مقاله تحقیقی

مجلهٔ دانشگاه علوم پزشکی بابل

دوره چهاردهم، ویژه نامه ۱، زمستان ۱۳۹۰، صفحه ۲۲-۱۴

جذب اسید هیومیک از محلولهای آبی با استفاده از پامیس اصلاح شده با هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید

قربان عسگری(PhD)[۱]، قادر غنی زاده(PhD)[۲*]، عبدالمطلب صیدمحمدی(PhD)[۱]

۱- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان

۲- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بقیه ا... (عج)

دریافت: ۹۰/۱/۲، اصلاح: ۹۰/۴/۸، پذیرش: ۹۰/۶/۱۶

خلاصه

سابقه و هدف: حذف تری هالومتانها به علت سرطانزایی در کبد، مثانه، کلیه و اثر بر سیستم عصبی بسیار مهم است. حذف پیش سازهای تری هالومتانها از منابع آب آشامیدنی مهمترین روش برای پیشگیری از تشکیل تری هالومتانها است. این مطالعه به منظور بررسی جذب اسید هیومیک با پامیس اصلاح شده با هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید انجام شد.

مواد و روشها: این مطالعه تجربی در آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشگاه علوم پزشکی همدان انجام شد. خصوصیات ظاهری و ساختار شمیایی پامیس با میکروسکوپ الکترونی روبشی و تکنیکهای پراکنش و فلورسانس پرتو ایکس تعیین گردید. غلظت اسید هیومیک با اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۵۴ نانومتر تعیین گردید. ایزوترم جذب با مدلهای لانگمیر، فروندلیچ و تمکین و سینتیک جذب با مدلهای سینتیک درجه یک و درجه دو بررسی شد.

یافته ها: جذب اسید هیومیک با افزایش غلظت اولیه آن، دوز جاذب و زمان تماس افزایش یافت. افزایش pH در محدوده ۱۲- ۳ منجر به کاهش راندمان جذب شده و جذب بهینه در pH=۳ حاصل شد. داده های جذب از مدل لانگمیر (R^2= ۰/۹۹) و سینتیک درجه دو (R^2= ۰/۹۹) تبعیت می کنند. حداکثر جذب آزمایشگاهی و حداکثر ظرفیت جذب تئوریکی جاذب به ترتیب معادل ۲۲/۵mg/g و ۲۹ mg/g می باشد. ضریب ثابت لانگمیر (b) معادل۰/۸ L/mg محاسبه شد.

نتیجه گیری: نتایج مطالعه نشان داد که پامیس اصلاح شده با عامل سطحی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید در pH پایین قابلیت خوبی در حذف اسید هیومیک دارد.

واژه های کلیدی: سنگ پامیس، جذب، اسید هیومیک، هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید.

مقدمه

کشورهای مختلف دنیا اغلب برای گندزدایی و تامین آب آشامیدنی سالم از کلرزنی استفاده می کنند. مطالعات انجام شده بر روی آبهای گندزدایی شده با کلر نشان داده که در اثر واکنش کلر با ترکیبات آلی طبیعی موجود در آب، گروهی از ترکیبات آلی کلره به وجود می آیند که تحت عنوان محصولات جانبی ناشی از گندزدائی معروف هستند. مطالعات متعدد اپیدمیولوژیکی از سال ۱۹۷۴ به طور مکرر ارتباط بین مصرف/تماس آب کلر زنی شده و ایجاد سرطان های متعدد در انسان و حیوانات را نشان داده است (۲و۱). عمده ترین ترکیبات جانبی گندزدائی با کلر، تری هالومتانها و هالواستیک اسیدها هستند. این ترکیبات سمی، سرطانزا و جهش زا می باشند. تری هالومتانها باعث ایجاد سرطان های مثانه، کلیه، روده بزرگ و روده کوچک می شوند (۵-۳). تری هالومتانها شامل کلروفرم، برمودی کلرومتان، دی بروکلرومتان و بروموفرم می باشند. ایجاد سرطان در حیوانات آزمایشگاهی تماس یافته با کلروفرم به عنوان شاخص تری هالومتانها در مطالعات زیادی گزاش شده است. همچنین رابطه بین این ترکیبات و زایمانهای جنین مرده توسط برخی از محققین گزارش گردیده است (۶). نگرانی عمومی در خصوص خطرات ناشی از ترکیبات تری هالومتانها زمانی آغاز شد که پتانسیل سرطانزائی کلروفرم به اثبات رسید و سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا در سال ۱۹۷۵ آن را در طبقه بندی مواد سرطانزا قرار داد. میزان ابتلا به سرطان در فردی با وزن ۷۰ کیلوگرم که روزانه ۱ لیتر آب حاوی ۱ میکروگرم در لیتر کلروفرم به مدت ۷۰ سال مصرف می کند با ضریب اطمینان ۹۵٪ ، $۸/۹\times۱۰^{-۸}$ برآورد گردیده است. زمانی که این غلظت به ۱۰۰ میکروگرم در لیتر می رسد خطر ابتلا به سرطان $۱/۸۷\times۱۰^{-۵}$ افزایش می یابد. به عبارت دیگر تماس با غلظت ۱۰۰ میکروگرم در لیتر کلروفرم، منجر به افزایش۱ مورد ابتلا به سرطان به ازای هر ۵۶۰۰۰ نفر می گردد (۹-۷). مطالعات انجام شده در ایران نشان می دهد که غلظت تری هالومتانها در منابع آب آشامیدنی شهر تهران بیش از حد مجاز است. همچنین

* مسئول مقاله:

آدرس: تهران، میدان ونک، خیابان شیخ بهایی جنوبی، دانشگاه علوم پزشکی بقیه ا...(عج)، تلفن: ۰۲۱-۲۶۱۲۷۲۶۹

e-mail: qanizadeh@bmsu.ac.ir

[DOR: 20.1001.1.15614107.1390.14.1.14.6]

نزدیک به ۶۰ گزارش مشابه در خصوص اثرات سوء بهداشتی ناشی از تری هالومتانها توسط ۱۵۰ محقق از کشورهای مختلف جهان اعلام گردیده که از طریق سازمان جهانی بهداشت نیز منتشر گردیده است (۱۲-۱۰).

