اشغال این مکان‌ها در غلظت‌های بالاتر و نیروهای دفع الکترواستاتیک بین ملکول‌های HA منجر به کاهش سرعت جذب می‌شود. همچنین، مطابق جدول ۲، افزایش سرعت جذب ( $h$  یا  $k_2q_e^2$ ) با افزایش غلظت اولیه برای هر دو جاذب‌ها نشان‌می‌دهد که میزان انتقال جرم HA متناسب با افزایش غلظت‌های اولیه بهبود پیدا کرده‌است.

نکته‌ی دیگر آن‌که ظرفیت تجربی ( $q_{exp}$ ) هر دو جاذب با افزایش غلظت‌های اولیه HA بیشتر شده‌است. این حالت می‌تواند بدین صورت توضیح داده‌شود که افزایش غلظت اولیه HA منجر به کاهش در مقاومت انتقال جرم HA از محلول بر روی هر دو جاذب می‌شود (۲۰). به‌طور کلی، میزان ثابت سرعت جذب،  $k_2$  و سرعت جذب ( $h$ ) برای NAC در همه‌ی غلظت‌های HA، بالاتر از SAC است که می‌تواند مربوط به دارا بودن مکان‌های جذب فعال بیشتر NAC در واحد سطح جاذب باشد.

#### ۶) مطالعات ایزوترم جذب

باتوجه به ضریب همبستگی بالاتر ( $R^2$ ) برای ایزوترم لانگمویر نسبت به فروندلیچ برای هر دو جاذب NAC و SAC، این ایزوترم به‌عنوان ایزوترم فرایند جذب انتخاب‌گردید. در تحقیقاتی که توسط Chen و همکارانش (۲۷) Wang و همکارانش (۳) و Lin و همکارانش (۲۷) انجام‌شد، مشخص‌گردید که ایزوترم جذب اسید هیومیک توسط جاذب‌های مختلف همانند تحقیق حاضر از ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند. میزان ظرفیت جذب  $43/01-61/35 \text{ mg/g}$  برای پلی‌آنیلین/آتاپولگیت (۳۸)،  $17 \text{ mg/g}$  برای پلائی‌گوسکیت (۳)،  $45/4-62/5 \text{ mg/g}$  برای کربن فعال تهیه‌شده از بیومس (۴)،  $8/2 \text{ mg/g}$  برای آمینوپروپیل (۸) و  $10/5 \text{ mg/g}$  برای زئولیت طبیعی (۳۱) گزارش شده‌است. مشاهده‌شد که NAC ظرفیت جذب بیشتری را در مقایسه با دیگر جاذب‌های مطالعه‌شده داشت. همچنین مشخص‌گردید که NAC ظرفیت جذب بالاتری را نسبت به SAC نشان‌داد که می‌تواند مربوط به محل‌های واکنشی و فعال بیشتر موجود بر روی سطح NAC در مقایسه با SAC باشد.

داده‌های تعادلی به‌وسیله‌ی مدل‌های جذب فروندلیچ و لانگمویر بررسی‌شد. داده‌های تجربی به‌طور معقولی توانست با ایزوترم جذب لانگمویر تناسب داشته‌باشد. به‌طور کلی، بارگذاری سطحی تک‌لایه برای NAC،  $93/45 \text{ mg/g}$  و برای SAC،  $67/57 \text{ mg/g}$  محاسبه‌شد.

## تشکر و قدردانی

نویسندگان این تحقیق، مراتب تشکر و قدردانی خود را از گروه‌های مهندسی بهداشت محیط دانشگاه‌های تربیت مدرس و علوم پزشکی سبزوار که با حمایت‌های مادی و معنوی، موجبات انجام این تحقیق را میسر نمودند، اعلام می‌کنند.

بیشترین ظرفیت جذب در pH ۲ روی داد که شدت جذب الکترواستاتیک بین ملکول‌های HA و NAC بیشتر بود. مطالعات کینتیکی نشان داد که مدل درجه‌ی دوم، می‌تواند با داده‌های به دست آمده متناسب شود. نتایج نشان داد که NAC در مقایسه با SAC قادر است به‌طور قابل ملاحظه‌ای HA را از محلول‌های آبی حذف نماید.

