

## Modification of Green Clay by HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> to Remove Humic Acid from Aqueous Solutions

Fazlzadeh M\*<sup>1</sup>, Hazrati S<sup>1</sup>, Adhami SH<sup>2</sup>

1. Department of Environmental Health Engineering, School of public Health, Ardabil University of Medical Sciences, Ardabil, Iran

2. Student research committee, Ardabil University of Medical Sciences, Ardabil, Iran

\* *Corresponding author.* Tel: +984533513428 Fax: +98 4533512004 E-mail: m.fazlzadeh@gmail.com

Received: 1 Jan, 2016 Accepted: 3 Mar, 2016

### ABSTRACT

**Objective & Background:** This study aimed to remove humic acid from aqueous solutions by green clay modified by HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Methods:** This experimental study was performed on synthetic samples in a batch system. The green clay was collected from Ardabil suburb, modified by HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with different normality and used as adsorbents. The effect of initial pH, adsorbent dose, contact time, initial humic acid concentration, temperature, and EC on humic acid removal was investigated. In addition, the fittings of adsorbs onto Langmuir and Freundlich isotherm model and pseudo-second order and pseudo-first order kinetic models were studied.

**Results:** The results showed that adsorption capacities of both adsorbents to decrease with increasing pH and adsorbent dose. The adsorption isotherm data fit with the Langmuir model for green clay modified by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (R<sup>2</sup>=0.997) and with Freundlich for the clay modified by HCl (R<sup>2</sup>=0.997). The equilibrium adsorption data tended to fit with the pseudo-first order kinetic for both adsorbents.

**Conclusion:** Based on the research results the green clay modified by HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> considerably remove humic acid from aqueous solutions and thus can be used as an inexpensive adsorbent for humic acid removal.

**Keywords:** Humic Acid; Adsorption Process; Green Clay; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl.

# اصلاح خاک سبز با اسیدسولفوریک و اسیدکلریدریک جهت حذف موثر اسیدهیومیک از محلول‌های آبی

مهدی فضل زاده<sup>۱\*</sup>، صادق حضرتی<sup>۱</sup>، شهین ادهمی<sup>۲</sup>

۱. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اردبیل، اردبیل، ایران

۲. عضو کمیته تحقیقات دانشجویی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اردبیل، اردبیل، ایران

نویسنده مسئول: تلفن: ۰۴۵۳۳۵۱۳۴۲۸، فکس: ۰۴۵۳۳۵۱۲۰۰۴، ایمیل: m.fazlzadeh@gmail.com

## چکیده

**زمینه و هدف:** این مطالعه با هدف بررسی حذف هیومیک اسید از محلول‌های آبی توسط خاک سبز اصلاح شده با اسیدسولفوریک و اسیدکلریدریک انجام گرفت.

**روش کار:** این مطالعه تجربی بر روی نمونه های سنتتیک و در حالت ناپیوسته انجام گرفت. خاک سبز از مناطق اطراف شهر اردبیل تهیه شده و با استفاده از اسید اسیدسولفوریک و اسیدکلریدریک با نرمالیت‌های مختلف اصلاح و به عنوان جاذب به کار گرفته شد. اثر pH اولیه محلول، دوز جاذب، زمان تماس، غلظت اولیه آلاینده، دما و EC بر روی حذف HA مورد بررسی قرار گرفت. همچنین تبعیت جذب از ایزوترم‌های فروندلیخ و لانگمویر و سینتیک‌های درجه اول و دوم کاذب مورد بررسی قرار گرفت.

**یافته ها:** نتایج نشان داد که با افزایش pH اولیه محلول و دوز جاذب، ظرفیت جذب هر دو جاذب کاهش می‌یابد. ایزوترم‌های جذب برای خاک سبز اصلاح شده با اسیدسولفوریک از مدل لانگمویر ( $R^2=0/997$ ) و خاک سبز اصلاح شده با اسیدکلریدریک از مدل فروندلیخ ( $R^2=0/997$ ) و سینتیک جذب برای هر دو جاذب از درجه اول کاذب تبعیت می‌کند. **نتیجه گیری:** بر مبنای نتایج حاصل از این مطالعه، خاک سبز اصلاح شده با اسیدسولفوریک و اسیدکلریدریک به طور قابل ملاحظه ای قادر به حذف HA از محلول‌های آبی است. بنابراین می‌تواند به عنوان یک جاذب ارزان قیمت و در دسترس جهت حذف مواد هیومیکی مورد استفاده قرار گیرد.

**واژه های کلیدی:** هیومیک اسید، فرآیند جذب، خاک سبز، اسیدسولفوریک، اسیدکلریدریک

دریافت: ۹۴/۱۰/۱۱ پذیرش: ۹۴/۱۲/۱۳

## مقدمه

شایع‌ترین آمفی فیلک در منابع آب‌های سطحی، مواد آلی طبیعی (NOM) هستند. قسمت اعظم NOMها را مواد هیومیکی تشکیل می‌دهند (۱). مواد هیومیکی پلی الکترولیت‌های آلی محلول هستند که از تجزیه مواد گیاهی و حیوانی در محیط‌های آبی تشکیل می‌شوند (۲). مواد هیومیکی از نظر ساختاری مخلوط بزرگی از ماکرومولکول‌ها با ظاهر زرد تا سیاه، اسیدی و به طور کلی ناهمگن هستند. آنها از کربن، اکسیژن، هیدروژن و گاهی اوقات مقدار کمی نیتروژن، فسفر و گوگرد

تشکیل شده‌اند. حلالیت آن‌ها در محیط‌های آبی نیز به تعداد گروه‌های COOH و OH بستگی دارد (۳). مواد هیومیکی بر اساس حلالیتشان تحت شرایط اسیدی یا قلیایی در محلول‌های آبی به هیومین، HA و FA تقسیم می‌شوند (۴). HA یکی از اجزای اصلی مواد هیومیکی است که با تجزیه میکروبی بیومولکول‌ها افزایش می‌یابد (۵) و بخش قابل توجهی (۹۰-۴۰٪) از مواد آلی محلول (DOM) موجود در تقریباً همه منابع آبی را تشکیل می‌دهد (۶). HA دارای ویژگی‌های آلیفاتیک و آروماتیک بوده، وزن مولکولی

۱۰ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد (۱۱). طبق EPA غلظت HA در آب آشامیدنی نبایستی از ۲mg/l تجاوز کند (۱۴). این مواد به عنوان یکی از پیش‌سازهای اصلی محصولات جانبی گندزدایی خصوصاً THM و HAA شناخته شده‌اند که احتمال سرطانزایی و تاثیر نامطلوب بر بافت‌های کلیوی، کبدی، عصبی و تناسلی از جمله عوارض بهداشتی آن‌ها محسوب می‌شود (۱۶، ۱۵). روش‌های زیادی برای حذف اسیدهیومیک از محیط‌های آبی وجود دارد، از جمله این روش‌ها انعقاد (۱۷)، فیلتراسیون غشایی (۱۸)، تبادل یون (۱۹)، ازن‌زنی بیوفیلتراسیون (۱۲)، AOP (۲۰) و جذب (۲۱) را می‌توان نام برد. فرایند انعقاد، حجم زیادی لجن تولید می‌کند و نیاز به هزینه‌های عملیاتی بالایی دارد. تبادل یونی مقادیر بالایی نمک و مواد هومیک را احیا می‌کند. فرآیندهای غشایی تولید فاضلاب مایع می‌کنند و مواد هومیک تمایل به مسدود کردن غشا دارند و در نتیجه کاربرد غشا در این زمینه محدود می‌گردد (۲۲). جذب به دلیل سادگی و کم هزینه بودن روش تاییدشده‌ای برای حذف اسیدهیومیک در آب است. بر این اساس جاذب‌های زیادی شامل کربن فعال (۲۳)، رزین (۲۴)، بیوپلیمرها (چیتوزان) (۳)، ژئولیت (۷) و اکسیدهای آهن (۲۵) برای جذب هیومیک اسید مورد استفاده قرار گرفته‌اند. این جاذب‌ها معمولاً گران بوده و در سال‌های اخیر استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت مورد توجه قرار گرفته است. بنابراین نیاز است تا با استفاده از توسعه مواد ارزان قیمت و در دسترس، هیومیک اسید را به طور اقتصادی و کارآمد حذف نمود. خاک‌های رنگی از جمله سبز در مناطق اطراف شهرستان اردبیل به وفور یافت شده و به راحتی قابل تهیه و استفاده می‌باشد. با توجه به مطالعات انجام‌شده مشخص شد که تاکنون مطالعه‌ای با استفاده از خاک سبز بر روی حذف هیومیک اسید انجام نشده است، بنابراین هدف از انجام این تحقیق استفاده از شکل اصلاح شده خاک سبز با اسیدسولفوریک و

آن از صدها تا چند هزار است (۲۵۰۰۰-۵۰۰) (۷). ساختار اسیدهیومیک با توجه به مقدار نمک، pH و غلظت متفاوت است، در غلظت کم و در حضور مقدار کمی نمک و مقدار pH در محدوده ۹/۵-۶/۵، ساختار آن خطی است. در غلظت بالا و همراه با نمک ساختار کروی تشکیل می‌دهد. با توجه به تفاوت اندازه آن، در قدرت‌های یونی مختلف و pH، خواص انتشار آن متفاوت است. در قدرت یونی بالا و pH پایین به دلیل ساختار کروی سریع‌تر انتشار می‌یابد (۸). بار منفی مواد هیومیکی نقل و انتقالات فلزات مختلف و عناصر دیگر همچون برم (افزایش سمیت و تشدیدکننده تولید فراورده‌های جانبی سمی) را افزایش می‌دهد (۹). نگرانی رو به رشدی در رابطه با اثرات نامطلوب HA روی موجودات زنده به دلیل عدم زیست تخریب پذیری آن، طبیعت پایدار و تمایل بالا برای جذب آلاینده‌های مختلف از جمله فلزات سنگین و آفت‌کش‌ها وجود دارد (۱۰). گزارش شده مصرف مقادیر زیاد HA ممکن است یکی از علل بیماری بلکه فوت باشد (۱۱). علاوه بر این، حضور مواد هومیک در آب باعث تغییر خواص شیمیایی میکروآلاینده‌ها و انتقال آن‌ها در فواصل طولانی به دلیل توانایی ترکیب با آلاینده‌های آب گریز می‌شود. تغییرات خواص میکروآلاینده‌ها عبارتند از: افزایش حلالیت ترکیبات غیرقطبی در آب، هیدرولیز آفت‌کش‌ها و کاهش جذب هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای توسط میکروارگانیزم‌ها (۱۲). در سیستم‌های محیطی، مواد هومیک نقش مهمی در مسائل مربوط به کیفیت آب ایفا می‌کنند: الف) تولید محصولات جانبی گندزدایی (DBPs) مانند تری‌هالومتان‌ها (سرطانزای انسانی) توسط واکنش با کلر در تصفیه آب؛ ب) افزایش نقل و انتقال آلاینده‌های آلی آب‌گریز یا فلزات سنگین با اتصال به آنها؛ ج) باعث رشد باکتری در سیستم‌های توزیع آب با حضور به عنوان منبع غذایی؛ و د) القای طعم و رنگ نامطبوع در آب آشامیدنی (۱۳). غلظت مواد هومیکی به طور کلی در آب‌های طبیعی ۰/۱ تا

اسیدکلریدریک در حذف اسیدهیومیک از آب تعیین گردید.