وجود مواد آلی در منابع آبی در طی فرآیندهای تصفیه به ویژه در تصفیه متداول آب مشکلات زیادی ایجاد می کند. مواد آلی طبیعی از جنبه های مختلف در تصفیه آب موثر هستند. مهمترین اثر این ترکیبات واکنش با کلر و ایجاد محصولات جانبی کلرزنی می باشد. ثابت شده که تشکیل محصولات جانبی کلرزنی به غلظت ترکیبات آلی طبیعی به عنوان عامل اصلی پیش ساز در تشکیل این ترکیبات بستگی دارد. فرآیندهای متداول تصفیه آب شامل آشغالگیر، انعقاد، لخته سازی، ته نشینی، صاف سازی و گندزدائی تنها ۳۰ درصد از پیش سازهای تری هالومتانها را حذف می کند (۱۵-۱۳). استفاده از کربن فعال، فرآیندهای غشائی، انعقاد پیشرفته و زدایش با هوا روشهای معمول حذف تری هالومتانها و پیش سازهای آنها می باشند (۱۲-۱۱و۷و۶). اما در کاربرد این روشها محدودیتهای زیادی وجود دارد که مهمترین آنها عبارت از بالا بودن هزینه بهره برداری و سرمایه گذاری اولیه، گرفتگی، تولید لجن زیاد، کاهش pH آب، تولید آب بسیار خورنده و نیاز به عملیات احیاء می باشد (۱۴و۱۳و۷و۶). بنابراین استفاده از روشهای مناسبتر برای حذف تری هالومتانها و پیش سازهای آنها از آب ضروری است. از میان روشهای مختلف استفاده از فرآیند جذب یک روش ساده و متداول برای حذف آلاینده های آلی نظیر تری هالومتانها و اسید هیومیک می باشد. از میان جاذبهای مختلف، استفاده از کربن فعال به عنوان بهترین روش برای حذف اسید هیومیک معرفی شده است. در مطالعه ای که جذب اسید هیومیک بر روی کربن فعال و ذغال فعال بررسی شد، نتایج این مطالعه نشان داد در جذب این آلاینده خلل و فرج متوسط و درشت نقش بسیار مهمی داشتند و خلل و فرج ریز تاثیر چندانی در حذف این آلاینده نداشتند.

مطالعات دیگر در خصوص جذب اسید هیومیک با استفاده از کانی ورمیکولایت اصلاح شده با هگزادسیل تری متیل آمونیوم نشان داد که نوع اصلاح شده این ماده معدنی نسبت به گونه اصلاح نشده آن پتانسیل بالایی در حذف اسید هیومیک دارد. اصلاح دانه های شیشه ای و گرانول نایلون با پلی پیرول نیز پتانسیل خوبی در جذب اسید هیومیک دارد (۱۶). جاذب های دیگر نظیر خاکستر فرار، بنتونیت، انواع بیومس، زغال فعال پودری، زغال کک و خاک چینی نیز در فرآیند جذب آلاینده های آلی استفاده می شود اما به دلیل اینکه در برخی موارد هزینه تامین و احیاء آنها گران می باشد (۱۷-۱۴) در سالهای اخیر استفاده از جاذبهای ارزان مورد توجه قرار گرفته و پژوهشهای زیادی برای امکان سنجی استفاده از این نوع جاذبها انجام می شود (۱۸). سنگ پامیس در واقع شیشه سیلیسی و غالبا" با رنگ روشن است (۱۹). سطح ویژه آن بین ۵ تا ۲۲ مترمربع بر گرم، تخلخل بالا (۸۵٪)، دارای ۶۰ تا ۷۵ در صد سیلیکا، وزن مخصوص خشک آن ۵۰۰ تا ۸۰۰ کیلوگرم بر متر مکعب و سختی موهس آن ۵ تا ۶ است. این سنگ به لحاظ ساختاری از یکسری حفرات نامنظم تشکیل شده است (۱۹). در اغلب نقاط کوهستانی ایران نظیر شمال غرب، غرب، مرکز و جنوب حضور لایه های سنگ پامیس کم و بیش یافت شده و توسط سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی ایران به ثبت رسیده است. علاوه بر مناطق فوق این کانی در کوه های تفتان در جنوب ایران، در منطقه آبعلی در شمال ایران، در اطراف شهر قزوین و در غرب شهر همدان و در منطقه تیکمه داش [غرب بستان آباد در آذربایجان شرقی] یافت می شود. کشور ایتالیا با تولید حدود ۴۰٪ از کل تولیدات سنگ پامیس در مقام اول و بعد از آن کشور ترکیه در تولید فرآورده های پامیس مقام دوم را دارد. این سنگ با توجه به فراوانی در کشور و قیمت بسیار مناسب آن به سهولت قابل دسترسی است (۱۹). از این سنگ در صنعت آب و فاضلاب به عنوان بستر نگهداری لجن استفاده می شود. بررسی های انجام شده نشان داد که قیمت هر متر مکعب پامیس به منظور استفاده به عنوان بستر حدود ۲٪ قیمت هر متر مکعب بستر های تجاری می باشد (۲۰). بنابراین پامیس می تواند به عنوان پایه، بستری مناسب در فرآیندهای تصفیه آب مورد توجه باشد. مطالعات نشان داده که مواد بستری می توانند به صورت خام و یا اصلاح شده با عوامل مناسب برای حذف آلاینده های مختلف از آب مورد استفاده قرار گیرد.

اصلاح جاذب های طبیعی با عوامل مختلف به عنوان جاذبی برای آنیونهای آلی و غیر آلی آزمایش شده است. با توجه به خصوصیات سورفاکتانتهای کاتیونی این ترکیبات تمایل زیادی برای تبادلات منفی دارند که این ویژگی سبب شده این ترکیب برای اصلاح سطوح خارجی مواد مختلف و ارتقاء ظرفیت تبادل آنیونی آنها مورد توجه قرار بگیرد (۲۳-۲۱). با توجه به اهمیت و ضرورت حذف پیش سازهای تری هالومتانها از منابع آب، در این مطالعه از پامیس به دلیل وجود منابع طبیعی ارزان و دسترس، به عنوان جاذب پایه استفاده شد و جهت بررسی تاثیر حضور هگزا دسیل تری متیل آمونیوم برومایدسطح آن با این ترکیب اصلاح و پتانسیل آن در حذف اسد هیومیک به عنوان یکی از پیش سازهای تری هالومتانها بررسی شد.

