

حذف آرسنیک از محیط‌های آبی توسط خاک اره اصلاح شده و اصلاح نشده درخت بلوط

علیرضا رحمانی^۱، سمیرا امینی^۲

۱- استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان
۲- کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی همدان (نویسنده مسئول) ۸۳۸۶۹۹۴ (۰۸۱۱) samiraaminy@yahoo.com

(دریافت ۹۲/۵/۲ پذیرش ۹۳/۳/۴)

چکیده

در این پژوهش، خاک اره به‌عنوان ماده‌ای اقتصادی در حذف آرسنیک از محیط‌های آبی بررسی شد. در این مطالعه از خاک اره اصلاح شده و اصلاح نشده بلوط استفاده شد. نمونه آرسنیک مورد استفاده با اضافه کردن آرسنات سدیم در آب مقطر آماده شد و تأثیر pH، مقدار جاذب، زمان تماس و غلظت اولیه آرسنیک پنج ظرفیتی بر میزان جذب سطحی آرسنات توسط هر دو جاذب بررسی شد. نتایج نشان داد که خاک اره اصلاح شده با زمان تماس ۶۰ دقیقه و در pH برابر ۷، مقدار جاذب ۴ گرم در لیتر و غلظت اولیه آرسنات ۱۵۰ میکروگرم در لیتر، بیشترین راندمان جذب (بیشتر از ۹۱ درصد) را داشت. داده‌های هر دو جاذب به‌خوبی از مدل لانگمیر تبعیت کرد. در شرایط بهینه با غلظت اولیه آرسنات ۱۵۰ میکروگرم در لیتر و در pH، زمان تماس و دز جاذب بهینه، بیشترین میزان حذف توسط خاک اره اصلاح شده، ۹۳/۸۵ درصد به‌دست آمد. با توجه به بازدهی بالا در دز جاذب و زمان کمتر و عدم نیاز به اصلاح pH و همچنین قابلیت دسترسی و ارزان بودن خاک اره، استفاده از خاک اره اصلاح شده بلوط، به‌عنوان جاذبی مؤثر در حذف آرسنیک از محیط‌های آبی پیشنهاد می‌شود.

واژه‌های کلیدی: بلوط، خاک اره، آرسنیک، محیط‌های آبی

۱- مقدمه

روش‌های مختلفی برای حذف آرسنیک و دستیابی به حدود تعیین شده در آب آشامیدنی وجود دارد که از بین آنها می‌توان به انعقاد و صاف‌سازی، سبک‌سازی با آهک، آلومینای فعال، تبادل یون و فرایندهای غشایی اشاره نمود که هر کدام مزایا و معایب خود را دارند [۸]. به‌عنوان مثال فناوری انعقاد و زلال‌سازی و فرایند اسمز معکوس عمدتاً هزینه‌بر بوده و اثر کمی بر روی آرسنیک سه ظرفیتی در مقایسه با آرسنیک پنج ظرفیتی دارند که این امر نیازمند اکسید نمودن آرسنیک سه ظرفیتی به آرسنیک پنج ظرفیتی است تا بتوان بهتر آن را از آب جداسازی نمود و همچنین در استفاده از آلومینای فعال، فقط آرسنیک پنج ظرفیتی حذف می‌شود [۹]. به‌دلیل حمل و نقل آسان، بهره‌برداری بدون لجن، عدم نیاز به افزودن مواد شیمیایی، حذف آلاینده‌های متعدد با راندمان بالا و استفاده از شیرابه‌های اسیدی و بازی برای احیای جاذب، به نظر می‌رسد فرایند جذب سطحی بهترین روش پیشنهادی باشد [۷]. خاک اره، ماده زائد کشاورزی است که دارای ارزش اقتصادی کمی بوده و استفاده از آن به‌عنوان جاذب، راهکار نویدبخشی برای حذف آلاینده‌های پساب بوده و در ضمن دارای مزایای محیط‌زیستی و کشاورزی نیز می‌باشد [۱۰]. در مطالعه‌ای توسط رحمانی و همکاران، سه نوع خاک اره درخت راجی، صنوبر و بید موجود در

آرسنیک به‌عنوان یکی از سمی‌ترین و سرطان‌زاترین عناصر شیمیایی شناخته شده است [۱]. میلیون‌ها نفر از مردم در مناطق مختلفی از جهان توسط آرسنیک مسموم شده‌اند و این شاید بزرگ‌ترین تاریخچه مسمومیت در جهان باشد [۲]. دانشمندان معتقداند که آرسنیک به مقدار زیادی در خاک، سنگ‌ها و رسوبات ته‌نشین شده، وجود دارد و از طریق فرسایش، انحلال و واکنش‌های میکروبی وارد آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌شود [۳ و ۴]. متشاه انسان‌ساز آلودگی آرسنیک در سیستم‌های آب و خاک به‌طور کلی شامل فعالیت‌های معدن، تخلیه زائدات صنعتی، کاربردهای کشاورزی و همچنین واکنش‌های ژئوشیمیایی است [۵]. مطالعات اپیدمیولوژیک و مشاهدات بالینی نشان داده است که آرسنیک مرتبط با افزایش شیوع سرطان‌های انسانی مانند پوست، ریه، کبد، کلیه و مثانه بوده است [۶]. غلظت مجاز تعیین شده آرسنیک در آب آشامیدنی توسط سازمان جهانی بهداشت^۱ و آژانس حفاظت محیط زیست ایالات متحده^۲، ۱۰ میکروگرم در لیتر است [۷].