## روش کار

### آماده سازی جاذب

خاک‌های سبز از منطقه سرچم اردبیل جمع‌آوری شده و پس از کوبیدن آرام، با استفاده از الک، جداسازی و تمیزسازی دانه‌های خاک انجام شد. پس از آن دانه‌های تمیز شده در زیر آفتاب نگهداری شد تا کاملاً رطوبت آن گرفته شود. سپس خاک‌ها چندین بار با آب مقطر دو بار تقطیر شسته شد تا رنگ و ناخالصی‌های خاک‌ها از بین برود. بعد از اینکه چندین مرتبه خاک‌ها با آب مقطر شستشو داده شد، به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد خشک گردید تا آب موجود در خلل و فرج از بین برود. بعد از خشک شدن دانه‌های گرانولی خاک‌ها با مش ۱۰ جداسازی شده و در ظرفی مخصوص به دور از رطوبت نگهداری شد تا در مواقع نیاز از آن استفاده شود.

### اصلاح جاذب

برای اصلاح، جاذب آماده شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق در تماس با HCl و  $H_2SO_4$  با نرمالیت ۱/۰ و ۵ قرار گرفت تا جاذب مورد اصلاح قرار گیرد. بعد از این مدت خاک‌ها چندین بار با آب بدون یون شسته شد تا اسید اضافی حذف گردد. بعد از شستشوی کامل، جاذب تهیه شده در فور ۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت تا خشک گردید.

### روش آزمایش

این تحقیق تجربی بوده و به صورت ناپیوسته در ارلن‌هایی به حجم ۲۵۰ سی سی بر روی شیکر انجام شد. محلول استوک ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر اسیدهیومیک با حل کردن مقدار ۱ گرم از پودر اسیدهیومیک داخل ۱۰۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه تهیه شد. جهت ساخت محلول استوک از پودر

اسیدهیومیک تهیه شده از شرکت سیگما آلد ریچ استفاده گردید. برای تهیه غلظت‌های مختلف، از رقیق سازی محلول استوک استفاده گردید. همچنین در صورت نیاز به تنظیم pH، با استفاده از HCl و NaOH یک نرمال، pH محلول تنظیم شد. سپس دوز مشخصی از جاذب وزن شده و به نمونه داخل ارلن اضافه گردید و بی درنگ بر روی شیکر گذاشته و دور هم زدن تنظیم شد. در طول انجام واکنش جذب، ارلن‌های حاوی نمونه توسط همزن مغناطیسی و مگنت هم زده شد. پس از زمان تماس مشخص، نمونه از روی شیکر برداشته شده و بعد از سانتریفوز با دور ۱۳۵۰۰ rpm به مدت ۵ دقیقه، از فیلتر ۰/۴۵ میکرون عبور داده شد. نمونه صاف شده جهت سنجش مقدار اسیدهیومیک باقیمانده مورد استفاده قرار گرفت. مهمترین متغیرهای مورد بررسی در این آزمایش، اثر قدرت اسیدی بر روی اصلاح خاک سبز (نرمالیت‌های ۰/۱ و ۵)، pH اولیه محلول با دامنه ۱۱-۲ (۱۱ و ۹-۷-۶-۴)، دوز جاذب (۱-۱۰ gr/L) (۱۰-۸-۶-۴-۲-۱) زمان واکنش ۵-۴۵ دقیقه (دقیقه ۴۵-۳۰-۲۰-۱۵-۱۰-۵)، و غلظت اولیه اسیدهیومیک (۵-۱۰۰ mg/L) (۵-۱۰۰ mg/L و ۵۰-۲۰-۵) دما ۴۰-۱۰ درجه سانتی گراد (۴۰-۳۰-۲۰-۱۰) و قدرت یونی (۰/۱-۲ gr/L) (۰/۱-۲-۱/۵-۱-۱/۵-۱-۰/۵-۰/۱-۰/۱) بود. برای اطمینان از تکرار نتایج، هر مرحله از آزمایش دو بار تکرار و میانگین نتایج گزارش شد.

### روش‌های آنالیز

در این تحقیق برای سنجش مقدار اسیدهیومیک از روش رنگ سنجی با استفاده از اسپکتروفتومتر Lambda 25 ساخت شرکت Perkin Elmer در طول موج ۲۵۴ نانومتر بر اساس روش‌های ارائه شده در کتاب استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب (۲۶) استفاده شد. جهت بررسی خصوصیات جاذب‌های مورد استفاده از جمله ساختار کریستالی، عوامل فعال و همچنین مشاهده ساختار میکروسکوپی از آزمایش‌های FTIR و SEM استفاده گردید.

اسید کلریدریک به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی و خمشی گروه‌های هیدروکسیل مولکول‌های آب موجود در خاک می‌باشد. پیک مشاهده در باند ۱۰۳۵ مربوط به ارتعاش کششی Si—O می‌باشد و همچنین پیک‌های مشاهده شده در ۷۹۵، ۵۱۷ و ۴۶۷ به ترتیب مربوط به دگرشکلی و حالت خمشی Si—O، ارتعاش خمشی Si—O—Si و ارتعاش خمشی AL—O—Si می‌باشد. همچنین در خاک سبز اصلاح شده با اسید کلریدریک یک پیک در  $616\text{ CM}^{-1}$  در ساختار ایجاد گردیده که مربوط به ارتعاش جفت AL—O و Si—O می‌باشد (۲۷-۳۰).

#### ب) آنالیز SEM در تعیین مورفولوژی سطح خاک سبز

به منظور تایید جذب HA در خاک سبز و به دست آوردن اطلاعات بیشتر در رابطه با تغییر مورفولوژی سطح خاک سبز پس از جذب HA، از تکنیک SEM استفاده شد. همانطور که در شکل‌های ۸-۵ نشان داده شده است خاک سبز اصلاح شده با اسید سولفوریک و اسید کلریدریک ساختار سطحی نامنظم و حفره حفره دارد که نشان‌دهنده سطح بالای خاک‌های اصلاح شده با اسید است که یک ویژگی مطلوب برای جذب هیومیک اسید می‌باشد. همچنین، ویژگی‌های سطح جاذب بعد از جذب هیومیک اسید، متفاوت از خاک سبز اصلاح شده قبل از استفاده برای جذب هیومیک اسید بود. در تصاویر به دست آمده مولکول‌های HA روی سطح خاک به خوبی قابل مشاهده‌اند.

جهت تعیین pH نقطه صفر جاذب‌ها، ۲۵۰ میلی لیتر آب مقطر در ۱۲ ارلن مایر ریخته شد و pH آن توسط HCl و NaOH در محدوده ۱۲-۲ تنظیم گردید. سپس مقدار ۰/۱g از جاذب به هر کدام اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت با دور ۲۰۰rpm اختلاط داده شد، پس از زمان تماس مذکور، pH نهایی اندازه‌گیری و در مقابل pH اولیه رسم گردید. محل برخورد خط pH اولیه و pH نهایی بعد از ۲۴ ساعت، نشان‌دهنده pH نقطه صفر جاذب‌ها بود. جهت تعیین درصد حذف و ظرفیت جذب HA به ترتیب از معادلات ۱ و ۲ استفاده شد:

$$\text{(رابطه ۱)} \quad = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{M} \quad \text{(رابطه ۲)}$$