مواد و روشها

این مطالعه تجربی در آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشگاه علوم پزشکی همدان انجام شد. بررسی جذب اسید هیومیک بر روی پامیس اصلاح شده در سیستم ناپیوسته با استفاده از ارلن های ۲۵۰ میلی لیتری با بررسی تاثیر پارامترهای pH، غلظت اولیه اسید هیومیک، دوز جاذب و زمان تماس در دمای اتاق (۲۵±۰/۵°C) انجام گرفت. به دلیل راندمان پایین پامیس معمولی در حذف اسید هیومیک داده های مربوط به این بخش از مطالعه گزارش نشد. آزمایشات جذب در شرایط مختلف مطالعه با سه بار تکرار انجام و میزان جذب بر اساس میانگین نتایج گزارش شد. ماده بستری پامیس به صورت خام از تیکمه داش آذربایجان شرقی تهیه شد. جهت آماده سازی، چند بار با آب مقطر شسته شده سپس با استفاده از آون در دمای ۱۱۰°C به مدت دو ساعت خشک شد. خرد کردن و دانه بندی آنها با استفاده از آسیاب برقی و الک های استاندارد موسسه استاندارد آمریکا با اندازه ۰/۸۵ میلی متر انجام شد. پامیس های دانه بندی شده مجددا با آب مقطر شستشو داده شد و در دمای ۱۱۰°Cخشک و در مراحل بعد مورد استفاده قرار گرفتند. اصلاح اولیه پامیس با محلول ۰/۰۱ مولار کلرور سدیم با زمان تماس ۲۴ ساعت و با استفاده از شیکیر اربیتالی (3017 GFL) با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه انجام شد. بعد از آن چند بار با آب مقطر شستشو داده شد تا تست نیترات نقره منفی شود و مرحله بعد در فور با دمای ۱۱۰°C به مدت ۸ ساعت خشک شد. جهت تثبیت فشار بخار نمونه ها پامیس ها در طول فرآیند تحقیق در دسیکاتور بر روی آب نمک اشباع نگهداری شد. اصلاح نهایی پامیس با استفاده از سورفاکتانت کاتیونی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم برومایدبا غلظت

[DOR: 20.1001.1.15614107.1390.14.1.14.6]

۳ مول به مدت ۴۸ ساعت و با استفاده از شیکیر با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه انجام گرفت. جهت تعیین ساختار جاذب آماده شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی، تکنیکهای پراکنش و فلورسانس پرتو ایکس استفاده گردید. در تمام مراحل جهت جدا سازی پامیس از محلولهای مورد استفاده در فرآیند اصلاح از سانتریفیوژ (مدل Eppendorf 5810 R) به مدت ۱۰ دقیقه در ۲۰۰۰ دور دقیقه استفاده شد. بعد از تهیه جاذب ابتدا محلول مادر ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر اسید هیومیک تهیه، سپس محلولهای استاندارد با غلظت مختلف تهیه و مورد بررسی قرار گرفت. سنجش غلظت اسید هیومیک در نمونه های استاندارد و مجهول با استفاده از اسپکتروفتومتر UV/Visible مدل PU8700 Philips در طول موج ۲۵۴ نانومتر انجام شد (۲۵-۲۱). اسید هیومیک از شرکت آلدریچ و بقیه مواد استفاده شده از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. pH of zero point (pH_{ZPC}, charge) براساس روش ارائه شده توسط Orfao و همکارانشان تعیین شد (۲۶). جهت بررسی تاثیر pH بر فرآیند جذب اسید هیومیک، نمونه هائی با pH اولیه ۳، ۷و۱۲ و غلظت اسید هیومیک (۵۰ میلی گرم در لیتر) و دوز جاذب ۰/۵ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر تهیه و بعد از اختلاط به مدت ۲۵۰ دقیقه، غلظت اسید هیومیک باقی مانده اندازه گیری شد. بررسی تاثیر غلظت اولیه اسید هیومیک با استفاده از غلظت های مختلف (۱۰ تا ۱۰۰ میلی گرم در لیتر) انجام شد. این مرحله از مطالعه با توجه به نتایج مرحله اول در دمای ثابت اتاق و سرعت اختلاط ۱۲۰ دور در دقیقه انجام گرفت. برای بررسی تاثیر دوز جاذب غلظت اولیه اسید هیومیک ۵۰ میلی گرم در لیتر با دوز جاذب در محدوده ۰/۱ تا ۱ گرم با pH برابر ۳ مورد بررسی قرار گرفت. در هر مرحله ظرفیت جذب با معادله زیر تعیین شد.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M}$$

در این رابطه:

q_e : اسید هیومیک جذب شده در جاذب (mg/g)

C_0 : غلظت اولیه اسید هیومیک (mg/l)

C_e : غلظت تعادلی اسید هیومیک بعداز برقراری تعادل (mg/l)

V : حجم مایع در داخل راکتور (L)

M : جرم پامیس (g) می باشد.

بعد از تعیین زمان تماس مناسب، دوز جاذب و pH جذب مشخصه های مرتبط با ایزوترم جذب آلاینده مورد نظر بر روی پامیس اصلاح شده تعیین گردید. داده های تجربی تعادل جذب با مدل های ایزوترم جذب فروندلیچ، لانگمیر و تمکین $\log q_e = \log k + \frac{1}{n}\log Ce$ ، $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{max}b} + \frac{C_e}{Q_{max}}$ و $q_e = BLnK_t + BLnC_e$ بررسی شد (۲۷).

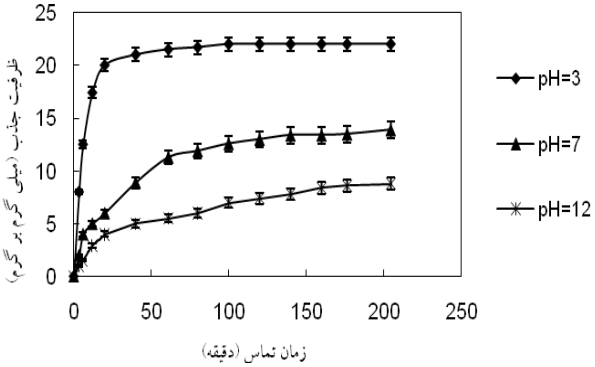
سینتیک جذب با آنالیز مدلهای سینتیک درجه یک و دو کاذب بررسی شد. معادله خطی سینتیک درجه یک کاذب عموما به صورت $\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.203}t$، همچنین معادله خطی سینتیک جذب درجه دو کاذب عموما به صورت $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}t$ می باشد.

در سینتیک درجه یک پارامترهای k_1 (: ضریب ثابت (1/min)) و q_e (ظرفیت جذب در حالت تعادل (mg/g)) که از رسم منحنی $log(q_e - q_t)$ در مقابل t محاسبه می شوند و در سینتیک درجه دو پارامتر k_2 ثابت سرعت بر حسب mg/g.min می باشد که از رسم $\frac{t}{q_t}$ در مقابل t، محاسبه شد (۲۸).

یافته ها

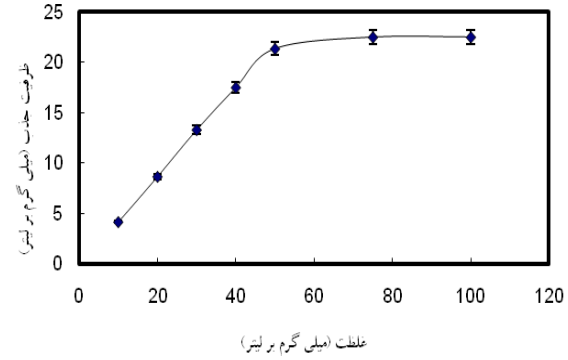
نتایج حاصل از آنالیز ساختار پامیس با تکنیک XRD و مقایسه پیکهای موجود در منحنی با کارت های استاندارد نشان داد که قسمت عمده ساختار پامیس از کوارتز با فرمول شیمیایی SiO_2 تشکیل شده است. نتایج حاصل از فلورسانس پرتو ایکس نمونه نیز ترکیب شیمیایی غالب در ساختار پامیس را سیلیکا، آلومینا، اکسیدهای پتاسیم و سدیم نشان داد. ۷۴ درصد از ساختار پامیس از کوارتز با فرمول SiO_2 تشکیل شده است.