¹ World Health Organization (WHO)

² US. Environmental Protection Agency (USEPA)

شهر همدان به عنوان جاذب ارزان قیمت در حذف آرسنیک و سیانید از پساب مقایسه شده‌اند. نتایج نشان دادند که خاک اره‌های مورد مطالعه کارایی قابل قبولی در حذف آرسنیک و سیانید دارند [۱۱]. یوریک و همکاران گزارش کردند که خاک اره اصلاح شده صنوبر، ظرفیت جذب آرسنیک پنج ظرفیتی بیشتری در مقایسه با نوع اصلاح نشده دارد [۱۲]. همچنین مولکاک و نیوگلو از ضایعات درخت بلوط در حذف کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی و آرگیون و همکاران از خاک اره اصلاح شده درخت بلوط در حذف فلزات سنگین استفاده کردند و نشان دادند که استفاده از این قبیل جاذب‌های کم هزینه در حذف آلاینده‌ها مؤثر است [۱۳ و ۱۴]. در پژوهش دیگری اسریوستوا و همکاران از خاک اره ذرت اصلاح شده در حذف آرسنیک استفاده کردند و نشان دادند که خاک اره اصلاح شده ذرت در مقایسه با نوع اصلاح نشده، بازدهی حذف آرسنیک را افزایش می‌دهد [۱۵]. همچنین نبی و همکاران گزارش کردند که خاک اره اصلاح شده با محلول هیدروکسید سدیم ظرفیت جذب را افزایش می‌دهد [۱۶].

در این مطالعه تأثیر اصلاح‌سازی خاک اره درخت بلوط و مقایسه توانایی جذب توسط آن با خاک اره اصلاح نشده بررسی شد. خاک اره درخت بلوط به مقدار فراوان در کارگاه‌های چوب‌بری موجود بوده و قیمت آن ناچیز است. همچنین تأثیر متغیرهای pH، دز جاذب، زمان تماس و غلظت اولیه آرسنیک پنج ظرفیتی و ایزوترم‌های جذب در فرایند جذب سطحی تعیین شد.

۲- مواد و روش‌ها

این تحقیق یک مطالعه تجربی بود که در مقیاس آزمایشگاهی و در سیستم ناپیوسته انجام شد و تأثیر فاکتورهای مؤثر بر انجام فرایند شامل pH (۲-۱۱)، زمان تماس (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ دقیقه)، دز جاذب (۰/۵ تا ۸ گرم در لیتر)، اندازه ذرات (مش بین ۳۰ و ۷۰) و غلظت اولیه آرسنیک (۱۰، ۳۰، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ میکروگرم در لیتر) در مراحل جداگانه در طول تحقیق در شرایط آزمایشگاهی (دما 25 ± 1 درجه سلسیوس) بر کارایی حذف مورد بررسی قرار گرفت. به منظور تهیه محلول استاندارد آرسنات، از آرسنات سدیم $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ محصول شرکت مرک^۱ آلمان استفاده شد. در ضمن محلول‌های مورد نظر به صورت روزانه با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر ساخته شد و برای انجام آزمایش‌های مربوطه تا حد ۱ میلی‌گرم در لیتر رقیق‌سازی شد. ماده جاذب در این پژوهش شامل دو نوع خاک اره اصلاح شده و اصلاح نشده درخت بلوط

بود. پس از تهیه خاک اره درخت بلوط از کارگاه چوب‌بری به منظور برطرف کردن گرد و غبار و دیگر آلودگی‌ها چندین بار با آب مقطر به خوبی شسته و در آن در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس به مدت ۴۸ ساعت قرار داده شد تا خشک شود و همچنین به منظور جلوگیری از تغییرات وزن، نمونه‌ها تا زمان استفاده در دسیکاتور قرار داده شدند. برای اصلاح خاک اره، ۱۰۰ گرم از نمونه خاک اره توسط اسیدنیتریک ۰/۱ مولار به حجم دو لیتر رسانده شد. سپس نمونه به مدت چهار ساعت روی شیکر گذاشته شد و در انتها محلول با آب مقطر به خوبی شسته شد و در آن دمای ۶۰ درجه سلسیوس و به مدت ۱۲ ساعت خشک شد [۱۷]. بعد از خشک شدن با استفاده از الک ASTM، مش خاک اره تعیین شد که در این مطالعه بین ۳۰ و ۷۰ انتخاب شد.