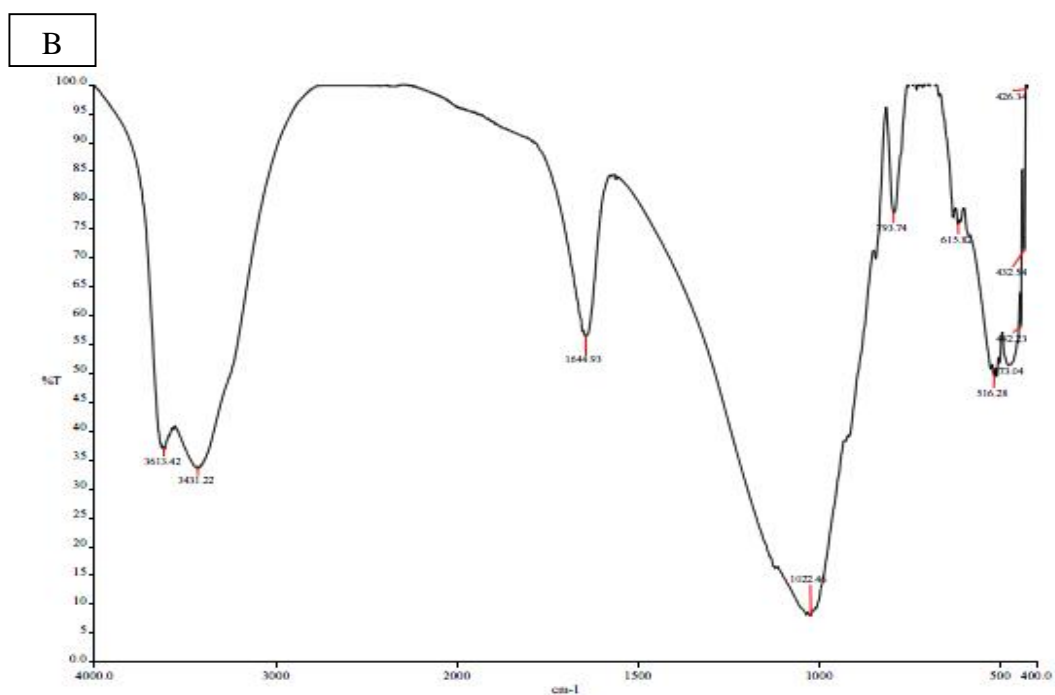
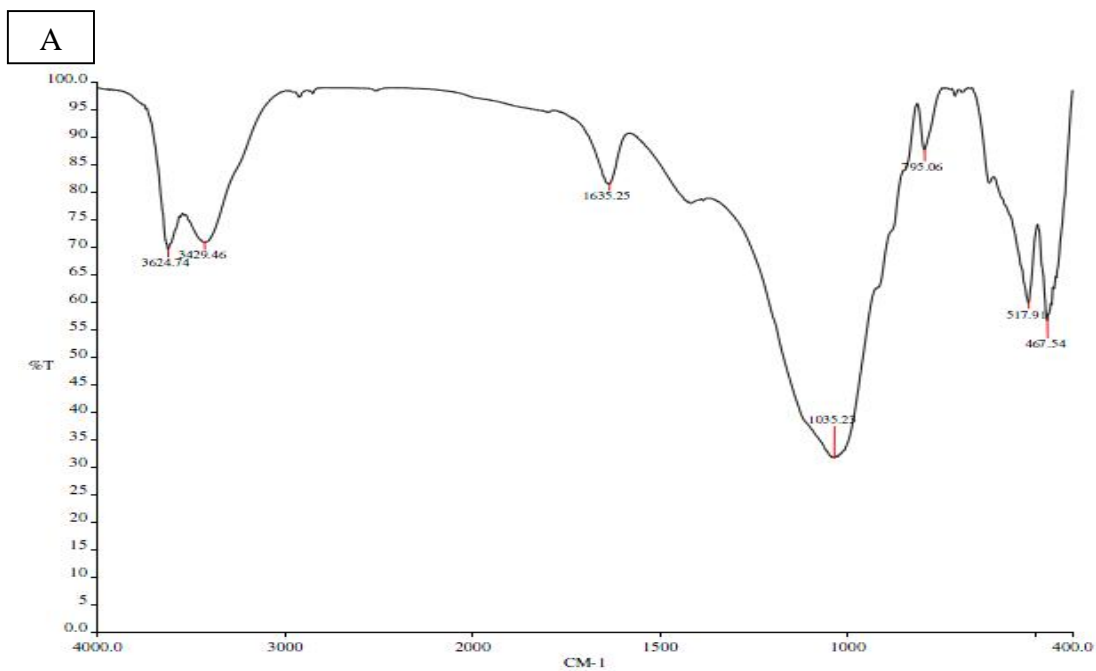
که  $C_0$  غلظت اولیه اسید هیومیک (میلی گرم بر لیتر)،  $C_t$  غلظت اسید هیومیک (میلی گرم بر لیتر) در زمان  $t$ ،  $V$  حجم محلول (لیتر)،  $M$  جرم جاذب (گرم) می‌باشد (۱۱).

#### یافته‌ها

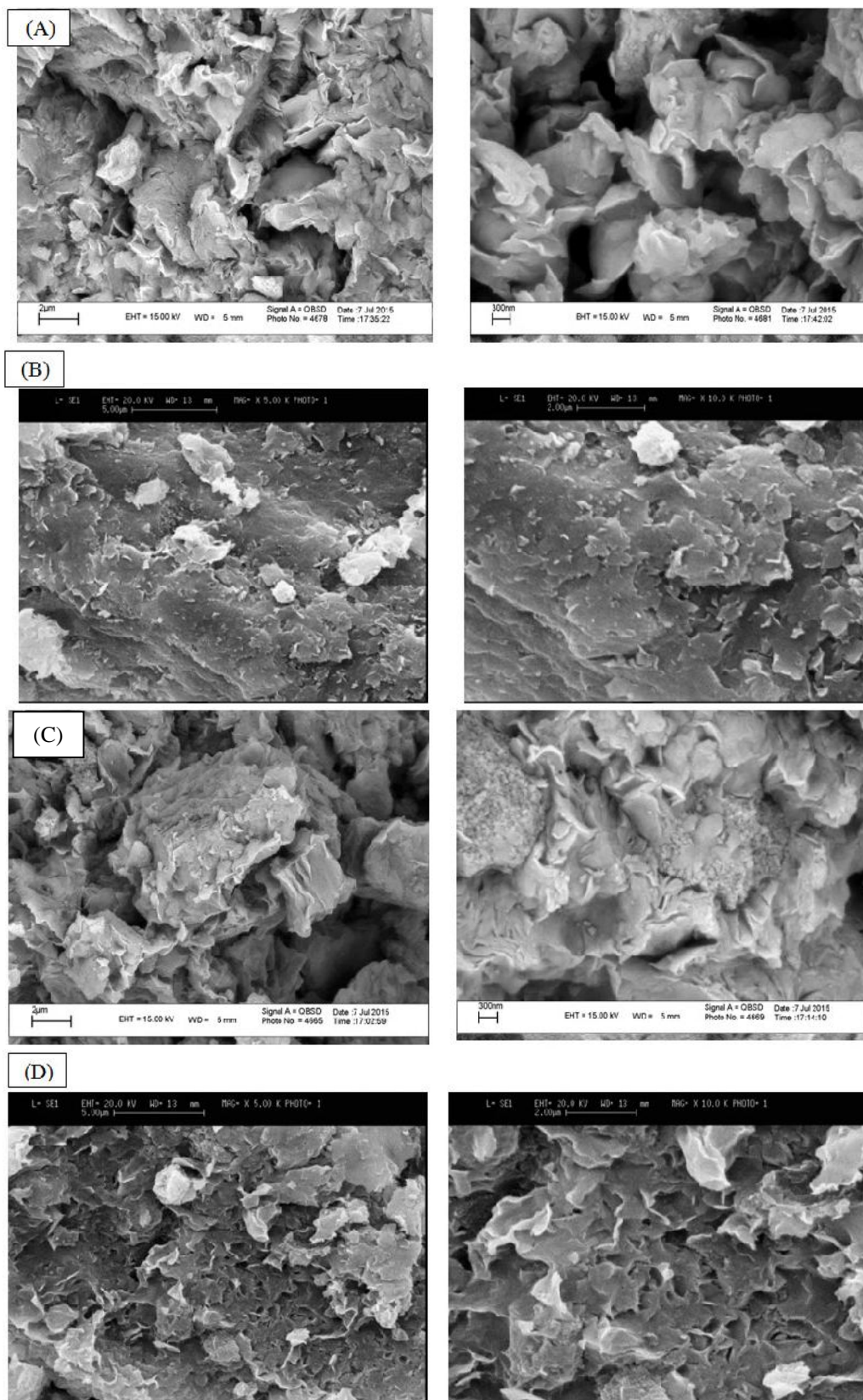
##### مشخصات جاذب

#### الف) آنالیز FTIR در تعیین گروه‌های عاملی خاک سبز

نتایج حاصل از FTIR برای خاک سبز اصلاح شده با اسید سولفوریک و اسید کلریدریک قبل و بعد از مواجهه با اسید هیومیک در فرکانس  $4000-400\text{ CM}^{-1}$  در نمودار ۱ نشان داده شده است. جایگاه  $3624$  در خاک سبز اصلاح شده با اسید سولفوریک و اسید کلریدریک مربوط به ارتعاشات کششی O—H ساختاری می‌باشد و پیک  $3429\text{ CM}^{-1}$  و  $1635$  در خاک سبز اصلاح شده با اسید سولفوریک و



نمودار ۱. آنالیز FTIR خاک سبز؛ A: خاک سبز اصلاح شده با اسیدسولفوریک قبل از جذب اسیدهیومیک، B: خاک سبز اصلاح شده با اسیدکلریدریک قبل از جذب اسیدهیومیک



شکل ۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی از خاک‌های سبز اصلاح شده: A: خاک سبز اصلاح شده با اسید سولفوریک قبل از جذب اسید هیومیک؛ B: خاک سبز اصلاح شده با اسید سولفوریک بعد از جذب اسید هیومیک؛ C: خاک سبز اصلاح شده با اسید کلریدریک قبل از جذب اسید هیومیک؛ D: خاک سبز اصلاح شده با اسید کلریدریک بعد از جذب اسید هیومیک

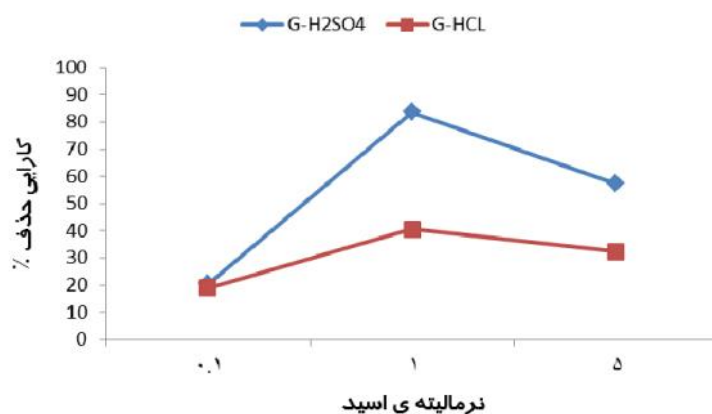
**ج) pH نقطه صفر**

pH نقطه صفر برای خاک سبز اصلاح شده با اسیدسولفوریک و اسیدکلریدریک به ترتیب برابر ۵/۱۵ و ۶/۶۲ به دست آمد که نشان‌دهنده آن است در بالای pH نقطه صفر بار روی جاذب منفی و در زیر آن نقطه بار روی سطح جاذب مثبت می‌باشد.

**اثر قدرت اسیدی**

جهت تعیین اثر قدرت اسیدی بر روی اصلاح خاک سبز، جذب HA توسط خاک سبز اصلاح شده با محلول  $H_2SO_4$  با نرمالیت‌های ۰/۱، ۱ و ۵، همچنین خاک سبز اصلاح شده با محلول HCL با نرمالیت‌های ۰/۱، ۱ و ۵ انجام شد که نتایج آن در نمودار ۲ آورده شده است. همانطور که از نمودار ۴ مشخص

می‌گردد خاک سبز اصلاح شده با اسیدسولفوریک و اسیدکلریدریک ۱ نرمال بیشترین کارایی را نسبت به خاک سبز اصلاح شده با اسید ۰/۱ و ۵ نرمال نشان می‌دهد، به طوری که کارایی حذف خاک سبز اصلاح شده با اسیدسولفوریک ۰/۱، ۱ و ۵ نرمال به ترتیب ۲۰/۵-۸۳/۷ و ۵۷/۳۵ درصد و کارایی حذف خاک سبز اصلاح شده با اسیدکلریدریک ۰/۱، ۱ و ۵ نرمال به ترتیب ۱۹-۴۰/۵۵ و ۳۲/۴ درصد می‌باشد. همچنین خاک سبز اصلاح شده با  $H_2SO_4$  کارایی حذف بیشتری نسبت به خاک سبز اصلاح شده با HCL نشان داد.



