

مطالعه سینتیک و ایزوترم جذب آرسنیک پنج ظرفیتی از محلول آبی توسط کاه گندم اصلاح شده

افشین ملکی، اکبر اسلامی

نویسنده مسئول: کردستان، سنندج، بلوار پاسداران، پردیس علوم پزشکی، دانشکده بهداشت، گروه بهداشت محیط maleki43@yahoo.com

پذیرش: ۸۹/۱۰/۰۶

دریافت: ۸۹/۰۷/۱۴

چکیده

زمینه و هدف: آلودگی آب به آرسنیک اخیراً به عنوان مشکلی بزرگ مورد توجه قرار گرفته و معضلات اپیدمیولوژیک آن برای سلامت انسان‌ها گزارش شده است. بنابراین هدف از انجام این مطالعه جذب آرسنیک توسط کاه گندم اصلاح شده توسط بیکربنات سدیم از محیط آبی است. **روش بررسی:** فرایند جذب به صورت منقطع و در شرایط آزمایشگاهی با تاکید بر اثرات پارامترهای مختلفی چون pH ، زمان تماس، غلظت آرسنیک و مقدار جاذب بر راندمان جذب مورد بررسی قرار گرفت. به منظور تفهیم بهتر فرایند جذب، سینتیک جذب و ایزوترم‌های تعادلی تعیین شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که جذب متاثر از فاکتورهایی چون غلظت اولیه آرسنیک، مقدار جاذب و pH محیط آبی است. حداکثر جذب آرسنیک در pH حدود ۷ حاصل شد. همان‌طور که انتظار می‌رفت مقدار آرسنیک جذب شده با افزایش مقدار آرسنیک، افزایش یافت. در بین سه مدل ایزوترم مورد بررسی شامل مدل لانگمیر، فروندلیچ و دوبینین - رادشکوویچ، دو مدل لانگمیر و فروندلیچ جذب آرسنیک بر روی کاه گندم اصلاح شده را به خوبی توصیف نمودند. هم‌چنین مشخص شد که جذب از سینتیک درجه دوم کاذب پیروی می‌کند. متوسط انرژی آزاد جذب (۱۵/۸ کیلوژول بر مول) نشان دهنده مکانیسم جذب شیمیایی آرسنیک بر روی جاذب است. مطالعه واجذب آرسنیک نیز نشان داد که اتصال قوی بین یون‌های آرسنیک با سایت‌های موجود بر روی جاذب وجود دارد که منجر به واجذب اندکی شده است.

نتیجه‌گیری: بر مبنای نتایج حاصل از این مطالعه می‌توان اظهار نمود که روش جذب سطحی با استفاده از کاه گندم اصلاح شده یک روش کارآمد و قابل اطمینان برای حذف آرسنیک از محلول‌های آبی است.

واژگان کلیدی: جذب، کاه گندم، ایزوترم جذب، آرسنیک

۱- دکترای بهداشت محیط، دانشیار مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کردستان

۲- دکترای بهداشت محیط، استادیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی

مقدمه

در چند دهه اخیر آلودگی محیط زیست به انواع ترکیبات شیمیایی آلی و معدنی به دلیل توسعه سریع صنایع شیمیایی و ورود انواع ترکیبات سمی و خطرناک به منابع طبیعی به یک تهدید جدی تبدیل شده است. آرسنیک از جمله عناصر سمی و محلول در آب که با آشامیدن وارد بدن انسان ها شده و عوارض زیان بار بهداشتی ایجاد می نماید. راهیابی آرسنیک به منابع آب از طریق فرایندهای طبیعی و مصنوعی صورت می گیرد (۱). از جمله فرایندهای طبیعی می توان به فرسایش خاک، زه آب های ناشی از شست و شوی خاک و فرسایش در اثر هوا و فعالیت های صنعتی به استخراج معادن و ذوب فلز از سنگ معدن، احتراق سوخت های فسیلی، کاربرد سموم دفع آفات نباتی آرسنیک دار و پساب کارخانجات اشاره کرد که موجب آلودگی هوا، خاک و منابع آب به آرسنیک هستند (۲). آرسنیک در منابع آب به دو فرم معدنی و آلی یافت می شود که فرم معدنی آن سمی تر از فرم آلی بوده و مواجهه با آن باعث بروز بیماری های عروق محیطی، فشار خون بالا، سرطان های داخلی (شش، مثانه و کلیه) آترواسکروزیس قلبی و ضایعات پوستی شامل کراتوزیس، هیپرپیگمانتاسیون و هیپو پیگمانتاسیون و در نهایت سرطان پوست است (۱). به همین دلیل حضور آن در منابع آب شرب چندین کشور از جمله آرژانتین، بنگلادش، شیلی، چین، هند، ایتالیا، ژاپن، مکزیک، مالزی، نپال، لهستان، تایوان، ویتنام و ایران مشکلات بهداشتی جدی را سبب شده است به طوری که آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا نیز بنابه به اهمیت موضوع در ژانویه ۲۰۰۱ استاندارد خود را از ۵۰ ppb به ۱۰ ppb کاهش داد (۱ و ۳). روش های متداول حذف آرسنیک شامل ترسیب، فرایندهای غشایی، تبادل یون و جذب است که هریک دارای مزایا و معایبی مانند هزینه بری، نیاز به تکنولوژی پیچیده، تولید لجن و ظرفیت پایین حذف هستند (۱). به همین دلیل روش های جدید حذف آرسنیک بویژه با استفاده از انواع جاذب های اصلاح شده بیش از پیش مورد توجه قرار گرفته است. در واقع