در ابتدا برای تعیین pH بهینه، تعداد ۲۰ ارلن مایر آماده شد و ۱۰۰ میلی لیتر از نمونه As(V) با غلظت ۳۰۰ میکروگرم در لیتر درون تمامی ارلن مایرها ریخته شد. سپس ارلن مایرها به دو سری ۱۰ تایی تقسیم شد و pH هر دو سری نمونه توسط اسیدهیدروکلریک یا هیدروکسیدسدیم ۰/۱ مولار به ترتیب از ۲ تا ۱۱ تنظیم شد. سپس مقدار ۰/۴ گرم از نمونه خاک اره اصلاح شده درون سری اول نمونه‌ها و مقدار ۰/۴ گرم از نمونه خاک اره اصلاح نشده به سری دوم نمونه‌ها اضافه شد. نمونه‌ها بروی دستگاه همزن، به مدت ۱ ساعت با سرعت حدود ۱۴۰ دور در دقیقه قرار گرفتند. سپس با استفاده از کیف شیشه‌ای و کاغذ صافی واتمن ۰/۴۵ میکرون، نمونه‌ها فیلتر شدند تا خاک اره کاملاً از نمونه‌ها جدا شوند و غلظت باقیمانده آرسنات به روش دی‌اتیل دی تیو کاربامات نقره^۲ به شماره ۳۵۰۰ مطابق روش استاندارد توسط دستگاه اسپکتروفتومتر UV-VIS در ۵۲۰ نانومتر تعیین شد [۱۸]. مقدار آرسنات حذف شده با محاسبه تفاوت بین غلظت اولیه و نهایی انجام گرفت. درصد حذف آرسنات با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شد

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

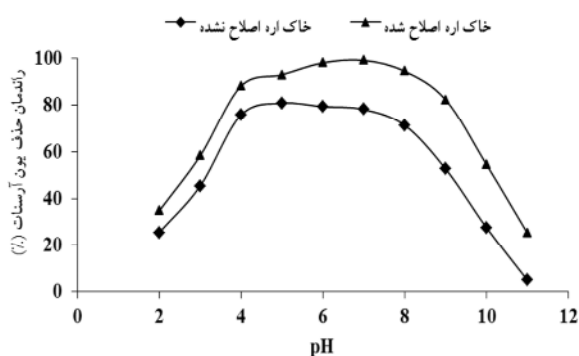
که در آن

C_0 غلظت اولیه و C_e غلظت نهایی آرسنات در محلول است. در مرحله دوم با داشتن pH بهینه به دست آمده از مرحله اول آزمایش (pH=۷) برای خاک اره اصلاح شده و (pH=۵) برای خاک اره اصلاح نشده، غلظت ثابت آرسنات (۳۰۰ میکروگرم در لیتر) و مقدار ثابت زمان اشاره شده در مرحله اول آزمایش (۶۰ دقیقه)، دز جاذب بهینه به دست آمد که برای خاک اره اصلاح شده

² Silver Diethyldithiocarbamate Spectrometric Method

¹ Merck

است. طبق نتایج سایر محققان، آرسنات در pH ۴ تا ۹ بسیار فعال بوده و آماده حذف توسط روش‌های مختلف از جمله فرایند جذب سطحی است. از طرف دیگر در pH بالا شارژ سطح جاذب منفی می‌شود. لذا تمایل به جذب آنیون‌های مورد نظر از طریق فرایند الکتروستاتیک کاهش می‌یابد [۲۰]. در بررسی هر دو نمودار مشاهده می‌شود که بیشینه جذب در خاک اره اصلاح شده (۹۹/۲۱ درصد) نسبت به خاک اره اصلاح نشده (۸۰/۹۲ درصد) بیشتر است.



شکل ۱- مقایسه تأثیر pH بر راندمان حذف آرسنات توسط خاک اره اصلاح شده و اصلاح نشده بلوط

۳-۲- تأثیر مقدار ماده جاذب بر حذف آرسنات

تأثیر مقدار ماده جاذب بر کارایی حذف با تغییر در غلظت ماده جاذب (۵/۰، ۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷ و ۸ گرم در لیتر)، در شرایط ثابت غلظت اولیه آرسنات ۳۰۰ میکروگرم در لیتر و زمان تماس ۶۰ دقیقه، با استفاده از pH بهینه ۷ و ۵ به طور جداگانه برای خاک اره اصلاح شده و اصلاح نشده انجام شد و غلظت آرسنات باقیمانده پس از فرایند جذب، تعیین مقدار شد. همانطوری که از شکل ۲ مشاهده می‌شود درصد حذف As(V) با افزایش مقدار جاذب از ۵/۰ تا ۴ گرم در لیتر برای خاک اره اصلاح شده و از ۵/۰ تا ۵ گرم در لیتر برای خاک اره اصلاح نشده افزایش قابل ملاحظه‌ای دارد. این افزایش به این دلیل است که با افزایش مقدار جاذب، تعداد سایت‌های فعال جذب بر روی جاذب که می‌تواند در اختیار یون‌های آرسنات قرار گیرد، افزایش می‌یابد اما با افزایش بیشتر مقدار جاذب از ۴ تا ۸ گرم در لیتر برای خاک اره اصلاح شده و از ۵ تا ۸ گرم در لیتر برای خاک اره اصلاح نشده، تغییر قابل ملاحظه‌ای در حذف As(V) مشاهده نمی‌شود. در واقع با افزایش بیشتر مقدار جاذب، به دلیل محدود بودن تعداد یون‌های آرسنات در محلول، مکان‌های جذب سطحی زیادی بر روی جاذب به صورت اشباع نشده باقی خواهد ماند [۲۱].