## References

- Rauthula MS, Srivastava VC. Studies on adsorption/desorption of nitrobenzene and humic acid onto/from activated carbon. *Chem Engin J*. 2011;168(1):35-43.
- Chen JP, Wu S. Simultaneous adsorption of copper ions and humic acid onto an activated carbon. *J Colloid Interface Sci*. 2004; 280 (2): 334-42.
- Wang M, Liao L, Zhang X, Li Z. Adsorption of low concentration humic acid from water by palygorskite. *Appl Clay Sci*. 2012; 67-68:164-8.
- Daifullah AAM, Girgis BS, Gad HMH. A study of the factors affecting the removal of humic acid by activated carbon prepared from biomass material. *Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects*. 2004; 235(1-3): 1-10.
- Lorenc-Grabowska E, Gryglewicz G. Adsorption of lignite-derived humic acids on coal-based mesoporous activated carbons. *J Colloid Interface Sci*. 2005; 284(2): 416-23.
- Radian A, Carmeli M, Zadaka-Amir D, Nir S, Wakshal E, Mishael YG. Enhanced removal of humic acid from water by micelle-montmorillonite composites. Comparison to granulated activated carbon. *Appl Clay Sci*. 2011; 54(3-4): 258-63.
- McCreary JJ, Snoeyink VL. Characterization and activated carbon adsorption of several humic substances. *Water Res*. 1980; 14 (2): 151-60.
- Imyim A, Prapalimrungsi E. Humic acids removal from water by aminopropyl functionalized rice husk ash. *J Hazard Mater*. 2010;184: 775-81.
- Liang L, Luo L, Zhang S. Adsorption and desorption of humic and fulvic acids on  $\text{SiO}_2$  particles at nano and micro-scales. *Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects*. 2011; 384(1-3): 126-30.
- 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.
- Vreysen S, Maes A. Adsorption mechanism of humic and fulvic acid onto Mg/Al layered double hydroxides. *Appl Clay Sci*. 2008; 38(3-40): 237-49.
- Tian B, Chen F, Peng X, Luan Z, Jia Z. Adsorption of humic acid onto pillared bentonite. *Desalin*. 2005; 174 (2): 135-43.
- Hwang LL, Tseng H-H, Chen J-C. Fabrication of polyphenylsulfone/polyetherimide blend membranes for ultrafiltration applications. The effects of blending ratio on membrane properties and humic acid removal performance. *J Membr Sci*. 2011; 384(1-2): 72-81.
- Heo J, Kim H, Her N, Lee S, Park Y-G, Yoon Y. Natural organic matter removal in single-walled carbon nanotubes-ultrafiltration membrane systems. *Desalin*. 2012; 298: 75-84.
- Park S, Yoon T-i: The effects of iron species and mineral particles on advanced oxidation processes for the removal of humic acids. *Desalin*. 2007, 208(1-30): 181-91.
- Oguz E, Tortum A, Keskinler B. Determination of the apparent rate constants of the degradation of humic substances by ozonation and modeling of the removal of humic substances from the aqueous solutions with neural network. *J Hazard Mater*. 2008; 157(2-3): 455-63.
- Seredynska-Sobecka B, Tomaszewska M, Morawski AW. Removal of humic acids by the ozonation-biofiltration process. *Desalin*. 2006; 19891-3): 265-73.
- Anirudhan TS, Suchithra PS, Rijith S. Amine-modified polyacrylamide-bentonite composite for the adsorption of humic acid in aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects*. 2008; 326 (3):147-56.
- Wang S, Terdkiatburana T, Tade MO. Single and co-adsorption of heavy metals and humic acid on fly ash. *Sep Purif Technol*. 2008; 58 (3): 353-8.
- Moussavi G, Talebi S, Farrokhi M, Sabouti RM. The investigation of mechanism, kinetic and isotherm of