نمودار ۲. تأثیر نرمالیت اسیدها بر روی اصلاح خاک سبز (غلظت اولیه HA: ۲۰ میلی گرم بر لیتر، دوز جاذب: ۲ گرم بر لیتر، زمان واکنش: ۳۰ دقیقه)

**اثر pH اولیه محلول**

نتایج مربوط به ظرفیت جذب و کارایی حذف اسیدهیومیک در pHهای مختلف و زمان ۴۵ دقیقه برای محلول سنتتیک در نمودار ۳ آمده است. با توجه به نمودار مذکور با افزایش pH از ۲ به ۱۱ ظرفیت جذب توسط هر دو جاذب به طور چشمگیری کاهش می‌یابد. به طوری که ظرفیت جذب توسط خاک سبز اصلاح شده با اسیدسولفوریک، از ۲/۴۹mg/g در pH برابر ۲ به ۱/۶۱mg/g در pH برابر ۱۱ رسیده است. همین روند برای خاک سبز اصلاح شده با

اسیدکلریدریک نیز وجود داشته، به طوری که ظرفیت جذب از ۲/۴۲mg/g در pH برابر ۲ به ۱/۱۱mg/g در pH برابر ۱۱ کاهش یافته است. به طور مشابه با افزایش pH از ۲ به ۱۱، کارایی حذف نیز توسط هر دو جاذب کاهش می‌یابد. به طوری که کارایی حذف توسط خاک سبز اصلاح شده با اسیدسولفوریک، از ۹۹/۶ درصد در pH برابر ۲ به ۶۴/۴ درصد در pH برابر ۱۱ رسیده است. همین روند برای خاک سبز اصلاح شده با اسیدکلریدریک نیز وجود داشته به طوری که کارایی حذف از ۹۷ درصد در pH برابر ۲

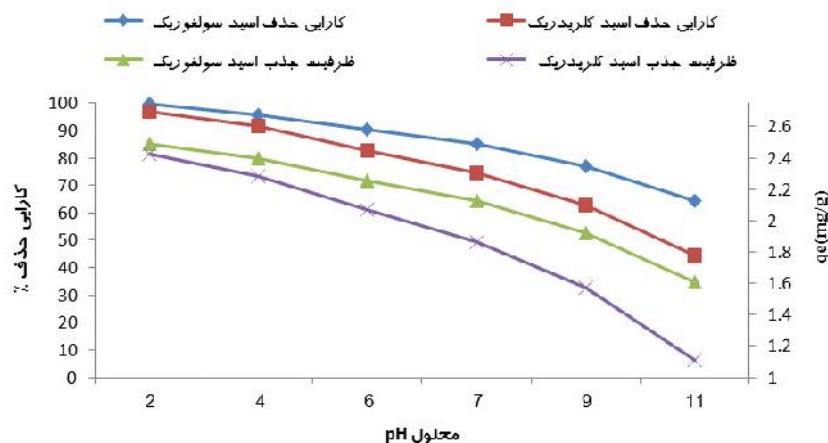


به  $0.5 \text{ mg/g}$  کاهش می‌یابد. همچنین برای خاک سبز اصلاح شده با اسید کلریدریک نیز با افزایش دوز جاذب از  $1 \text{ g/l}$  به  $10 \text{ g/l}$  ظرفیت جذب از  $2.95 \text{ mg/g}$  به  $0.47 \text{ mg/g}$  کاهش می‌یابد. همچنین با افزایش دوز جاذب، کارایی حذف برای هر دو جاذب افزایش می‌یابد. به طوری که با افزایش دوز جاذب از  $1 \text{ g/L}$  به  $10 \text{ g/L}$ ، کارایی حذف برای خاک سبز اصلاح شده با اسید سولفوریک از  $92.8$  درصد به  $99.8$  درصد و کارایی حذف برای خاک سبز اصلاح شده با اسید کلریدریک نیز از  $59$  درصد به  $94.4$  درصد افزایش می‌یابد.

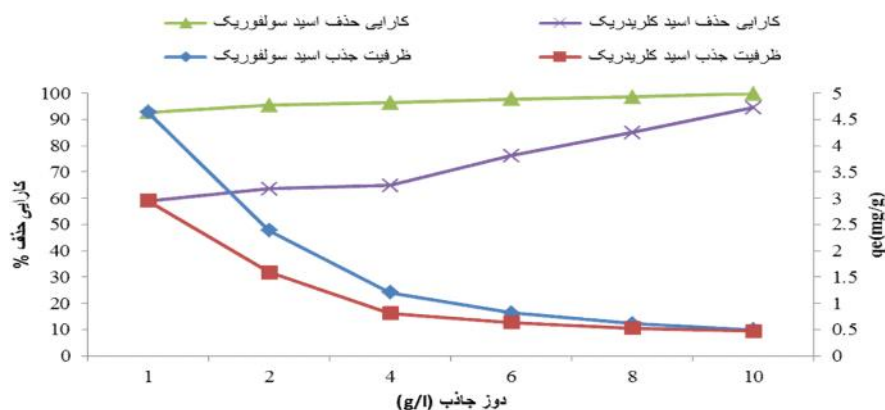
به  $44/4$  درصد در pH برابر با ۱۱ کاهش یافته است. به طور کلی نمودار نشان می‌دهد کارایی خاک سبز اصلاح شده با اسید سولفوریک بیشتر از خاک سبز اصلاح شده با اسید کلریدریک است.

#### اثر دوز جاذب

نتایج حاصل از تأثیر مقادیر مختلف ماده جاذب بر ظرفیت جذب و کارایی حذف اسید هیومیک در pH برابر ۲ و زمان تماس ۴۵ دقیقه در نمودار ۴ نشان داده شده است. همانطور که نمودار نشان می‌دهد، با افزایش دوز جاذب، ظرفیت جذب برای هر دو جاذب کاهش می‌یابد. به طوری که برای خاک سبز اصلاح شده با اسید سولفوریک، با افزایش دوز جاذب از  $1 \text{ g/L}$  به  $10 \text{ g/L}$  ظرفیت جذب از  $4.64 \text{ mg/g}$  به



نمودار ۳. تأثیر pH اولیه محلول بر روی ظرفیت جذب و کارایی حذف اسید هیومیک توسط خاک سبز اصلاح شده با اسید سولفوریک و اسید کلریدریک (غلظت اولیه HA: ۵ میلی گرم بر لیتر، دوز جاذب: ۲ گرم بر لیتر، سرعت اختلاط: ۲۰۰ rpm، زمان واکنش: ۴۵ دقیقه)

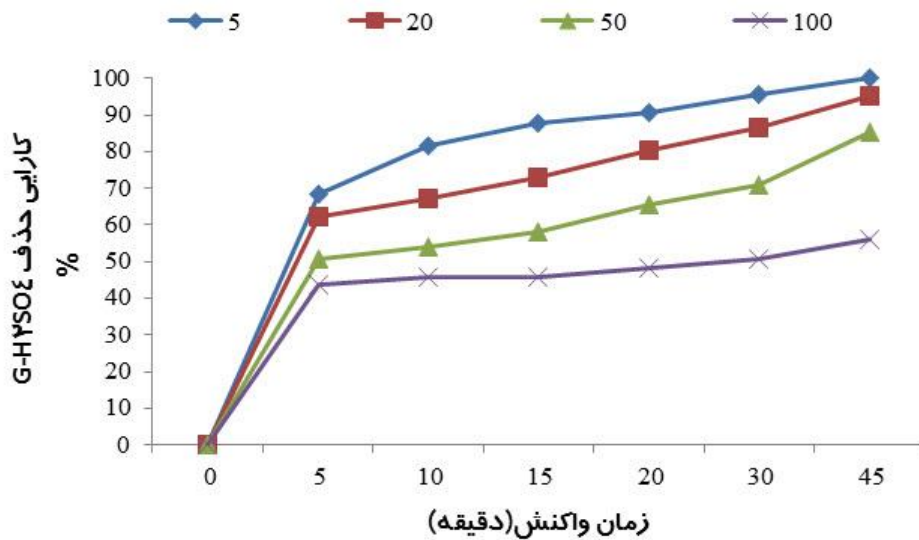


نمودار ۴. تأثیر دوز جاذب بر روی ظرفیت جذب و کارایی حذف اسید هیومیک (غلظت اولیه HA: ۵ میلی گرم بر لیتر، pH: ۲، سرعت اختلاط: ۲۰۰ rpm، زمان واکنش: ۴۵ دقیقه)

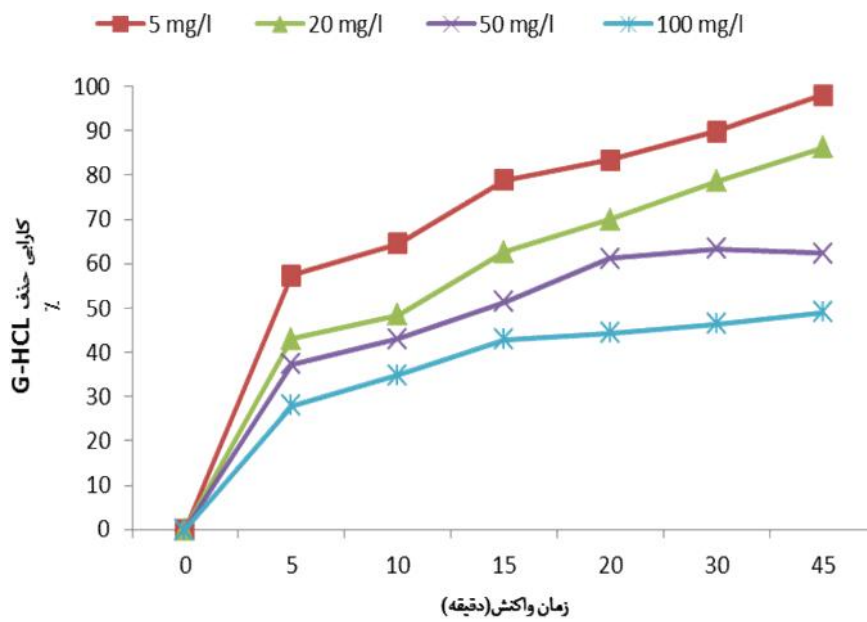
**اثر زمان واکنش و غلظت اولیه HA**

نتایج حاصل از تأثیر زمان تماس بر راندمان حذف اسیدهیومیک توسط خاک سبز اصلاح شده با اسیدسولفوریک و اسیدکلریدریک در نمودار ۵ نشان داده شده است. با توجه به شکل مشخص می شود که با افزایش زمان تماس، کارایی حذف اسیدهیومیک توسط هر دو جاذب افزایش یافته است. به طوری که در زمان تماس ۵ دقیقه و غلظت اولیه ۵ میلی گرم بر لیتر اسیدهیومیک، راندمان حذف برای خاک سبز اصلاح شده با اسیدسولفوریک و اسیدکلریدریک به ترتیب برابر با ۶۸/۴ درصد و ۵۷/۴ درصد بوده است که با افزایش زمان تماس به ۴۵ دقیقه، راندمان حذف به ترتیب به ۱۰۰ درصد و ۹۸ درصد رسیده است. همانطور که در این شکلها مشخص است قسمت بیشتر حذف HA در ۵ دقیقه اول اتفاق می افتد که این نشان دهنده سطحهای زیاد این جاذب، بنابراین جذب HA می باشد. این روند برای غلظت های بالای