۴ گرم در لیتر و برای خاک اره اصلاح نشده ۵ گرم در لیتر محاسبه شد. در مراحل بعدی به همین ترتیب با داشتن pH و دز جاذب بهینه، مقدار زمان تماس بهینه برای خاک اره اصلاح شده (۶۰ دقیقه) و برای خاک اره اصلاح نشده ۱۲۰ دقیقه به دست آمد و در نهایت غلظت آرسنیک بهینه برای هر دو خاک اره اصلاح شده و اصلاح نشده ۱۵۰ میکروگرم در لیتر به دست آمد. لازم به ذکر است که برای تعیین وزن جاذب خاک اره از ترازوی دیجیتالی با دقت ۰/۰۰۱ گرم استفاده شد. همچنین برای سنجش pH از دستگاه pH متر متروهم محصول شرکت هج^۱ آمریکا استفاده شد. تمامی آزمایش‌ها در دمای ۱±۲۵ درجه سلسیوس انجام شد و در نهایت برای تحلیل داده‌ها از رابطه ۱ و نرم افزار اکسل استفاده شد.

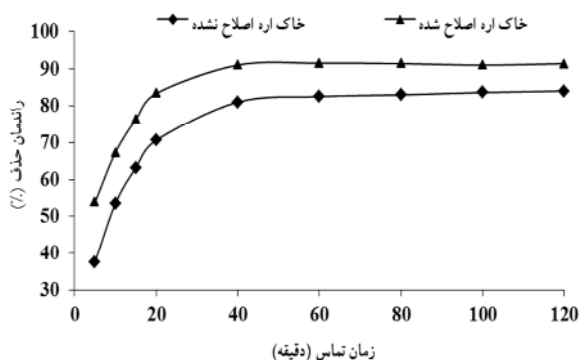
۳- نتایج و بحث

۳-۱- تأثیر pH بر حذف آرسنات

pH محلول آبی یک پارامتر بسیار مهم در فرایند جذب است. اتصال یون‌های فلزی توسط گروه‌های سطحی به شدت وابسته به pH است. بررسی تأثیر pH بر کارایی حذف آرسنات با تغییر در pH اولیه نمونه‌ها (۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹، ۱۰، ۱۱) و در شرایط ثابت غلظت اولیه آرسنات ۳۰۰ میکروگرم در لیتر، مقدار ثابت ماده جاذب اصلاح شده و اصلاح نشده ۰/۴ گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر برای تمام نمونه‌ها به مدت ۶۰ دقیقه انجام شد و سرانجام غلظت آرسنات باقیمانده تعیین شد. شکل ۱ درصد حذف As(V) توسط خاک اره اصلاح شده و اصلاح نشده بلوط را در pH های مختلف نشان می‌دهد. مطابق نتایج با افزایش pH از ۲ به ۷ برای جاذب خاک اره اصلاح شده و از ۲ به ۵ برای خاک اره اصلاح نشده، راندمان جذب برای هر دو جاذب افزایش می‌یابد و با افزایش بیشتر مقدار pH، راندمان جذب برای هر دو جاذب کاهش می‌یابد. درصد حذف برای هر دو جاذب در محدوده pH بین ۴ تا ۸ بالا بود به طوری که حداکثر درصد حذف در خاک اره اصلاح شده، در pH برابر ۷ به مقدار ۹۹/۲۱ درصد و در خاک اره اصلاح نشده در pH برابر ۵ به مقدار ۸۰/۹۲ درصد بود. یون آرسنیک در pH های مختلف شکل‌های متفاوتی دارد: در واقع در pH کمتر از ۲، آرسنات عمدتاً^{۲-} به شکل $H_3AsO_4^0$ است که این فرم غیر یونی تمایلی به جذب الکتروستاتیک ندارد. از طرفی کاهش pH محلول باعث افزایش گروه‌های بار مثبت روی سطح جاذب شده و دافعه الکتروستاتیک بین یون‌های فلزی و گروه‌های بار مثبت موجود روی سطح جذب می‌شود [۱۹]. در مقدار pH ۳ تا ۴ آرسنات عمدتاً^{۳-} به شکل $H_2AsO_4^-$ و در مقدار pH بین ۴ تا ۹ عمدتاً^{۲-} به شکل $HA_2O_4^{2-}$

^۱ HACH

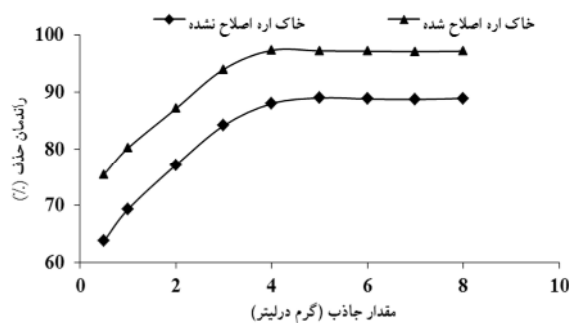
رقابت یون‌های فلزی باقیمانده در محلول برای جذب در این مکان‌ها، سرعت جذب کاهش می‌یابد [۲۲]. در مطالعه رحمانی و همکاران که با عنوان مقایسه سه نوع خاک اره درخت راجی، صنوبر و بید موجود در شهر همدان به‌عنوان جاذب ارزان قیمت در حذف آرسنیک و سیانید از پساب انجام شد، زمان رسیدن به تعادل در هر سه نوع خاک اره اصلاح نشده ۱۲۰ دقیقه به‌دست آمد [۱۱].