فرایند جذب یکی از تکنیک های کارآمد و موثر است و به همین دلیل از کربن فعال به خاطر قابلیت بالای آن زیاد استفاده شده است. اما به دلیل قیمت بالا و مشکلات احیا مجدد آن کاربردش در کشورهای در حال توسعه و کم درآمد محدود است. لذا این امر باعث شده که بسیاری از محققین به دنبال جاذب های اقتصادی، عملی و موثر مانند بقایا و زایدات گیاهی باشند (۱ و ۴). بنابراین در سال های اخیر کاربرد محصولات جانبی و زایدات کشاورزی مانند پوست درختان، خاک اره، پوست های بادام زمینی، پسته کوهی، سبوس برنج و گندم، چوب های ذرت به دلیل دارا بودن ترکیبات سلولزی، کربن و سیلیس در ساختمان شیمیایی خود به منظور جذب فلزات سنگین از آب و پساب بسیار کارآمد و مقرون به صرفه بوده است (۴). این مواد زاید بیولوژیکی از یک سو بسیار فراوان و در دسترسند و از سوی دیگر استفاده خاصی از آنها نمی شود. مطالعات مربوط به جذب فلزات سنگین با استفاده از بقایای گیاهی عمدتا از دهه ۱۹۷۰ شروع شد. در این زمینه می توان به طور مشخص به مطالعات لارسن و شروپ که در آن از کربن فعال کاه برای حذف کادمیوم استفاده شده، اشاره کرد (۵). مطالعات در این دوره عمدتا به صورت استفاده از بقایای گیاهی خام و ذغال آن صورت گرفته است. از اواخر دهه ۹۰ میلادی بود که مطالعات جذب با استفاده از بقایای گیاهی شاهد تحول دیگری شد به طوری که به جای استفاده از روش فعال سازی فیزیکی (کربن فعال)، از فعال سازی شیمیایی یا اصلاح شیمیایی آن استفاده گردید. در این روش، ضمن افزایش ظرفیت جذب و کاهش زمان تعادل، هزینه های فعال سازی به مراتب کم تر از روش فعال سازی فیزیکی است. در این خصوص می توان به طور مشخص به مطالعات آجمل و همکاران اشاره نمود که بر اساس آن بازده جذب توسط پوسته سبوس برنج اصلاح شده به وسیله فسفات با غلظت ۱ مولار بسیار بیش تر از پوسته سبوس خام است (۶). در مطالعه ای دیگر ماتیس و همکارانش کارایی بایومس قارچی اصلاح شده توسط دودسیل آمین را جهت حذف آرسنیک پنج

لیتر محلول بی کربنات سدیم ۰/۷ مولار اضافه شد و به مدت ۴ ساعت مخلوط گردید (۱۰). بعد از اتمام زمان فعال سازی جهت حذف مازاد بی کربنات سدیم از کاه اصلاح شده، کاه چندین بار با آب مقطر بدون یون شست و شو گردید. جاذب های به دست آمده در دمای ۹۰ درجه سلسیوس به مدت ۵ ساعت خشک شده و تحت عنوان MWS (Modified Wheat Straw) در ظرف شیشه ای در بسته نگه داری شد.