میزان جذب در pH: ۳، pH : ۷ و pH : ۱۲ به ترتیب معادل mg/g ۲۲/۵، mg/g ۱۴ و mg/g ۹ است. این نتایج نشان می دهد در pH:۳ حداکثر حذف ۹۳/۵ درصد حاصل می شود (نمودار ۱).



نمودار ۱. تاثیر pH و زمان تماس در جذ ب اسید هیومیک بر روی پامیس (غلظت اسید هیومیک ۵۰ میلی گرم، دوز جاذب ۰/۵ گرم)

مقدار جذب (q_e =mg/g) با افزایش غلظت اولیه اسید هیومیک تا حد ۵۰ میلی گرم در لیتر افزایش یافت و در غلظتهای بالاتر از آن افزایش غلظت تاثیری در میزان جذب نداشت. بر اساس این نتایج با افزایش غلظت اسید هیومیک از ۱۰ تا ۵۰ میلی گرم مقدار ظرفیت جذب از mg/g ۴ به mg/g ۲۲/۵ افزایش یافته و در مقادیر بالاتر از آن افزایش غلظت تاثیری در افزایش میزان ظرفیت جذب نداشته است به طوریکه حداکثر ظرفیت جذب در غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر حاصل شده است (نمودار ۲).

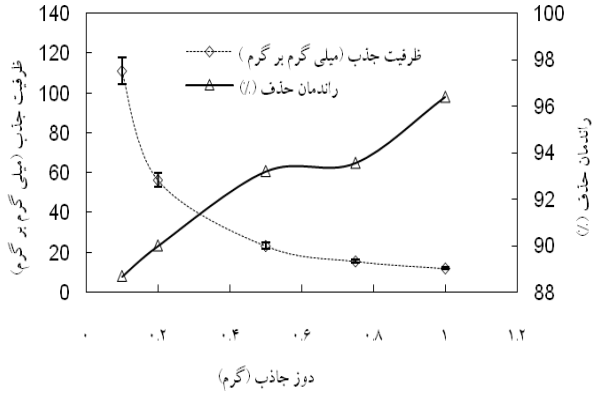


نمودار ۲. تاثیر غلظت اولیه بر جذب اسید هیومیک توسط پامیس (pH= ۳، دوز جاذب ۰/۵ گرم)

نتایج نشان داد که با افزایش جرم جاذب از ۰/۱ گرم به ۱ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر میزان اسید هیومیک باقی مانده در محلول از ۶ میلی گرم در لیتر به

[DOR: 20.1001.1.15614107.1390.14.1.14.6]

۱/۸ میلی گرم در لیتر کاهش یافت. هرچند با افزایش میزان جاذب، اسید هیومیک باقی مانده در محیط مقادیر کمتری را نشان داد و راندمان کل حذف اسید هیومیک از ۸۹٪ تا ۹۷٪ افزایش یافت اما محاسبات نشان داد با افزایش میزان جاذب مقدار آلاینده جذب شده در واحد جرم جاذب کاهش می یابد بر همین اساس دوز بهینه جاذب در محدوده ۰/۲–۰/۱ گرم در ۱۰۰ میلی لیتر بدست آمد که معادل ۲– ۱ گرم در لیتر خواهد بود (نمودار ۳).



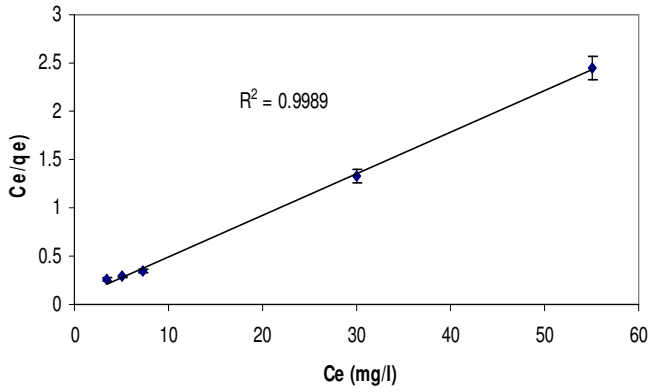
نمودار ۳. اثر دوز پامیس در راندمان و میزان جذب اسید هیومیک (pH= ۳، غلظت اسید هیومیک ۵۰ میلی گرم بر لیتر)

بررسی ضرائب همبستگی منحنی های این سه مدل جذب لانگمیر، فرندلیخ و تمکین نشان داد که جذب اسید هیومیک بر روی پامیس اصلاح شده از ایزوترم جذب لانگمیر تبعیت می کند (نمودار۴،۵و۶) و مقادیر ضرائب ثابت b و Q_{max} تئوریکی به ترتیب ۰/۸ L/mg و۲۹ mg/g می باشد (نمودارهای ۶–۴). پارامتر بدون بعد R_L یکی از پارامترهای مهم است که می توان با توجه به نتایج مدل لانگمیر تعیین کرد و شرایط جذب را پیش بینی کرد، برای تعیین R_L از معادله $R_L = \frac{1}{1+bCe}$ استفاده شد. بر اساس مطالعات انجام شده ارتباط میزان R_L و شرایط جذب تعیین شد (۲۹و۲۸). میزان R_L جذب اسید هیومیک بر روی پامیس اصلاح شده معادل ۰/۳ محاسبه شد که نشان دهنده جذب مناسب اسید هیومیک برروی این جاذب می باشد (جدول ۱).