شکل ۳- مقایسه تاثیر زمان تماس بر راندمان حذف آرسنات توسط خاک اره اصلاح شده بلوط و اصلاح نشده بلوط

۳-۴- تأثیر غلظت اولیه آرسنات بروی کارایی حذف

تأثیر غلظت اولیه بر کارایی حذف با تغییر غلظت اولیه آرسنات از ۱۰ تا ۵۰ میکروگرم در لیتر در مقدار pH برابر ۵، ماده جاذب ۱۰۰/۵ gr/100CC و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه برای خاک اره اصلاح نشده و pH برابر ۷، دز جاذب برابر ۱۰۰/۴ gr/100CC و زمان تماس ۶۰ دقیقه برای خاک اره اصلاح شده، به‌طور جداگانه مورد بررسی قرار گرفت. همانطوری که در شکل ۴ مشاهده می‌شود در هر دو نمودار، افزایش غلظت اولیه فلز در ابتدا باعث افزایش درصد حذف فلز تا غلظت ۱۵۰ میکروگرم در لیتر می‌شود اما پس از آن با افزایش بیشتر غلظت اولیه فلز، راندمان حذف کاهش می‌یابد. دلیل این امر آن است که تعداد مکان‌های فعال موجود در سطح جاذب محدود است که افزایش یافتن غلظت اولیه فلز موجود در محلول، این مکان‌های قابل تبادل در ساختار جاذب اشباع شده و در نتیجه درصد حذف کاهش یافته است [۲۳]. در واقع هر دو جاذب قادر به حذف بیش از ۹۰ درصد آرسنات در غلظت کمتر از ۱۵۰ میکروگرم در لیتر است. در مطالعه‌ای که سمرقندی و همکاران بر روی حذف کروم شش ظرفیتی از محیط‌های آبی بر روی خاک اره اصلاح شده درخت راجی انجام دادند به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت کروم شش ظرفیتی، راندمان حذف کاهش می‌یابد [۲۴]. همچنین طی مطالعه‌ای که مهراسبی و فرهمندکیا بر روی حذف فلزات سنگین از محیط آبی توسط جاذب سطحی بر روی پوست موز اصلاح شده انجام دادند به این نتیجه رسیدند که با



شکل ۲- مقایسه تاثیر مقدار جاذب بر راندمان حذف آرسنات توسط خاک اره اصلاح شده بلوط و اصلاح نشده بلوط

۳-۳- تأثیر زمان تماس بر حذف آرسنات

تأثیر زمان تماس بر کارایی حذف با تغییر در زمان تماس نمونه‌ها (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ دقیقه)، و در مقدار ماده جاذب ۱۰۰/۵ gr/100CC و pH بهینه ۵ برای نمونه‌های مربوط به خاک اره اصلاح نشده و همچنین مقدار ماده جاذب ۱۰۰/۴ gr/100CC و pH بهینه ۷ برای نمونه‌های مربوط به خاک اره اصلاح شده و در شرایط ثابت غلظت اولیه آرسنات ۳۰۰ میکروگرم در لیتر برای تمامی نمونه‌ها انجام شد و غلظت آرسنات باقیمانده پس از فرایند جذب، تعیین مقدار شد. همانطوری که شکل ۳ نشان می‌دهد در خاک اره اصلاح شده، وقتی زمان تماس از ۵ دقیقه به ۶۰ دقیقه، افزایش می‌یابد کارایی حذف از ۵۳/۸۹ درصد به ۹۱/۵۶ درصد افزایش می‌یابد. اما با افزایش بیشتر زمان تماس تا ۱۲۰ دقیقه حذف آرسنات تقریباً ثابت می‌ماند. بنابراین زمان رسیدن به تعادل در خاک اره اصلاح شده، ۶۰ دقیقه به‌دست آمد. در حالی که در خاک اره اصلاح نشده، وقتی زمان تماس از ۵ دقیقه به ۱۲۰ دقیقه افزایش یافت، کارایی حذف از ۳۷/۶۲ درصد به ۸۴/۰۹ درصد افزایش داشت. بنابراین زمان ۱۲۰ دقیقه به‌عنوان زمان تعادل با استفاده از خاک اره اصلاح نشده، به‌دست آمد. از طرف دیگر بنابر نتایج به‌دست آمده در هر دو نمودار مربوط به خاک اره اصلاح شده و اصلاح نشده، فرایند جذب سطحی در دو مرحله مجزا اتفاق افتاده است. میزان جذب سطحی در ابتدا سریع است و پس از این مرحله با افزایش زمان تماس و قبل از رسیدن به زمان تعادل، میزان حذف فلز کاهش قابل ملاحظه‌ای می‌یابد. مرحله سریع جذب به دلیل جذب انفعالی به‌صورت جذب فیزیکی یا تبادل یون در سطح جاذب است. از طرف دیگر از آنجا که مکان‌های فعال جذب در جاذب تعداد مشخصی دارد و هر مکان فعال قادر به جذب تنها یک یون در سیستم تک لایه است، بنابراین جذب فلز توسط سطح جاذب در ابتدا سریع است. اما با گذشت زمان مکان‌های فعال در دسترس کاهش یافته و در نتیجه به دلیل

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0^b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (2)$$