- ammonia and humic acid co-adsorption onto natural zeolite. *Chem Eng J.* 2011; 171(3): 1159-69.
21. Wang T, Liu W, Xiong L, Xu N, Ni J. Influence of pH, ionic strength and humic acid on competitive adsorption of Pb(II), Cd(II) and Cr(III) onto titanate nanotubes. *Chem Eng J.* 2013; 215–216: 366-74.
  22. Summers RS, Roberts PV. Activated carbon adsorption of humic substances: I. Heterodisperse mixtures and desorption. *J Colloid Interface Sci.* 1988; 122 (2): 367-81.
  23. Karanfil T, Chapter 7. Activated carbon adsorption in drinking water treatment. In: J.B. Teresa (Ed.): *Interface Sci Technol Elsevier*; 2006: 345-73.
  24. Cheng W, Dastgheib SA, Karanfil T. Adsorption of dissolved natural organic matter by modified activated carbons. *Water Res.* 2005; 39 (11): 2281-90.
  25. Peng X, Luan Z, Zhang H: Montmorillonite–Cu(II)/Fe(III) oxides magnetic material as adsorbent for removal of humic acid and its thermal regeneration. *Chemosphere.* 2006; 63 (2): 300-6.
  26. Liu C, Naismith N, Economy J. Advanced mesoporous organosilica material containing microporous  $\beta$ -cyclodextrins for the removal of humic acid from water. *J Chromatogr A.* 2004; 1036(2): 113-8.
  27. Lin J, Zhan Y. Adsorption of humic acid from aqueous solution onto unmodified and surfactant-modified chitosan/zeolite composites. *Chemical Engineering Journal.* 2012; 200–202: 202-13.
  28. Zhao F, Li X, Graham N. Treatment of a model HA compound (resorcinol) by potassium manganate. *Sep Purif Technol.* 2012, 91(3): 52-8.
  29. Gong X, Li W, Wang K, Hu J. Study of the adsorption of Cr(VI) by tannic acid immobilised powdered activated carbon from micro-polluted water in the presence of dissolved humic acid. *Bioresour Technol.* 2013; 141: 145-51.
  30. Han S, Kim S, Lim H, Choi W, Park H, Yoon J, Hyeon T. New nanoporous carbon materials with high adsorption capacity and rapid adsorption kinetics for removing humic acids. *Microporous Mesoporous Mater.* 2003, 58 (2):131-5.
  31. Moussavi G, Alahabadi A, Yaghmaeian K, Eskandari M. Preparation, characterization and adsorption potential of the  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -induced activated carbon for the removal of amoxicillin antibiotic from water. *Chem Eng J.* 2013; 217:119-28.
  32. Moussavi G, Hosseini H, Alahabadi A. The investigation of diazinon pesticide removal from contaminated water by adsorption onto  $\text{NH}_4\text{OH}$ -induced activated carbon. *Chem Eng J.* 2013; 214:172-9.
  33. Joseph L, Flora JRV, Park Y-G, Badawy M, Saleh H, Yoon Y. Removal of natural organic matter from potential drinking water sources by combined coagulation and adsorption using carbon nanomaterials. *Sep Purif Technol.* 2012;95:64-72.
  34. Doulia D, Leodopoulos Ch, Gimouhopoulos K, Rigas F. Adsorption of humic acid on acid-activated Greek bentonite. *J Colloid Interface Sci.* 2009; 340(2): 131-41.
  35. Tang Y, Liang S, Yu S, Gao N, J Zhang, Guo H, Wang Y. Enhanced adsorption of humic acid on amine functionalized magnetic mesoporous composite microspheres. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2012; 406: 61-7.
  36. 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.* 2010; 22 (9): 1327-34.
  37. Wang J, Han X, Ma H, Ji Y, Bi L: Adsorptive removal of humic acid from aqueous solution on polyaniline/attapulgite composite. *Chem Eng J.* 2011; 173(1): 171-7.

# Comparing the performance of NH<sub>4</sub>Cl-activated carbon with standard activated carbon for humic acid adsorption from aqueous solutions

*Samaneh Ghodrati,*

Department of Environment Health, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

*Gholamreza Moussavi,*

Department of Environment Health, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

*Ahmad Alahabadi,*

Department of Environment Health, Faculty of Health, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran

Received:16/04/2014, Revised:05/05/2014, Accepted:06/06/2014

---

## Corresponding author:

Gholamreza Moussavi,  
Tarbiat Modares University,  
Tehran, Iran  
E-mail: moussavi@modares.ac.ir

## Abstract

**Background:** Removal of humic acids during water treatment is important because it can react readily with chlorine and produce carcinogen compounds. In this study, performance, kinetic and isotherm of humic acid (HA) adsorption onto NH<sub>4</sub>Cl-induced activated carbon (NAC) has been investigated and compared to the standard activated carbon (SAC).

**Materials and Methods:** NAC and SAC were used as the adsorbent in the present work and adsorption experiments were performed in batch mode. Adsorption of humic acid (HA) on SAC and NAC as a function of solution initial pH (2-10), adsorbent dosage (0.1-0.4 g/L), contact time (5-70 min), and adsorbate concentration (5-20 mg/L) was investigated.

**Results:** NAC exhibited higher HA adsorption capacity than that of SAC and HA adsorption capacities for both decreased with increasing solution initial pH in range of 2 to 10. The HA removal efficiencies of SAC and NAC were found to increase with increasing the adsorbent dosage. The adsorption kinetics data were well fitted by pseudo-second-order equation. The mechanisms of the adsorption of HA on SAC and NAC at pH 7 may include electrostatic attraction and hydrogen bonding. The adsorption isotherm data showed that adsorption behavior of HA well fitted by Langmuir adsorption isotherm for both NAC and SAC. The maximum adsorption capacity was 93.45 and 67.57 mg/g for NAC and SAC, respectively.

**Conclusion:** The results revealed that NAC has significantly removed HA from aqueous solutions compared to SAC and even many other adsorbents. Thus NAC as a cheap and more appropriate adsorbent can be used for removal of humic substances from polluted waters.

**Key words:** Humic acid, adsorption, activated carbon, NH<sub>4</sub>Cl