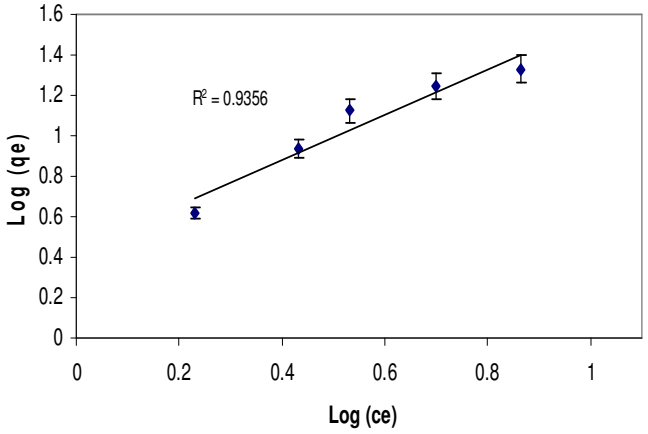
جدول ۱. ارتباط میزان R_L و شرایط جذب (۲۹و۲۸)

میزان R_L	شرایط جذب
<1	مناسب
1	خطی
0	غیر قابل برگشت
>1	نامناسب

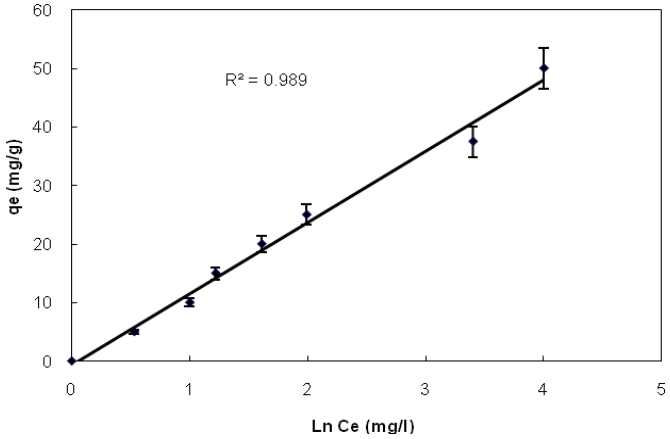
نتایج حاصل از تعیین سینتیک جذب اسید هیومیک برروی پامیس اصلاح شده در نمودار ۷ ارائه شده است. مقایسه ضرائب همبستگی مدلهای سینتیکی استفاده شده نشان داد که جذب اسید هیومیک در پامیس اصلاح شده از سنتیک درجه دو کاذب پیروی می کند (نمودار۷ الف) به طوریکه ضریب همبستگی (R^2) مدل درجه دو بیشتر (۰/۹۹) از درجه یک (۰/۹۷) می باشد. علاوه بر میزان ضریب همبستگی نتایج نشان داد که میزان ظرفیت جذب q_e بدست آمده از مطالعات تجربی (۲۲/۵ mg/g) با q_e محاسبه شده با مدل سنتیک درجه دو (۲۲/۷۳ mg/g.min) تطابق بیشتری دارد. در صورتیکه مقدار q_e محاسبه شده در سینتیک درجه یک معادل ۳۳/۳۶ میلی گرم بر گرم می باشد که با مقدار q_e تجربی مطابقت ندارد.



نمودار ۴. ایزوترم لانگمیر برای جذب اسید هیومیک در سطح پامیس

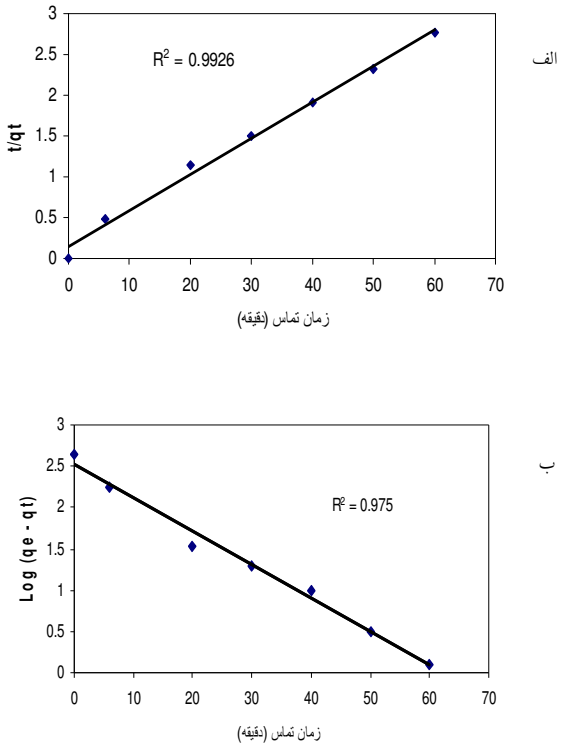


نمودار ۵. ایزوترم فروندلیچ برای جذب اسید هیومیک در سطح پامیس



نمودار ۶. ایزوترم تمکین برای جذب اسید هیومیک در سطح پامیس

[DOR: 20.1001.1.15614107.1390.14.1.14.6]



نمودار ۷. سنتیک درجه دو (الف) و درجه یک کاذب (ب) در جذب اسید هیومیک بر روی پامیس

بحث و نتیجه گیری

قسمت اعظم پامیس استفاده شده در این مطالعه از ترکیبات معدنی تشکیل شده که در میان این ترکیبات کوارتز با ۷۴ درصد بیشترین میزان را در ترکیب پامیس دارا می باشد. Kitis و همکارانش و Akbal و همکارانش ترکیب اصلی پامیس را SiO_2 گزارش کرده اند (۳۱و۳۰). علت تشابه در نتایج گزارش شده توسط محققین مختلف برای ساختار پامیس می تواند به فرآیند تشکیل این ماده معدنی مرتبط باشد که به دلیل طبیعی بودن فرآیند تشکیل پامیس (فرآیندهای آتشفشانی) محصولات ناشی از آن در اغلب نقاط دنیا ترکیب یکنواختی دارند از طرفی با توجه به اینکه ماده اصلی مواد خروجی از آتشفشانها که منجر به تشکیل پامیس در سطح زمین می گردد، ماده مذاب درون زمین یا ماگما می باشد که در قسمتهای مختلف ترکیبی تقریبا یکسان دارد. بر همین اساس یکسان بودن اجزاء غالب در پامیس پایه مورد استفاده در مطالعات متعدد امری طبیعی و غیر قابل اجتناب می باشد.

یکی دیگر از مهمترین عوامل محیطی موثر در میزان جذب آلاینده ها در سطوح جامد وضعیت پراکندگی بارهای سطحی مثبت و منفی در سطح جاذب می باشد که تابعی از pH محیط واکنش و pH_{ZPC} جاذب مورد نظر است. نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که تغییرات pH محیط و افزایش آن از ۳ به ۱۲ باعث کاهش میزان جذب اسید هیومیک می گردد. نتایج مشابهی که توسط Capasso و همکارانش گزارش شده است موید این شرایط است. این محققین گزارش کرده اند که درصد جذب اسید هیومیک بر روی بنتونیت اصلاح شده با افزایش pH از ۲ تا ۱۰ کاهش می یابد (۲۱) که با یافته های این مطالعه مطابقت دارد. علت این پدیده (کاهش میزان جذب) به ساختار آنیونی اسید هیومیک و pH_{ZPC} پامیس ارتباط دارد. بررسی ها نشان می دهد که در pH معادل با pH_{ZPC} بارهای الکتریکی موجود در سطح جاذب دارای تعادل بوده اما در pH بالاتر و پایین تر از pH_{ZPC} بار الکتریکی سطحی غالب در سطح جاذبها به صورت منفی و مثبت حضور دارد که این شرایط به همراه شرایط آنیونی یا کاتیونی آلاینده مورد نظر راندمان حذف را تحت تاثیر قرار می دهد (۲۹).