که در آن

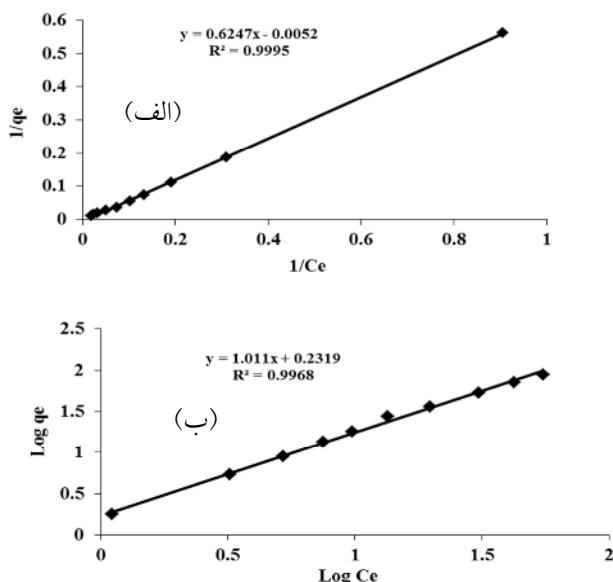
C_e غلظت تعادلی محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر، q_e مقدار فلز جذب شده در زمان تعادلی بر حسب میلی‌گرم بر گرم، Q_0^b فاکتور مربوط به ظرفیت جذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم، b فاکتور مربوط به انرژی جذب بر حسب لیتر بر میلی‌گرم است. معادله فروندلیچ توسط روابط ۳ و ۴ بیان می‌شود

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (3)$$

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

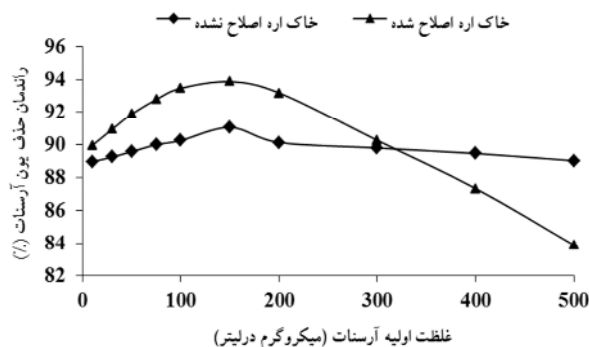
که در آن

k_f و $1/n$ ضرایب مربوط به ظرفیت جذب و شدت جذب می‌باشند. شکل‌های ۵ و ۶ ایزوترم‌های جذب سطحی آرسنات را به ترتیب توسط خاک اره اصلاح نشده و اصلاح شده درخت بلوط نشان می‌دهد. مقایسه رگرسیون خطی ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ و ضریب تعیین (R^2) برای جذب سطحی آرسنات توسط هر دو جاذب در جدول ۱ نشان داده شده است. مقدار R^2 حاصل از ایزوترم جذب لانگمیر برای خاک اره اصلاح شده 0.9919 و برای خاک اره اصلاح نشده 0.9995 به دست آمده است و مقدار R^2 حاصل از



شکل ۵- مدل ایزوترمی لانگمیر (الف) و فروندلیچ (ب) مربوط به خاک اره اصلاح نشده بلوط

افزایش غلظت اولیه یون فلزی، راندمان جذب توسط پوست موز اصلاح شده با آب مقطر در ابتدا افزایش و سپس کاهش یافته است [۲۵].



شکل ۴- مقایسه تاثیر غلظت اولیه آرسنات بر راندمان حذف آرسنات توسط خاک اره اصلاح شده و اصلاح نشده بلوط

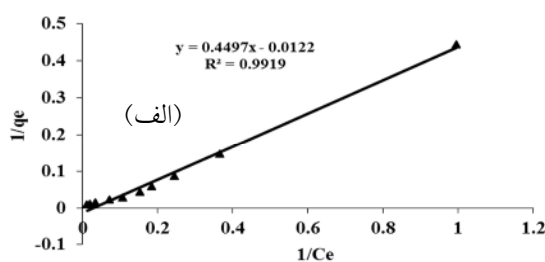
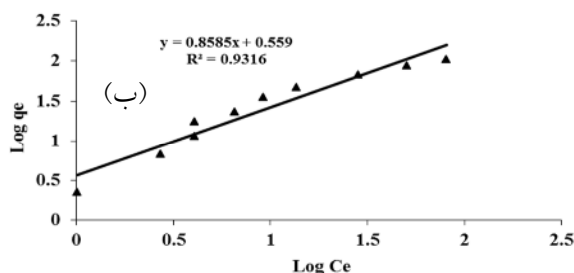
با توجه به نتایج به دست آمده و انجام آزمون‌های آماری بر روی خاک اره اصلاح شده و خاک اره اصلاح نشده ضریب تعیین در شرایط بهینه و با توجه به تبعیت بیشتر از ایزوترم جذب لانگمیر^۱ به ترتیب 0.9919 و 0.9995 به دست آمد که این نتایج مؤید آن است که این ضرایب به طور محسوسی به یکدیگر شباهت دارند. اما راندمان بالای خاک اره اصلاح شده از نظر زمان تماس و مقدار جاذب مصرفی کمتر و همچنین عدم نیاز به اصلاح pH، نشان‌دهنده مؤثر بودن احیای خاک اره در حذف آرسنیک است.