اسیدهیومیک نیز اتفاق می افتد به طوری که برای غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر اسیدهیومیک در زمان تماس ۵ دقیقه، کارایی حذف برای خاک سبز اصلاح شده با اسیدسولفوریک و اسیدکلریدریک به ترتیب برابر با ۴۳/۶۳ درصد و ۲۷/۹۵ درصد بوده است که با افزایش زمان تماس به ۴۵ دقیقه، راندمان حذف به ترتیب به ۵۶/۰۶ درصد و ۴۹/۰۱ درصد رسیده است. همچنین با افزایش غلظت از ۵ mg/L به ۱۰۰ mg/L، راندمان حذف برای هر دو جاذب کاهش می یابد به طوری که در زمان تماس ۴۵ دقیقه و غلظت اولیه ۵ mg/L اسیدهیومیک، راندمان حذف برای خاک سبز اصلاح شده با اسیدسولفوریک و اسیدکلریدریک به ترتیب برابر با ۱۰۰ درصد و ۹۸ درصد بوده است که با افزایش غلظت اولیه اسیدهیومیک به ۱۰۰ mg/L، راندمان حذف به ترتیب به ۵۶/۰۶ درصد و ۴۹/۰۱ درصد رسیده است.



(a)



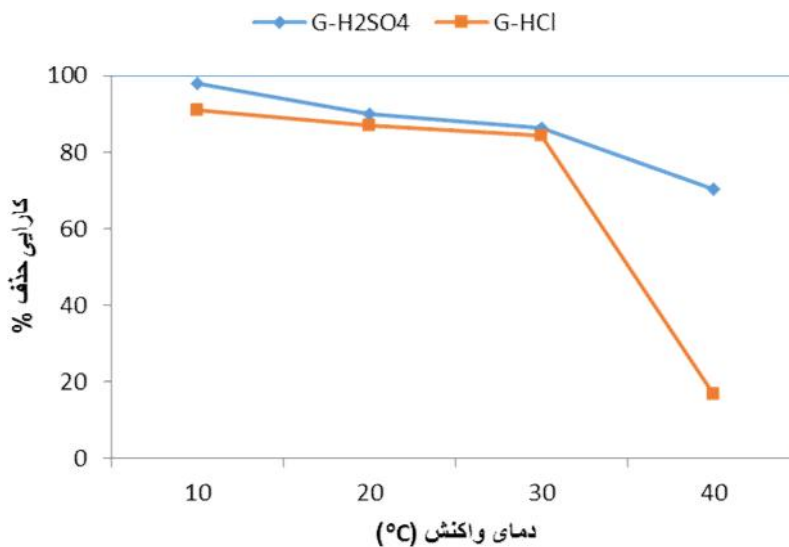
(b)

نمودار ۵. تأثیر غلظت- زمان بر روی کارایی حذف اسید هیومیک توسط خاک سبز اصلاح شده با اسید سولفوریک (a) و خاک سبز اصلاح شده با اسید کلریدریک (b) (دوز جاذب: ۲ گرم بر لیتر، pH: 7، سرعت اختلاط: 200 rpm)

راندمان حذف برای خاک سبز اصلاح شده با اسید سولفوریک و اسید کلریدریک به ترتیب از ۹۷/۸ درصد به ۷۰/۴ درصد و از ۹۰/۸ درصد به ۱۶/۸ درصد کاهش می‌یابد.

#### اثر دما

نتایج حاصل از تأثیر دماهای مختلف بر راندمان حذف اسید هیومیک در نمودار ۶ نشان داده شده است. با توجه به شکل مشخص می‌شود که با افزایش دما از ۱۰ درجه سانتی‌گراد به ۴۰ درجه سانتی‌گراد

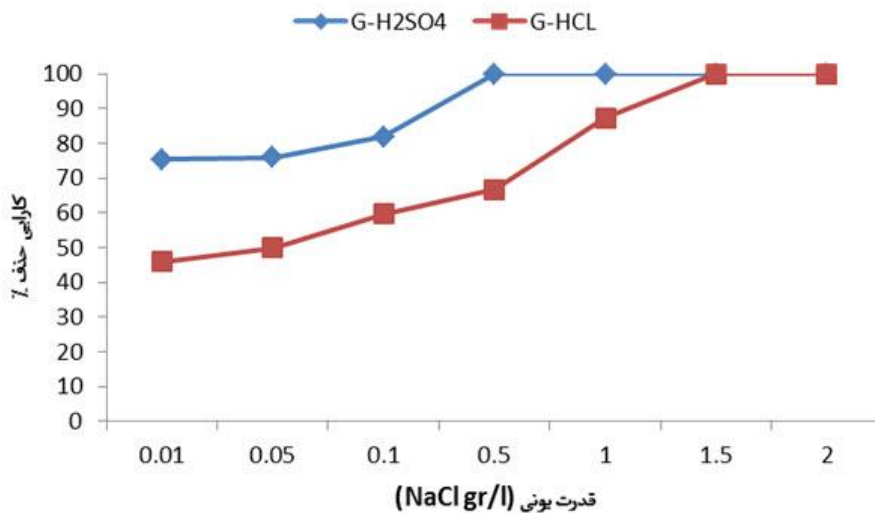


نمودار ۶. تأثیر دما بر کارایی حذف اسید هیومیک توسط خاک سبز اصلاح شده با اسید سولفوریک و اسید کلریدریک (غلظت اولیه HA: ۵ میلی‌گرم بر لیتر، pH: ۲، سرعت اختلاط: ۲۰۰ rpm، زمان واکنش: ۴۵ دقیقه، دوز: ۱۰ گرم بر لیتر)

**اثر قدرت یونی**

جذب HA بر روی خاک سبز اصلاح شده با اسیدسولفوریک و اسیدکلریدریک ممکن است با حضور نمک تحت تاثیر قرار گیرد. در مطالعه حاضر، قدرت یونی محلول با استفاده از NaCl تنظیم شد. نتایج به دست آمده در نمودار ۷ نشان داده شده است. همانطور که شکل نشان می‌دهد، افزایش قدرت یونی باعث افزایش جذب HA می‌شود به طوری که با افزایش نمک از ۰/۱ g/l به ۲ g/l، کارایی حذف اسیدهیومیک برای خاک سبز اصلاح شده با اسیدسولفوریک، از ۷۵/۴ درصد به ۱۰۰ درصد و

برای خاک سبز اصلاح شده با اسیدکلریدریک از ۶۶ درصد به ۱۰۰ درصد افزایش می‌یابد. همچنین خاک سبز اصلاح شده با اسیدسولفوریک کارایی بیشتری نسبت به خاک سبز اصلاح شده با اسیدکلریدریک دارد، به طوری که راندمان ۱۰۰ درصد برای خاک سبز اصلاح شده با اسیدسولفوریک در مقدار نمک ۰/۵g/l و برای خاک سبز اصلاح شده با اسیدکلریدریک در مقدار نمک ۱/۵ g/l حاصل شده است.



نمودار ۷. تأثیر نمک بر کارایی حذف اسیدهیومیک توسط خاک سبز اصلاح شده با اسیدسولفوریک و اسیدکلریدریک

**مطالعات سینتیک جذب**

سینتیک جذب، بیان کننده ی سرعت جذب اسیدهیومیک بر روی جاذبها می‌باشد که این سرعت جذب، زمان رسیدن به تعادل را کنترل می‌نماید. برای ارزیابی سرعت انتقال جرم اسیدهیومیک بر روی جاذب خاک اصلاح شده با اسیدسولفوریک و اسیدکلریدریک، سینتیک جذب بر اساس داده‌های حاصل از مرحله آزمایش تعادل از دو مدل درجه اول کاذب و درجه دوم کاذب استفاده گردید.

شکل خطی مدل درجه اول کاذب<sup>۱</sup> به شرح زیر می‌باشد:

$$\log C_t = (K_1/2.303) + \log C_0 \quad (\text{رابطه ۳})$$

که در آن  $C_t$  (mg/L) به معنی غلظت باقیمانده اسیدهیومیک در زمان  $t$  و  $C_0$  (mg/g) به معنای غلظت اولیه اسیدهیومیک می‌باشد و  $K_1$  (1/min) بیان کننده ثابت سرعت درجه اول کاذب می‌باشد.