بر اساس نتایج این مطالعه که pH_{ZPC} پامیس معادل ۶ تعیین گردید می توان گفت که در pH بالاتر از ۶ بار سطحی غالب در سطح پامیس منفی است که این امر به دلیل تجمع آنیونهای هیدروکسیل در سطح جاذب و افزایش تعداد بارهای منفی مرتبط است. به دلیل اینکه اسید هیومیک هم ماهیت آنیونی دارد برآیند تاثیر شرایط حاکم منجر به کاهش میزان جذب اسید هیومیک در شرایط قلیایی شده است. زیرا ماهیت آنیونی آلاینده مورد نظر از یک سو و افزایش pH محیط که موید تجمع بارهای الکتریکی منفی در سطح جاذب است منجر به پیدایش نیروی دافعه الکترو استاتیکی میان جاذب و آلاینده شده که منجر به باعث کاهش راندمان جذب اسید هیومیک می گردد (۲۶و۲۱). از طرفی در pH پائین اسید هیومیک بصورت ملکولی حضور دارد که در این حالت آلاینده فوق شرایط مناسبی برای جذب دارد، در حالیکه در pH های بالاتر حلالیت و یونیزاسیون اسید هیومیک از طریق رها سازی یون هیدروژن افزایش یافته که این شرایط نیز پیدایش نیروی دافعه الکترو استاتیکی را میان جاذب و اسید هیومیک تشدید کرده و منجر به کاهش میزان جذب خواهد شد. این شرایط نشان می دهد که برای جذب بهینه اسید هیومیک از محلولهای آبی جاذبهایی مناسب تر هستند که pH_{ZPC} آنها نسبتا بالاتر است. زیرا اگر pH_{ZPC} جاذب پایین (در محدوده ۵-۳) باشد در pH خنثی آب سطح جاذب دارای بار الکتری منفی بوده که چنین شرایطی منجر به پیدایش نیروی دافعه الکترواستاتیکی میان جاذب و آلاینده شده که برآیند تاثیر این نیروها کاهش میزان جذب آلاینده خواهد بود. چنین شرایطی در نتایج این مطالعه نیز قابل مشاهده است. به طوریکه هنوز pH معادل ۷ دارای میزان جذب نسبتا بهتری است در صورتیکه با افزایش pH و رسیدن آن به حد قلیایی منجر به تجمع بار الکتریکی منفی در سطح جاذب شده که نتیجه آن کاهش میزان جذب می باشد. از طرفی در شرایط قلیایی رها سازی پروتون و یونیزاسیون کامل اسید هیومیک به آنیون شدیدتر شده که منجر به کاهش شدید میزان جذب شده است.

نتایج این مطالعه نشان داد که با افزایش غلظت اولیه اسید هیومیک تا حد ۵۰ میلی گرم در لیتر میزان جذب افزایش یافته اما در مقادیر بالاتر از آن افزایش غلظت اولیه آلاینده تاثیری در میزان جذب نداشته است. نتایج مشابهی توسط Wang و همکارانش در جذب مس و روی دو ظرفیتی و اسید هیومیک برروی زئولیت طبیعی گزارش شده است. به طوریکه افزایش غلظت اولیه اسید هیومیک و فلزات مورد نظر منجر به افزایش میزان جذب این آلاینده ها شده است. جذب اسید هیومیک بر روی خاکستر فرار نیز از چنین الگویی تبعیت می کند (۳۲). این پدیده ممکن است به نیروی محرکه مورد نیاز جهت غلبه بر مقاومتهای موجود در برابر حرکت آلاینده از فاز مایع به فاز جامد مرتبط باشد که توسط محققین دیگر نیز گزارش شده است (۳۳). زیرا غلظتهای اولیه بالاتر در یک محدوده معین منجر به ایجاد نیروی رانش قابل توجهی شده که بر مقاومت انتقال جرم آلاینده از فاز محلول به فاز جامد راحتر غلبه می کند (۲۸). این شرایط برای جذب آلاینده ها در

[DOR: 20.1001.1.15614107.1390.14.1.14.6]

یک محدوده معین منجر به بهبود جذب می گردد و در غلظتهای بالاتر ممکن است تاثیری در میزان جذب نداشته باشد. زیرا در غلظتهای بالاتر از حد معین هر چند نیروی رانش می تواند بر مقاومت انتقال جرم غلبه کند اما محدودیت سطوح در دسترس برای جذب آلاینده مانع از جذب مناسب آلاینده می گردد که در این مطالعه نیز چنین شرایطی مشاهده می گردد.

تعیین تاثیر دوز جاذب به دلیل تاثیر آن بر اقتصاد فرآیند جذب جهت طراحی سیستم های بزرگ تجاری- صنعتی از مهمترین مسائل مورد توجه در این سیستم ها است. همانطوریکه نتایج نشان داد هر چند افزایش دوز پامیس منجر به افزایش راندمان حذف اسید هیومیک می گردد. اما این افزایش منجر به کاهش میزان جذب اسید هیومیک در واحد جرم جاذب می گردد. علت این پدیده می تواند به غیر اشباع ماندن برخی از نقاط فعال سطحی مرتبط باشد که نتیجه آن کاهش میزان جذب می باشد (۳۴و۲۷). افزایش در میزان راندمان حذف به دلیل افزایش سطح قابل دسترس در سیستم است اما کاهش میزان آلاینده جذب شده در واحد جرم جاذب به این دلیل است که افزایش جرم جاذب منجر به همپوشانی سطوح جاذب و تجمع آنها شده که برآیند آن کاهش سطح مفید در دسترس می باشد. همچنین افزایش دوز جاذب و تجمع آنها باعث افزایش مسیر انتشار در طی مرحله انتشار آلاینده در سطوح قابل جذب جاذب شده که نتیجه آن کاهش میزان جذب خواهد بود. از طرفی در چنین شرایطی به دلیل رقابت ایجاد شده میان ملکولهای آلاینده در اشغال سطوح خالی جاذب ، سطوح جاذب به صورت غیر اشباع استفاده شده و تمام ظرفیتهای آن به صورت بهینه استفاده نمی گردد که نتیجه آن کاهش میزان آلاینده جذب شده در واحد جرم جاذب می باشد (۳۵). بر همین اساس تعیین دوز بهینه به منظور جلوگیری از هدر رفت ناخواسته جاذب بسیار مهم است.