۳-۵- ایزوترم‌های جذب لانگمیر و فروندلیچ^۲

مطالعات تعادلی که مشخص کننده ظرفیت جاذب و نسبت‌های تعادلی بین ماده جاذب و جذب شونده هستند، توسط ایزوترم‌های جذب سطحی قابل توصیف می‌باشند که معمولاً شامل نسبت بین مقدار جذب شده و باقیمانده در محلول در حال تعادل و در دمای ثابت می‌باشد. نخستین و ساده‌ترین روابط شناخته شده در توصیف معادله جذب سطحی، ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ است [۲۶]. مدل‌های ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ معمولاً برای توصیف ایزوترم جذب سطحی ترکیبات حاصل از مایعات بر روی جامدات استفاده می‌شوند که در این پژوهش از این دو مدل برای بیان کمی جذب آرسنات استفاده شد. مدل فروندلیچ به ناهمگنی سطوح جاذب می‌پردازد و مدل لانگمیر به در دست بودن سطح محدودی از ماده برای جذب سطحی اشاره دارد. معادله لانگمیر توسط رابطه ۲ بیان می‌شود

¹ Langmuir

² Freundlich



شکل ۶- مدل ایزوترمی لانگمیر (الف) و فروندلیچ (ب) مربوط به خاک اره اصلاح شده بلوط

جدول ۱- رگرسیون خطی ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ و ضریب تعیین (R^2) برای جذب سطحی $As(V)$ بر روی خاک اره اصلاح شده و اصلاح نشده بلوط

یون فلزی	جاذب اصلاح نشده	جاذب اصلاح شده
	ایزوترم لانگمیر	
$As(V)$	$R^2 = 0.9995$ $Y = 0.6247X - 0.0052$	$R^2 = 0.9919$ $Y = 0.5621X - 0.0153$
	ایزوترم فروندلیچ	
$As(V)$	$R^2 = 0.9968$ $Y = 1.011x + 0.2319$	$R^2 = 0.9316$ $Y = 0.8585X + 0.4621$

اصلاح نشده ۵ به دست آمد. با توجه به اینکه pH برابر ۷ در حدود pH آب‌های طبیعی است و بنابراین نیازی به اصلاح pH در حین کار با جاذب نیست، این امر باعث کاهش هزینه راهبری سیستم خواهد شد. زمان تماس بهینه حذف در خاک اره اصلاح شده حدود یک ساعت کمتر از خاک اره اصلاح نشده به دست آمد. فرایند ایزوترم جذب $As(V)$ بر روی هر دو جاذب از مدل ایزوترم لانگمیر تبعیت کرد و مقدار ضریب تعیین (R^2) حاصل از ایزوترم جذب لانگمیر برای خاک اره اصلاح نشده (۰/۹۹۹۵) بیشتر از خاک اره اصلاح شده (۰/۹۹۱۹) به دست آمد. مقدار جاذب بهینه در خاک اره اصلاح نشده ۵ گرم در لیتر و در خاک اره اصلاح شده این مقدار ۴ گرم در لیتر به دست آمد. بنابراین با توجه به هزینه اندک خاک اره اصلاح شده و فراوانی آن در منطقه، به دست آوردن نتایج در زمان تماس و دز جاذب کمتر و عدم نیاز به تنظیم pH و توانایی بالایی حذف $As(V)$ نسبت به خاک اره اصلاح نشده، می‌تواند به عنوان راهکار نویدبخشی در حذف آرسنات از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گیرد.

ایزوترم جذب فروندلیچ برای خاک اره اصلاح شده ۰/۹۳۱۶ و برای خاک اره اصلاح نشده ۰/۹۹۶۸ است. بنابراین ایزوترم لانگمیر برای توصیف فرایند جذب مناسب‌تر به نظر می‌رسد و در ضمن خاک اره اصلاح نشده تبعیت بیشتری از ایزوترم جذب لانگمیر دارد. در مطالعه‌ای که جیانگ و همکاران بر روی حذف سرب دو ظرفیتی از محلول‌های آبی توسط خاک رس کائولینیت اصلاح شده و اصلاح نشده انجام دادند، مشاهده کردند که داده‌های حاصل از هر دو جاذب به خوبی با ایزوترم لانگمیر مطابقت دارد و یون‌های فلزی سرب (II) و دیگر یون‌های فلزی توسط خاک اره اصلاح شده در مقایسه با خاک اره اصلاح نشده به مقدار بیشتری حذف شدند [۲۷].

۴- نتیجه‌گیری

آزمایش‌ها نشان داد که اصلاح‌سازی خاک اره درخت بلوط توسط اسید نیتریک باعث افزایش ظرفیت جذب سطحی $As(V)$ می‌شود. pH بهینه حذف $As(V)$ در خاک اره اصلاح شده ۷ و در خاک اره

۵- مراجع

- Li, J., Xia, W., Zhou, J., Li, J., li, W., and Xiao, X. (2011). "Adsorption behavior of As (III) from aqueous solutions on ferric hydroxide." *Energy Procedia*, 11, 3436-3440.
- Awual, M. R., Shenashen, M. A., Yaita, T., Shiwaku, H., and Jyo, A. (2012). "Efficient arsenic (V) removal from water by ligand exchange fibrous adsorbent." *Water Research*, 46(17), 5541-5550.