شکل خطی مدل درجه دوم کاذب<sup>۲</sup>:

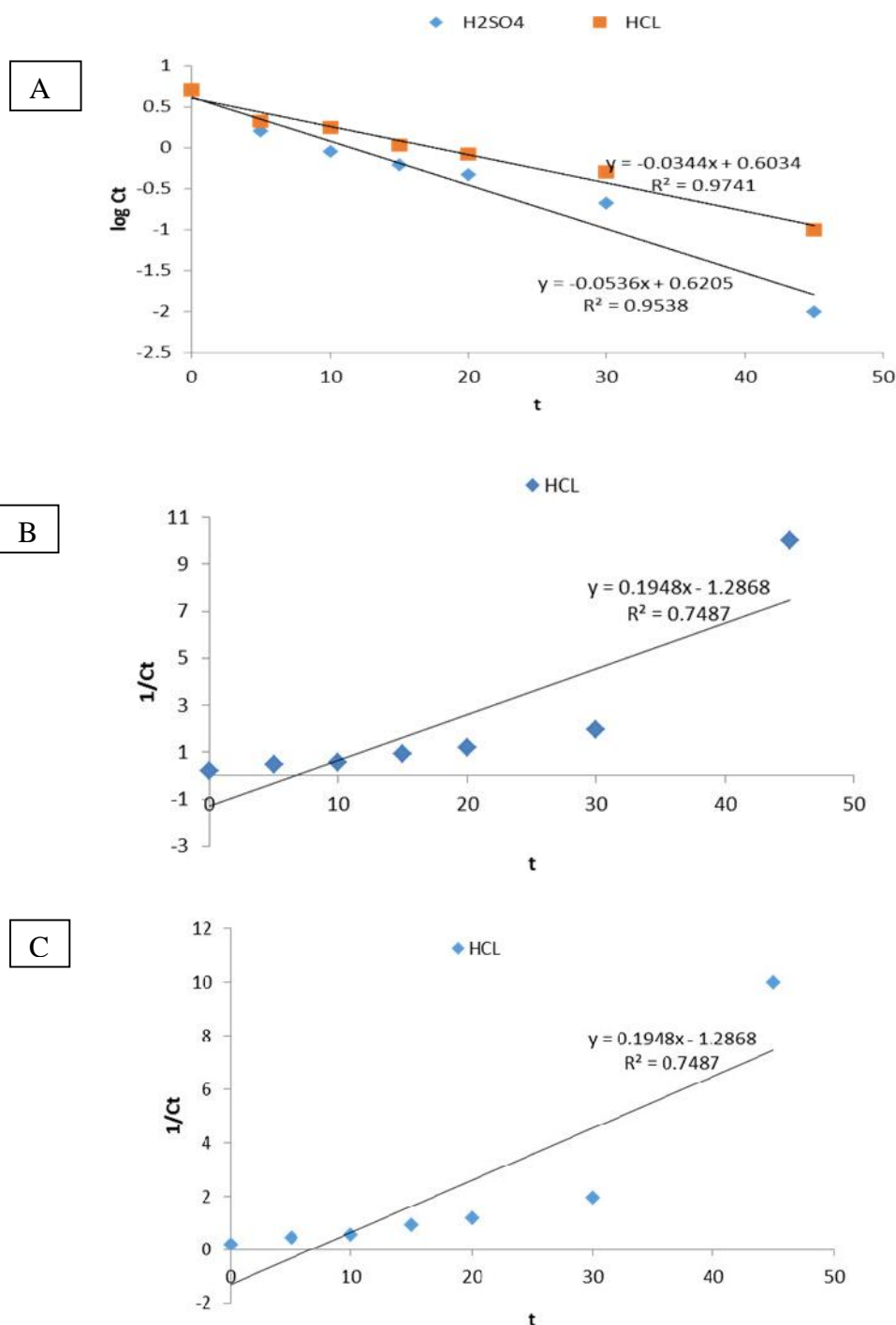
$$\frac{1}{C_t} = K_2 t + \frac{1}{C_0} \quad (\text{رابطه ۴})$$

<sup>1</sup> Psedo-First Order Equation

<sup>2</sup> Psedo-Second Order Equation

گرفت. با توجه به  $R^2$  مشخص می‌شود که فرایند جذب برای هر دو جاذب از مدل درجه اول کاذب تبعیت می‌کند.

که در آن  $K_2$  (mg/g min) بیان کننده ثابت سرعت درجه دوم کاذب می‌باشد (۳۱). انطباق داده‌های آزمایشگاهی با مدل‌های ترسیم شده در نمودار ۸ بر اساس ضریب رگرسیون ( $R^2$ ) مورد مقایسه قرار



نمودار ۸. معادله سنتیک جذب برای خاک سبز اصلاح شده با اسیدسولفوریک و اسید کلریدریک: A: درجه اول کاذب، B: سنتیک درجه دوم کاذب اسیدسولفوریک و C: سنتیک درجه دوم کاذب اسید کلریدریک

**مطالعات ایزوترم جذب**

به منظور بیان رفتار جذب اسیدهیومیک بر روی جاذب‌ها، داده‌های حاصل در مرحله آزمایش تعادل جذب بر روی متداولترین مدل‌ها که لانگمویر و فروندلیچ می‌باشند مورد آزمایش قرار گرفته است. برای ایزوترم لانگمویر از رابطه خطی آن استفاده شده است.

Langmuir:  $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \times q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}}$  (رابطه ۵)

که در آن  $C_e$  غلظت اسیدهیومیک بر مایند بر حسب  $mg/L$  و  $q_e$  مقدار اسیدهیومیک جذب شده بر حسب  $mg/g$ ،  $K_L$  ثابت لانگمویر بر حسب  $L/mg$  و بیان کننده انرژی جذب می‌باشد. مشخصات بنیادی<sup>۱</sup> ایزوترم لانگمویر می‌تواند به وسیله فاکتور برگشت پذیری (جدا شدنی)<sup>۲</sup> بدون بعد  $R_L$  بیان شود:

$RL = \frac{1}{1+(q_{max} \times K_L)C_0}$  (رابطه ۶)

که در اینجا اگر  $R_L$  بزرگتر از ۱ شود جذب نامطلوب می‌باشد و اگر برابر با ۱ شود جذب خطی بوده و اگر

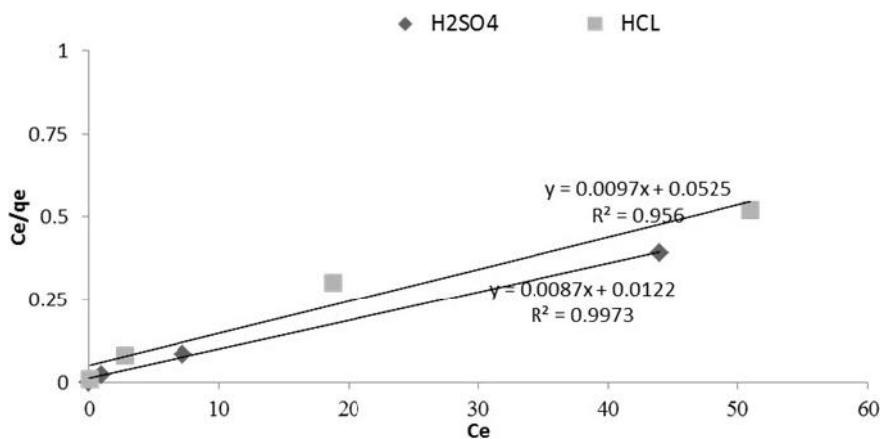
<sup>۱</sup> Fundamental Characteristics  
<sup>۲</sup> Separation

بین ۰ و ۱ شود جذب مطلوب می‌باشد و اگر برابر با ۰ باشد جذب برگشت ناپذیر می‌باشد (۳۱). ایزوترم فروندلیچ جذب ناهمگن و چند لایه ای سطح جاذب را نشان می‌دهد. برای ایزوترم فروندلیچ از رابطه خطی آن استفاده شده است:

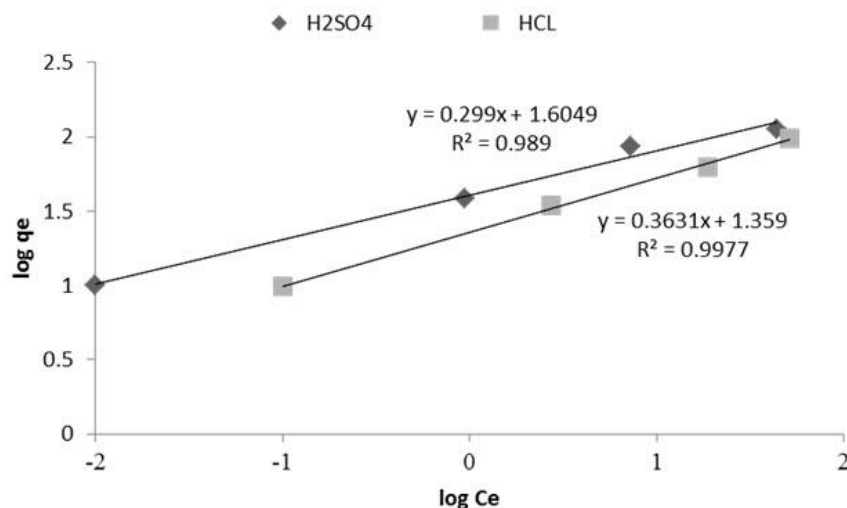
Freundlich:  $\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$  (رابطه ۷)

که در آن  $K_f$  بیان کننده حداکثر ظرفیت جذب  $(mg/g)$  و  $1/n$  بیان کننده شدت جذب می‌باشد. چنانچه ثابت  $n$  بین ۱ و ۱۰ باشد نشان‌دهنده مطلوبیت جذب می‌باشد (۳۲،۳۱).

نمودار ۹ به ترتیب نشان دهنده ایزوترم لانگمویر و ایزوترم فروندلیچ حاصل از داده‌های فرایند جذب می‌باشد و جدول ۱ بیانگر ضرایب حاصل از مدل‌های ایزوترم جذب می‌باشد. همانطور که مشخص است میزان  $R^2$  برای خاک سبز اصلاح شده با اسیدسولفوریک در ایزوترم لانگمویر بالاتر از ایزوترم فروندلیچ می‌باشد که نشان از تبعیت فرایند جذب از مدل لانگمویر دارد و برای خاک سبز اصلاح شده با اسیدکلریدریک نیز میزان  $R^2$  در ایزوترم فروندلیچ بالاتر از ایزوترم لانگمویر می‌باشد که نشان از تبعیت فرایند جذب از مدل فروندلیچ دارد.



(a)



(b)

نمودار ۹. مدل ایزوترم لانگمویر (a) و فروندلیچ (b) برای جذب اسید هیومیک بر روی خاک سبز اصلاح شده با اسید سولفوریک و اسید کلریدریک

جدول ۱. ضرایب ایزوترم‌های جذب لانگمویر و فروندلیچ

جاذب	لانگمویر			فروندلیچ		
	$K_L$	$R_L$	$R^2$	$K_F$	n	$R^2$
H2SO4	0.667	0.007895	0.997	4.972884	3.344482	0.989
HCL	0.173	0.008906	0.956	3.892299	2.754821	0.997

به ترتیب ۵/۱۵ و ۶/۶۲ می‌باشد که در pHهای بالاتر از این مقادیر، بارسطحی جاذب منفی و در pHهای پایین‌تر از این مقادیر، بار سطحی جاذب مثبت می‌باشد. بنابراین کارایی بالای جاذب در pHهای پایین بدین دلیل می‌باشد که خاصیت آنیونی هیومیک اسید به دلیل مثبت بودن بار سطحی جاذب منجر به جذب این آلاینده می‌گردد (۳۳).