مطالعه ایزوترم جذب اسید هیومیک در جاذبهای مختلف نشان می دهد که جذب این آلاینده بر روی جاذبهای مختلف از ایزوترمهای لانگمیر و فروندلیچ تبعیت می کند. اغلب مطالعات انجام شده تنها این دو مدل را برای بررسی ایزوترم جذب اسید هیومیک مورد استفاده قرار داده اند. از آنجائیکه اسید هیومیک در pH بالاتر از ۱/۶ دارای پتانسیل زتای منفی می باشد، ایزوترم جذب تک لایه ای در مقابل جذب چند لایه ای در نتیجه دافعه الکترواستاتیکی بالا بین ملکولهای جذ ب شده و ملکولهای در حال جذب، قابل توجیه و قابل قبول است (۳۸-۳۶). از طرفی مواد مورد استفاده برای اصلاح ساختار جاذب که به عنوان عامل موثر در جذب اسید هیومیک است به طور یکنواخت سطح جاذب را پوشانده و شرایط را برای جذب تک لایه ای مناسبتر می کند.

سنتیک جذب اسید هیومیک بر روی جاذبهای مختلف همانند ایزوترم جذب نتایج مختلفی را ارائه کرده که این تفاوت در نتایج گزارش شده می تواند به ماهیت جاذب استفاده شده و شرایط مطالعه ارتباط داشته باشد. در این مطالعه آنالیز داده ها با سنتیک درجه یک و درجه دو نشان داد که جذب اسید هیومیک بر روی پامیس اصلاح شده از سنتیک درجه دو کاذب تبعیت می کند که ثابت سنتیک جذب معادل ۲۲/۷۳mg/g محاسبه شد که تطابق بیشتری با مقادیر جذب بدست آمده از مدلهای جذب و آزمایشات ناپیوسته (۲۲/۵ میلی گرم بر گرم) دارد. مطالعات انجام شده توسط Wang و همکارانش نشان داد که هرچند ضریب همبستگی سنتیک جذب اسید هیومیک در مدل سنتیکی درجه یک و درجه دو تفاوت چندانی ندارد اما مقایسه مقدار جذب تعادلی حاصل از آزمایشات نشان داد که سنتیک درجه یک شرایط بهتری را برای جذب اسید هیومیک ارائه می کند (۳۲) که با یافته های این مطالعه متفاوت است. Tao و همکارانش معادلات درجه یک و درجه دو لاگرگرن را برای بررسی سنتیک جذب اسید هیومیک استفاده کرده و گزارش کردند که جذب اسید هیومیک از سنتیک درجه دو کاذب تبعیت می کند به طوریکه در مطالعات آنها نیز علاوه بر ضریب همبستگی این دو مدل میزان جذب محاسبه شده نیز با میزان اندازه گیری شده در آزمایشات جذب تطابق بیشتری ارائه کرده است (۱۶).

نتایج کلی این مطالعه نشان می دهد که اصلاح پامیس با سورفاکتانت کاتیونی هگزادسیل تری متیل آمونیوم برومید منجر به افزایش پتانسیل جذب اسید هیومیک می گردد. pH_{ZPC} پامیس ۶ و مهترین ترکیب آن کوارتز می باشد. میزان جذب با افزایش غلظت اولیه آلاینده تا حد ۵۰mg/l افزایش و در مقادیر بالاتر از آن تاثیری در جذب ندارد. با کاهش pH میزان جذب افزایش می یابد و pH بهینه ۳ می باشد. جذب اسید هیومیک برروی این جاذب از ایزوترم لانگمیر و سنتیک درجه دو تبعیت می کند و حداکثر ظرفیت جذب پامیس اصلاح شده ۲۹ mg/g می باشد. با توجه به مقاومت فیزیکی بالاتر، قیمت ارزان و دسترسی فراوان به این ماده در معادن کشور پیشنهاد می گردد مطالعات گسترده تری بر روی این ماده به عنوان یک گزینه جهت توسعه جاذبهای مورد استفاده در تصفیه آب و فاضلاب انجام شود.

تقدیر و تشکر

بدینوسیله از دانشگاه علوم پزشکی همدان و دانشگاه علوم پزشکی بقیه ا...(عج) بخاطرحمایت در انجام این تحقیق تقدیر و تشکر می گردد.

[DOR: 20.1001.1.15614107.1390.14.1.14.6]

Adsorption of Humic Acid from Aqueous Solutions onto Modified Pumice with Hexadecyl Trimethyl Ammonium Bromide

Gh. Asgari (PhD) [1], Gh. Ghanizadeh (PhD) [2×], A. Seyd Mohammadi (PhD) [1]

1. Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

2. Department of Environmental Health Engineering, Health School, Baqiyatallah University of Medical Sciences, Tehran, Iran

J Babol Univ Med Sci; 14(Suppl 1); Winter 2012; pp: 14-22

Received: Mar 22th 2011, Revised: Jun 29th 2011, Accepted: Sep 7th 2011.

ABSTRACT

BACKGROUND AND OBJECTIVE: Removal of trihalomethanes (THM_s) due to carcinogenic effects in liver, bladder, kidney and central nervous system dysfunctions is very crucial. Elimination of THM_s precursors from drinking water resources is the most important step for inhibition of THMs formation. The aim of this study was to investigate the adsorption of humic acid (HA) onto modified pumice with Hexadecyl Trimethyl Ammonium Bromide (HDTMA-Br).

METHODS: This experimental study was carried out in chemistry laboratory of water and wastewater of Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran. Apparent characteristics and chemical structure of pumice was determined via scanning electronic microscope (SEM), X-Ray diffraction (XRD) and X-Ray fluorescent (XRF) techniques. HA concentration was determined by photometry on 254nm. Langmuir, Freundlich and Temkin models and pseudo-first and pseudo second-order kinetics were used for adsorption isotherm and kinetics studies.

FINDINGS: Elevation of preliminary concentration of HA, adsorbent dosage and contact time led to increasing of HA adsorption. Increasing of pH in the range of 3 to 12 led to decreasing of adsorption and the experimental maximum adsorption occurred in pH: 3. Adsorption of HA onto modified pumice complies with Langmuir (R^2=0.99) and pseudo second-order kinetic (R^2=0.99). Maximum experimental (Q^{exp}_{max}) and theoretical adsorption (Q^{Cal}_{max}) was 22.5 mg/g and 29 mg/g, respectively. Langmuir constant (b) was 0.8 L/mg.

CONCLUSION: The results of this study showed that in acidic condition the modified pumice with HDTMA-Br has an appropriate efficiency on HA adsorption.

KEY WORDS: *Pumice stone, Adsorption, Humic acid, Hexadecyl Trimethyl Ammonium Bromide.*

×Corresponding Author;
Address: Baqiyatallah University of Medical Sciences, West Brezil St., South Sheykhbahaee Ave., Tehran, Iran
Tel: +98 21 26127269
E-mail: qanizadeh@BMSU.ac.ir

[DOR: 20.1001.1.15614107.1390.14.1.14.6]

References

1.Chiu HF, Tsai SS, Wu TN, Yang CY. Effect modification of the association between trihalomethanes and pancreatic cancer by drinking water hardness: Evidence from an ecological study. Environ Res 2010;110 (5):513-18.