3. Ergican, E., and Gecol, H. (2008). "Nonlinear two-phase equilibrium model for the binding of arsenic anions to cationic micelle." *J. of Membrane Science*, 325(1), 69-80.
4. Gecol, H., Gecol, E., and Fuchs, A. (2004). "Molecular level separation of arsenic (V) from water using cationic surfactant micelles and ultrafiltration membrane." *J. of Membrane Science*, 24(1), 105-119.
5. Lim, J. W., Chang, Y. Y., Yang, J. K., and Lee, S. M. (2009). "Adsorption of arsenic on the reused sanding wastes calcined at different temperatures." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 345(1-3), 65-70.
6. Chandrasekaran, V. R. M., Muthaiyan, I., Huang, P. C., and Liu, M. Y. (2010). "Using iron precipitants to remove arsenic from water: Is it safe?." *Water Research*, 44(19), 5823-5827.
7. Kord Mostafapour, F., Bazrafshan, E., Farzadkia, M., and Amini, S. (2013). "Arsenic removal from aqueous Solutions by *Salvadora Persica* Stem Ash." *J. of Chemistry*, 740847, 1-8.
8. Gholami, M., Mohammadi, H., and Mokhtari, S. (2009). "Application of reverse osmosis technology for arsenic removal from drinking water." *ZUMS Journal*, 17 (68), 9-20. (In Persian)
9. Asgari, A., Mahvi, A.H., Vaezi, F., and Khalili, F. (2008). "Study of the efficiency of Arsenic removal from drinking water by granular ferric hydroxide (GFH)." *J. of Qom University of Medical Sciences*, 2(1), 54-62. (In Persian)
10. Rehman Khan, S., Inayat, A., and Rana, A. (2010). "Sorption of reactive and acid dyes from aqueous solutions onto sawdust." *Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research*, 45(1), 35-38.
11. Rahmini, A., Samadi, M. T., Gheyamli, M., Motaghipour, H., and Mirzaei, S. (2009). "Comparison of performance of three type of sawdust in Hamadan city of a low cost adsorbent for arsenic and cyanid removal from wastewater." *12th Conf. of Environmenal Health*, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan. (In Persian)
12. Urik, M., Littera, P., Sevc, J., Kolencik, M., and Cernansky, S. (2009). "Removal of arsenic (V) from aqueous using chemically modified sawdust of spruce (*Picea abies*): Kinetics and isotherm studies." *International Journal of Environmental Science and Technology*, 6(3), 451-456.
13. Malkoc, E., nad Nuhoglu, Y. (2007). "Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Cr(VI) onto waste acorn of *Quercus ithaburensis*." *Chemical Engineering and Processing*, 46(10), 1020-1029.
14. Argun, M. E., Dursun, S., Ozdemir, C., and Karatas., M. (2007). "Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics." *J. of Hazardous Materials*, 141, 77-85.
15. Srivastava, S., Raj, K. R., and Kardam, A. (2013). "Efficient arsenic depollution in water using modified maize powder." *Environmental Chemistry Letters*, 11(1), 47-53.
16. Nabi, G. H., and Fazlipishe, H. (1998). "Adsorption of heavy metals by sawdust." *J. of Environmental Studies*, 24, 15-22.
17. Osman, H. E., Badwy, R. K., and Ahmad, H. F. (2010). "Usage of some agricultural by-products in the removal of some heavy metals from industrial wastewater." *J. of Phytology*, 2(3), 51-62.
18. APHA, AWWA, WEF. (2005). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 21st Ed., American Public Health Association, USA.

19. Moradi, O., Yari, M., and Zare, K. (2010). "Structural effects on the interactions of Pb(II) ion with modified banana shell and banana shell during adsorption from aqueous solution." *J. of Physical and Theoretical Chemistry*, 7(2), 83-90.
20. Maleki, A., and Eslami, A. (2011). "Isotherm and kinetics of arsenic (v) adsorption from aqueous solution using modified wheat straw." *IJHE*, 3 (4), 439-450. (In Persian)
21. Abbad, B., Lounis, A., and Djilali, T. (2012). "Adsorption of methylene blue from aqueous solution on the surface of Znapso-34 nanoporous material." *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 71, 1664-1668.
22. Abdel-Ghani, N. T., Hefny, M., and El-Chaghaby, G. A. F. (2007). "Removal of lead from aqueous solution using low cost abundantly available adsorbents." *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 4(1), 67-73.
23. Man, H. C., Chin, W. H., Rahmatizadeh, M., and MohdYusof, M. (2012). "Adsorption potential of unmodified rice husk for boron removal." *Bioresources*, 7(3), 3810-3822.
24. Samarghandi, M.R., Azizian, S., and Shirzad Siboni, M. (2009). "Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by modified holly sawdust: A Study of equilibrium and kinetics." *Scientific J. of Hamadan University of Medical Sciences*, 16 (4), 61-67. (In Persian)
25. Mehrasbi, M. R., and Farahmandkia, Z. (2008). "Heavy metal removal from aqueous solution by adsorption on modified banana shell." *IJHE*, 1 (1), 57-66. (In Persian)
26. Igwe, J. C., and Abia, A. A. (2007). "Adsorption isotherm studies of Cd (II), Pb (II) and Zn (II) ions bioremediation from aqueous solution using unmodified and EDTA-modified maize cob." *Eclat. Quím.*, 32(1), 33-42.
27. Jiang, M. Q., Wang, Q. P., Jin, X. Y., and Chen, Z. L. (2009). "Removal of Pb (II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay." *J. of Hazardous Materials*, 170(1), 332-339.