هیومیک اسید دارای گروه‌های کربوکسیلیک و فنولیک است که بار منفی به هیومیک اسید می‌دهد، در pHهای بالا، این گروه‌ها تفکیک و یونیزه می‌شوند و خواص آنیونی نشان می‌دهند، جذب HA دارای بار منفی سخت‌تر می‌شود (۲۱). همچنین در pHهای بالا گونه‌های آنیونی HA با  $OH^-$  برای اشغال سایت‌های فعال جامد، رقابت خواهند کرد که منجر به کاهش جذب HA می‌شود (۳۴). اثر pH روی جذب می‌تواند با توجه به خواص انتشار HA به علت تفاوت سایز در pHهای مختلف نیز توضیح داده شود (۱۱). به این معنی که با افزایش pH محلول، افزایش در سایز ماکرومولکول‌های HA، ممکن است فاکتور دیگر در

### بحث و نتیجه گیری

طیف FTIR برای خاک سبز اصلاح شده بعد از جذب هیومیک اسید، تغییری در عدد موجی یا ظهور پیک‌های جدید را نشان نداد، به این معنی که فعل و انفعال شیمیایی بین جاذب و اسید هیومیک رخ نمی‌دهد. بنابراین، جذب اسید هیومیک بر روی خاک سبز اصلاح شده به صورت فیزیکی است. همچنین کاهش قابل توجه درصد عبور بعد از جذب هیومیک اسید نشانگر نقش فعال گروه‌های عاملی در حذف هیومیک اسید می‌باشد، به طوری که بیشترین میزان کاهش مربوط به گروه‌های عاملی هیدروکسیل و SI—O است، که نشان از نقش موثر این دو گروه عاملی در حذف هیومیک اسید می‌باشد.

مقدار pH یکی از مهم‌ترین پارامترهای تأثیرگذار روی رفتار جذب است زیرا بار سطحی جاذب را تعیین می‌کند. توسعه لایه دابل الکتریکی روی جاذب با افزایش pH، فرایند جذب را با تغییر قطبیت از مثبت به منفی تحت تأثیر قرار می‌دهد (۱۱). در این مطالعه  $PH_{ZPC}$  برای خاک سبز اصلاح شده با H2SO4 و HCL

جذب کمتر اسیدهیومیک در pH بالا باشد (۳۵). همچنین پیشنهاد شده که ممکن است HA در pH پایین ساختار کروی اما در pH های بالا ساختار خطی یا کشیده داشته باشد که ممکن است منجر به جذب کمتر HA در pH بالا گردد (۵،۳). دستیابی به حداکثر راندمان جذب HA در یک محلول اسیدی بر روی دیگر جاذب‌ها شامل بنتونیت فعال شده با اسید (۱۱)، کربن فعال (۳۶،۶)، خاکستر بادی (۳۴) و زئولیت اصلاح شده با سورفاکتانت (۷) نیز گزارش شده است که با نتایج مطالعه حاضر مطابقت دارد.

با در نظر گرفتن غلظت ثابت HA (۵mg/l)، افزایش راندمان جذب با افزایش دوز جاذب نشان می‌دهد که افزایش سطح مقطع در دسترس و مکان‌های فعال جاذب ممکن است باعث این پدیده شود. دالیا<sup>۱</sup> و همکاران در تحقیقی که بر روی فرایند جذب اسیدهیومیک توسط بنتونیت فعال شده با اسید انجام دادند، مشاهده کردند که با افزایش دوز جاذب از ۰/۴ تا ۱۲g/l، جذب اسیدهیومیک از ۱۶/۷ درصد تا ۴۶ درصد افزایش می‌یابد، در حالی که ظرفیت جذب از ۸/۳۵ تا ۰/۷۶۶ mg/g کاهش می‌یابد (۱۱) که این یافته در مطالعه حاضر نیز به همین صورت بود.

با افزایش غلظت HA، میزان جذب ماده جذب‌شونده در واحد سطح هر دو جاذب افزایش می‌یابد و مولکول‌های اسیدهیومیک 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 اولیه HA می‌تواند مربوط به افزایش نیروی جنبشی انتقال جرم در اثر افزایش غلظت جذب شونده انتقالی از محلول مائی به سطح جاذب باشد (۳۷). در کاربردهای صنعتی، حذف بالای HA در غلظت‌های پایین، ضروری به نظر می‌رسد (۱۰). آنیرودان<sup>۲</sup> و همکاران در تحقیقی که برای حذف اسیدهیومیک با

استفاده از بنتونیت اصلاح شده با سورفاکتانت انجام دادند، مشاهده کردند که با افزایش غلظت اولیه اسیدهیومیک از ۱۰ تا ۷۵ میکرومول بر لیتر، جذب اسیدهیومیک از ۹۹/۸ به ۹۰ درصد کاهش می‌یابد در حالی که ظرفیت جذب افزایش می‌یابد (۱۰) که با نتایج مطالعه حاضر مطابقت دارد.

مقدار اسیدهیومیک جذب شده در همه غلظت‌ها با افزایش زمان افزایش می‌یابد و به آرامی به تعادل می‌رسد. در شروع فرایند جذب، به علت وجود تعداد زیادی از مکان‌های جذب در دسترس، نرخ جذب HA بالا بود. در مراحل بعد روند جذب کند می‌شود، زیرا پس از مدتی ممکن است با توجه به نیروهای دافعه بین مولکول HA در سطح جامد و فاز مایع، اشغال سایت‌های خالی باقیمانده مشکل شود (۱۱). در مطالعه‌ای که توسط برینگل<sup>۳</sup> و همکاران با استفاده از مخلوط لاتنانا- آلومینا و بنتونیت انجام گرفت، با افزایش زمان تماس، درصد حذف افزایش یافت که با نتایج مطالعه حاضر مطابقت دارد.

با افزایش دما، راندمان حذف برای هر دو جاذب کاهش می‌یابد که نشان دهنده فیزیکی بودن فرایند جذب و در نتیجه گرماده بودن فرایند می‌باشد که ممکن است به دلیل تضعیف نیروهای جذب بین سایت‌های فعال جاذب و گونه جذب شونده و همچنین بین مولکول‌های مجاور فاز جذب شده باشد. در مطالعاتی که توسط آنیرودان و همکاران (۱۰) با استفاده از بنتونیت اصلاح شده با سورفاکتانت؛ وانگ<sup>۴</sup> و همکاران (۳۰) با استفاده از پالیگورسکیت و برینگل و همکاران (۳۸) با استفاده از مخلوط لاتنانا- آلومینا و بنتونیت انجام گرفت، فرایند جذب گرماده بود که با نتایج مطالعه حاضر مطابقت دارد. اما در مطالعاتی که توسط دالیا و همکاران (۱۱) با استفاده از بنتونیت اصلاح شده با اسید، و وانگ و همکاران (۳۴) با استفاده از خاکستر انجام گرفت فرایند جذب گرماگیر بود.

<sup>3</sup> Bringle

<sup>4</sup> Wang

<sup>1</sup> Doulia

<sup>2</sup> Anirudhan



سینتیک جذب به منظور بررسی عوامل موثر بر سرعت فرایند جذب مورد بررسی قرار می‌گیرد. اغلب مدل‌های سینتیکی برای جذب، مدل‌های درجه یک کاذب و درجه دو کاذب هستند. در مدل سینتیکی درجه یک کاذب تغییرات در مقدار جذب با زمان، متناسب با تعداد مکان‌های اشغال نشده در سطح جذب است، در مدل سینتیکی درجه دو کاذب، سرعت اشغال مکان‌های جذب، متناسب با مجذور تعداد مکان‌های اشغال نشده است. با توجه به  $R^2$  مشخص می‌شود که فرایند جذب برای جذب خاک سبز اصلاح شده با اسیدسولفوریک ( $R^2=0/954$ ) و خاک سبز اصلاح شده با اسید کلریدریک ( $R^2=0/974$ ) از مدل درجه اول کاذب تبعیت می‌کند. در تحقیقی که توسط انگا<sup>۱</sup> و همکاران با استفاده از کیتوزان- اپی کلرو هیدرین جهت حذف اسیدهیومیک از محلول‌های آبی انجام گرفت، فرایند جذب از مدل کینتیکی درجه اول تبعیت می‌کرد (۳) که با نتایج مطالعه حاضر مطابقت دارد. اما در تحقیقاتی که توسط لین<sup>۲</sup> و همکاران (۳۵) با استفاده از کمپوزیت کیتوزان/ژئولیت، وانگ و همکاران (۳۶) با استفاده از کربن نسوخته و لئودوپولوس<sup>۳</sup> و همکاران (۲۹) با استفاده از بنتونیت جهت حذف اسیدهیومیک از محلول‌های آبی انجام گرفت، فرایند جذب با مدل کینتیکی درجه دوم مطابقت داشت.

ایزوترم جذب چگونگی فعل و انفعالات بین جاذب و جسم حل شونده را تشریح می‌کند. تحلیل ایزوترم جذب به منظور دستیابی به یک معادله جهت نمایش دقیق نتایج و طراحی سیستم‌های جذب بسیار مهم است (۱). ایزوترم لانگمویر نشان دهنده جذب تک‌لایه‌ای روی سطح جاذب است و فرض می‌کند که جذب در سطوح همگن صورت می‌گیرد (۴۰). در مدل فروندلیچ فرض بر این است که جاذب دارای یک