2.Gopal k, Tripathy s, Bersillon J, Prabha Dubey S. Chlorination byproducts, their toxicodynamics and removal from drinking water. Hazard Mater 2007;140 (1-2): 1-6.

3.Babi KG, Koumenides KM, Nikolaou AD, Makri CA, Tzoumerkas FK, Lekkas TD. Pilot study of the removal of THMs, HAAs and DOC from drinking water by GAC adsorption. Desalination 2007;210(1-3):215-24.

4.Capar G, Yetıs U. Removal of THM precursors by GAC: Ankara case study. Water Res 2002;36(5):1379-84.

5.Koparal A, Yildiz Y.S, Keskinler B, Demircoglu N. Effect of initial pH on removal of humic substances from wastewater by electro coagulation. Sep Purifi Technol 2008;59(2):175-82.

6.Bitton G. Wastewater microbiology. 3rd ed. New York, USA: John Wiley and Sons Inc 2005; pp: 178-8.

7. Samadi M. Application of membrane technology THMS from drinking water, PhD Thesis in Environmental Health. Tarbiat Modarres University, Tehran 2003. [in Persian]

8.Masters GM, Ela WP. Introduction to environmental engineering and science. 3rd ed. USA: Prentice–Hall 2004; p: 651.

9. AWWA. Water quality and treatment. 5th ed. USA: McGraw Hill Publishing Co 1999; pp: 33-45.

10. Hamidie M. Adsorbent filters performance evaluation of debris removal from drinking water at the point consumption. MSc Thesis. Tarbiat Modarres University, Tehran 1997; pp: 55-70. [in Persian]

11. Daei M. Review the possibility of THMs formation in drinking water. MSc Thesis. Tehran University, Tehran 1991; pp: 41-59. [in Persian]

12.WHO. Guidelines for drinking water quality. 2nd ed. Health criteria and other supporting information. WHO, Geneva 1996; pp: 255-75.

13. Simpson DR. Biofilm processes in biologically active carbon water purification. Water Res 2008;42(12):2839-48.

14.Kawamura S. Integrated design and operation of water treatment facilities. 2nd ed. USA: John Wiley & Sons Inc 2000; p: 720.

15.Crittenden JC, Rhodes R, Hand DW, Tchobanoglous G. Water treatment: Principales and design. 2nd ed. USA: John Wiley & Sons Inc 2005.

16.Tao Q, Xu Z, Wang J, Liu F, Wan H, Zheng S. Adsorption of humic acid to aminopropyl functionalized SBA-15. Microporous Mesoporous Mater 2010;131(1-3):177-85.

17.Mohan D, Pittman Jr CU. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri-and hexavalent chromium from water. J Hazard Mater 2006;137(2):762-811.

18.Garg UK, Kaur MP, Sud D, Garg VK. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by adsorption on treated sugarcane bagasse using response surface methodological approach. Desalination 2009; 249(2):475-479.

19. National Geoscience Database of IRAN - Mine Mineral. Available at: www.ngdir.ir/minemineral/MineMineral/

20.Sharbat Maleki MA, Borghei SM. Performance of pumice stone as packing in fixed-bed in aerobic bioreactor. J Water and Wastewater of Isfahan 2005;56:62-9. [in Persian]

21.Capasso S, Salvestrini S, coppola E, Boudonno A, Colello C. Sorption of humic acid on zeolitic tuff: a preliminary investigation. Appl Clay Sci 2005;28(1-4):159-65.

22. Anirudhan TS, Ramachandran M. Surfactant-modified bentonite as adsorbent for the removal of humic acid from wastewaters. Appl Clay Sci 2007;35(3-4):276-81.

23.Wang SG, Gong WX, Liu XW, Gao BY, Yue Q, Zhang DH. Removal of fulvic acids from aqueous solution via surfactant modified zeolite. J Chem Res Chinese U 2006;22(5):566-70.

24. ASTM, Designation: D2972 - 88. Standard test method for GAC 2003;11(1):396- 405.

[DOR: 20.1001.1.15614107.1390.14.1.14.6]

25.APHA, AWWA, WPCF. Standard methods for examination of water and wastewater. 21st ed. Washington: D.C 2005; pp: 977-80.

26.Orfão JJM, Silva AIM, Pereira JCV, et al. Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons:influence of pH. J Colloid Interface Sci 2006;296(2):480-9.

27.Hameed BH, Ahmed AA, Aziz N. Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash. Chem Eng J 2007;133(1-3):195-203.

28.Ghanizadeh Gh, Asgari G. Removal of methylene blue dye from synthetic wastewater with bone char. Iran J Health Environ 2009;2(2):104-13. [in Persian]

29.Ghanizadeh Gh, Ehrampoush MH, Ghaneian MT. Application of iron impregnated activated carbon for removal of arsenic from water. Iran J Environ Health Sci Eng 2010;7(2):145-56.

30. Kitis M, Karakaya E, Yigit NO, Civelekoglu G, Akcil A. Heterogeneous catalytic degradation of cyanide using copper-impregnated pumice and hydrogen peroxide. Water Res 2005;39(8):1652-62 .

31.Akbal F. Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto pumice powder. J Colloid Interface Sci 2005; 286(2): 455-8.

32.Wang S, Terdkiatburana T, Tadé MO. Adsorption of Cu(II), Pb(II) and humic acid on natural zeolite tuff in single and binary systems. Sep Purif Technol 2008;62(1):64-70.

33.Hameed BH, Ahmad AA. Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. J Hazard Mater 2009;164(2-3):870-5.

34. Sulak MT, Demirbas E, Kobya M. Removal of Astrazon Yellow 7GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran. Bioresour Technol 2007;98 (13):2590-8.

35. Chen S, Yue Q, Gao B, Xu X. Equilibrium and kinetic adsorption study of the adsorptive removal of Cr(VI) using modified wheat residue. J Colloid Interface Sci 2010;349(1):256-64.

36.Zhang X, Bai R. Machanisms and kinetics of humic acid adsorption onto chitosan –coated granules. Collid Interface Sci 2003;264(1):30-8.

37.Chang MY, Juang RS. Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay. J Collid Interface Sci 2004;278(1):18-25.

38.Wan Ngah WS, Hanafiah MAKM, Yong SS. Adsorption of Humic acid from aqueous solutions on crosslinked chitosan- epichlorohydrin bead: Kinetics and isotherm studies. Colloids Surf B Biointerfaces 2008;65(1):18-24.

[DOR: 20.1001.1.15614107.1390.14.1.14.6]