سطح ناهمگن متشکل از طبقات گوناگون سایت‌های جذب همچنین توزیع غیریکنواخت گرمای جذب بر روی سطح می‌باشد (۲۱). میزان  $R^2$  برای خاک سبز اصلاح شده با اسیدسولفوریک در ایزوترم لانگمویر بالاتر از ایزوترم فروندلیچ می‌باشد که نشان از تبعیت فرایند جذب از مدل لانگمویر دارد و برای خاک سبز اصلاح شده با اسید کلریدریک نیز میزان  $R^2$  در ایزوترم فروندلیچ بالاتر از ایزوترم لانگمویر می‌باشد که نشان از تبعیت فرایند جذب از مدل فروندلیچ دارد. در این مطالعه مقدار  $R_L$  برای خاک سبز اصلاح شده با اسیدسولفوریک و اسید کلریدریک به ترتیب  $0/007895$  و  $0/008906$  به دست آمد که حاکی از قابل قبول بودن و کارایی بالای جذب برای خاک سبز اصلاح شده با اسیدسولفوریک و اسید کلریدریک می‌باشد.  $1/n$  بیان کننده شدت جذب می‌باشد. چنانچه ثابت  $n$  بین ۱ و ۱۰ باشد نشان‌دهنده مطلوبیت جذب می‌باشد. با توجه به مقادیر  $n$  که برای خاک سبز اصلاح شده با اسیدسولفوریک و اسید کلریدریک به ترتیب  $3/34$  و  $2/75$  به دست آمد نشان دهنده مطلوبیت فرایند جذب می‌باشد.  $K_L$  که بیان گر انرژی جذب می‌باشد، نشان می‌دهد که انرژی جذب خاک سبز اصلاح شده با اسیدسولفوریک ( $0/667$ ) بیشتر از انرژی جذب خاک سبز اصلاح شده با اسید کلریدریک ( $0/173$ ) می‌باشد، اما  $K_f$  که ثابت ایزوترم فروندلیچ می‌باشد نشان‌دهنده حداکثر ظرفیت جذب است.  $K_f$  نشان می‌دهد که ظرفیت جذب خاک سبز اصلاح شده با اسیدسولفوریک ( $4/97$ ) بیشتر از ظرفیت جذب خاک سبز اصلاح شده با اسید کلریدریک ( $3/89$ ) می‌باشد. در تحقیقاتی که توسط لی<sup>۴</sup> و همکاران (۷) با استفاده از ژئولیت اصلاح شده با سورفکتانت، و ژان<sup>۵</sup> و همکاران (۴) با استفاده از ژئولیت اصلاح شده با ستیل پریدینوم برمایند انجام گرفت مشخص گردید که ایزوترم جذب

<sup>1</sup> Ngah<sup>2</sup> Lin<sup>3</sup> Leoadopoulos<sup>4</sup> Li<sup>5</sup> Zhan

را حذف نماید. با توجه به قیمت ارزان و دسترسی آسان به این ماده، مطالعات بیشتر در خصوص کارایی این ماده به عنوان جاذب برای آلاینده‌های مختلف می‌تواند نتایج سودمندی در زمینه مطالعات آب ارائه نماید.

### تشکر و قدردانی

این طرح با حمایت مادی و معنوی کمیته تحقیقات دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی اردبیل انجام گردیده است و بدین وسیله از زحمات معاونت پژوهشی و سرپرست کمیته تحقیقات کمال تشکر و قدردانی را دارد.

اسیدهیومیک از ایزوترم لانگمویر پیروی می‌کند؛ اما در مطالعاتی که توسط ملکوتیان و همکاران (۱) با استفاده از نانوذرات سیلیکون، تشیعی و همکاران (۴۱) با استفاده از نانو زئولیت و انگا و همکاران (۳) با استفاده از کیتوزان- اپی کلرو هیدرین انجام گرفت، ایزوترم جذب از مدل فروندلیچ پیروی می‌کرد که هر کدام با نتایج مطالعه حاضر مطابقت دارد.

### نتیجه گیری

نتایج نشان داد که خاک سبز اصلاح شده با اسیدسولفوریک می‌تواند با راندمان بالاتری نسبت به خاک سبز اصلاح شده با اسیدکلریدریک، هیومیک‌اسید

### References

- 1- Malakootian M, Ranandeh Kalankesh L. Assessing the performance of silicon nanoparticles in adsorption of Humic acid in water. Iranian Journal of Health and Environment. 2013;6(4):535-44.
- 2- 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.
- 3- Ngah WW, Hanafiah M, Yong S. Adsorption of humic acid from aqueous solutions on crosslinked chitosan-epichlorohydrin beads: Kinetics and isotherm studies. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2008;65(1):18-24.
- 4- Zhan Y, Zhu Z, Lin J, Qiu Y, Zhao J. Removal of humic acid from aqueous solution by cetylpyridinium bromide modified zeolite. Journal of Environmental Sciences. 2010;22(9):1327-34.
- 5- Maghsoodloo S, Noroozi B, Haghi A, Sorial G. Consequence of chitosan treating on the adsorption of humic acid by granular activated carbon. J Hazard Mater. 2011;191(1):380-7.
- 6- 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 and Mesoporous Materials. 2003;58(2):131-5.
- 7- Li C, Dong Y, Wu D, Peng L, Kong H. Surfactant modified zeolite as adsorbent for removal of humic acid from water. Applied Clay Science. 2011;52(4):353-7.
- 8- Nyström M, Ruohomäki K, Kaipia L. Humic acid as a fouling agent in filtration. Desalination. 1996;106(1):79-87.
- 9- Biglari H, Kord MF, Joneidi JA, Bazrafshan E. Removal of Humic acid from environmental aqueous by Fenton Oxidation Process. Journal of North Khorasan University of Medical Sciences. 2013;5(1):46.
- 10- Anirudhan T, Ramachandran M. Surfactant-modified bentonite as adsorbent for the removal of humic acid from wastewaters. Applied Clay Science. 2007;35(3):276-81.
- 11- 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.
- 12- Seredy ska-Sobecka B, Tomaszewska M, Morawski AW. Removal of humic acids by the ozonation-biofiltration process. Desalination. 2006;198(1):265-73.
- 13- Kim H-C, Park S-J, Lee C-G, Han Y-U, Park J-A, Kim S-B. Humic acid removal from water by iron-coated sand: a column experiment. Environmental Engineering Research. 2009;14(1):41-7.
- 14- [https://www.epa.ie/pubs/advice/drinkingwater/DrinkingWaterGuide4\\_v8.pdf](https://www.epa.ie/pubs/advice/drinkingwater/DrinkingWaterGuide4_v8.pdf).
- 15- Khorasani H, Bina B, Amin M. Removal of humic substances from water by advanced oxidation process using UV/TiO2 photo catalytic technology. Water and Wastewater. 2009;68:25-32.

- 16- McCreary JJ, Snoeyink VL. Characterization and activated carbon adsorption of several humic substances. *Water Research*. 1980;14(2):151-60.
- 17- Ji Q, Liu H, Hu C, Qu J, Wang D, Li J. Removal of disinfection by-products precursors by polyaluminum chloride coagulation coupled with chlorination. *Separation and Purification Technology*. 2008;62(2):464-9.
- 18- Domany Z, Galambos I, Vatai G, Bekassy-Molnar E. Humic substances removal from drinking water by membrane filtration. *Desalination*. 2002;145(1):333-7.
- 19- Baker H, Khalili F. A study of complexation thermodynamic of humic acid with cadmium (II) and zinc (II) by Schubert's ion-exchange method. *Anal Chim Acta*. 2005;542(2):240-8.
- 20- Chin A, Bérubé P. Removal of disinfection by-product precursors with ozone-UV advanced oxidation process. *Water research*. 2005;39(10):2136-44.
- 21- Hartono T, Wang S, Ma Q, Zhu Z. Layer structured graphite oxide as a novel adsorbent for humic acid removal from aqueous solution. *J Colloid Interface Sci*. 2009;333(1):114-9.
- 22- Peng X, Luan Z, Chen F, Tian B, Jia Z. Adsorption of humic acid onto pillared bentonite. *Desalination*. 2005;174(2):135-43.
- 23- Daifullah A, Girgis B, Gad H. 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):1-10.
- 24- Wang J, Zhou Y, Li A, Xu L. Adsorption of humic acid by bi-functional resin JN-10 and the effect of alkali-earth metal ions on the adsorption. *J Hazard Mater*. 2010;176(1):1018. -
- 25- Tipping E. The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides. *Geochim Cosmochim Acta*. 1981;45(2):191-9.
- 26- APHA A, WEF. standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20 ed, 2005.
- 27- Zaitan H, Bianchi D, Achak O, Chafik T. A comparative study of the adsorption and desorption of o-xylene onto bentonite clay and alumina. *J Hazard Mater*. 2008;153(1):852-9.
- 28- Yang S, Li J, Lu Y, Chen Y, Wang X. Sorption of Ni (II) on GMZ bentonite: effects of pH, ionic strength, foreign ions, humic acid and temperature. *Appl Radiat Isot*. 2009;67(9):1600-8.
- 29- Leodopoulos C, Doulia D, Gimouhopoulos K, Triantis T. Single and simultaneous adsorption of methyl orange and humic acid onto bentonite. *Applied Clay Science*. 2012;70:84-90.
- 30- Wang M, Liao L, Zhang X, Li Z. Adsorption of low concentration humic acid from water by palygorskite. *Applied Clay Science*. 2012;67:164-8.
- 31- Khosravi R, Fazlzadehdavil M, Barikbin B, Taghizadeh AA. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by granular and powdered Peganum Harmala. *Applied Surface Science*. 2014;292:670-7.
- 32- Granados-Correa F, Jiménez-Becerril J. Chromium (VI) adsorption on boehmite. *J Hazard Mater*. 2009;162(2):1178-84.
- 33- Hashemi F, Godini H, Shama Khorramabadi G, Mansouri L. Assessing Performance of Walnut Green Hull Adsorbent in Removal of Phenol from Aqueous Solutions. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2014;7(2):265-76.
- 34- Wang S, Zhu Z. Humic acid adsorption on fly ash and its derived unburned carbon. *J Colloid Interface Sci*. 2007;315(1):41-6.
- 35- Lin J, Zhan Y. Adsorption of humic acid from aqueous solution onto unmodified and surfactant-modified chitosan/zeolite composites. *Chemical Engineering Journal*. 2012;200:202-13.
- 36- Wang S, Ma Q, Zhu Z. Characteristics of unburned carbons and their application for humic acid removal from water. *Fuel Processing Technology*. 2009;90(3):375-80.
- 37- Ghodrati S, Moussavi G, Alahabadi A. Comparing the performance of NH<sub>4</sub>Cl-activated carbon with standard activated carbon for humic acid adsorption from aqueous solutions. *Quarterly Journal of Sabzevar University of Medical Sciences*. 2015;22(2):270-81.
- 38- Bringle C, Shibi I, Vinod V, Anirudhan T. Sorption of humic acid from aqueous solutions by lanthana-alumina mixed oxide pillared bentonite. *Journal of Scientific and Industrial Research*. 2005;64(10):782.

- 39- Ferro-Garcia M, 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.
- 40- Hosseini Nazhvani M, Amin M, Hassani A, Sekhavatjou M. Efficiency of Fenton oxidation in reducing high concentrations of humic Acid in aqueous solutions. *Journal of water and wastewater*. 2015.
- 41- Tashauoei H, Attar HM, Amin M, Kamali M, Nikaeen M, Dastjerdi MV. Removal of cadmium and humic acid from aqueous solutions using surface modified nanozeolite A. *International Journal of Environmental Science & Technology*. 2010;7(3):497-508.