به منظور تعیین pH_{zpc} (Zero point of charge) جاذب مورد مطالعه ۵۰ میلی لیتر محلول نیترات پتاسیم ۰/۰۱ مولار به یک سری ۶ تایی ارلن مایر اضافه گردید و pH اولیه هر یک از ارلن ها بین ۲ تا ۱۲ توسط اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم غلیظ تنظیم گردید. سپس به هر یک از ارلن ها یک گرم از جاذب اصلاح شده اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد و pH نهایی محلول اندازه گیری گردید. سپس منحنی تغییرات pH نهایی در مقابل pH اولیه رسم شد و بر اساس آن pH_{zpc} تعیین شد (۱۱).

برای تهیه نمونه های آرسنیک از آرسنات سدیم (Na_2HAsO_4) در غلظت های بین ۵۰۰ الی ۲۰۰۰ میکروگرم بر لیتر استفاده شد. در تمام مراحل آزمایش حجم نمونه ها ۱۰۰ میلی لیتر در نظر گرفته شد. آزمایشات جذب در یک سیستم ناپیوسته با استفاده از ارلن مایرهای ۲۵۰ میلی لیتر به عنوان راکتور جذب انجام گردید. عمل همزنی نمونه ها توسط همزن مغناطیسی تا رسیدن به تعادل ادامه یافت. فرایند جذب به منظور تعیین pH بهینه، اثر غلظت آرسنیک، تعیین ضرایب ستیک جذب و ثابت های ایزوترم انجام گردید و در هر مورد ظرفیت جذب طبق معادله زیر به دست آمد (۱۰):

$$Q_t = \frac{V(C_i - C_f)}{m}$$

که Q_t عبارتست از مقدار فلز جذب شده در واحد جرم جاذب، C_i عبارتست از غلظت اولیه فلز، C_f عبارتست از غلظت ثانویه فلز در زمان t ، V عبارتست از حجم محلول و m جرم جاذب

ظرفیتی بررسی نمودند و طبق مدل لانگمیر به ظرفیت جذب معادل ۵۷/۸۵ میلی گرم بر گرم دست یافتند (۷). سیسار و همکاران استفاده از پوسته سبوس برنج اصلاح شده را به عنوان یک جاذب طبیعی فلزات سنگین برای فلز کادمیوم و سرب، مورد مطالعه قرار دادند به طوری که نتایج به دست آمده توسط آنها نشان داد که پوسته سبوس نسبت به هیدروکسید سدیم اصلاح شده با محلول ۰/۷۵ مولار در مقایسه با سبوس خام از ظرفیت جذب بیش تری برای هر دو کاتیون فلز برخوردار است (۸). اپندرا و ماناس جاذب کادمیوم را توسط سبوس برنج اصلاح شده توسط کلروهیدرین، هیدروکسید سدیم و بی کربنات سدیم انجام داد و بی کربنات سدیم را با توجه به هزینه های اندک تهیه آن به عنوان محلول اصلاحی ارجح پیشنهاد داد (۹).

بنابراین با توجه به لزوم به کارگیری روش های اقتصادی، کارآمد و سازگار با محیط زیست این مطالعه اولاً با هدف اصلاح شیمیایی کاه گندم توسط بی کربنات سدیم و ارزیابی آن در حذف آرسنیک و ثانیاً بررسی سینتیک جذب آرسنیک بر روی کاه اصلاح شده و تعدادی از مدل های ایزوترمی جذب به عنوان یکی از فاکتورهای مهم در طراحی سیستم های جذب جهت تعیین ظرفیت یک جاذب و بهینه نمودن مصرف جاذب، انجام شد.

مواد و روش ها

کاه گندم از کارخانجات محلی تهیه گردید. به منظور تهیه جاذب اصلاح نشده ابتدا کاه گندم توسط آسیاب خرد شد و با استفاده از الک های شماره ۳۰ و ۴۰ (با اندازه متوسط ۵۰۰ میکرون) با دامنه قطر مورد نظر جداسازی شده، توسط آب فراوان به خوبی شسته شد و بعد از آبکشی با آب دیونیزه در کوره تحت درجه حرارت ۹۰ درجه سلسیوس و به مدت ۳ ساعت خشک گردید و تحت نام (Raw Wheat Straw) RWS برای استفاده بعدی نگه داری شد. در ادامه برای تهیه جاذب اصلاح شده، مقدار ۱۰۰ گرم RWS به ۲

است.

به منظور تعیین اثر pH از اسید نیتریک و هیدروکسید سدیم غلیظ برای تنظیم pH در حد ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ استفاده شد. در هر آزمایش پس از اتمام زمان فرایند، دستگاه خاموش و بعد از ۱۰ دقیقه از قسمت بالایی محلول برداشت شد و ابتدا توسط کاغذ صافی واتمن صاف شده و بعد از سانتریفوژ، مایع حاصل با افزودن اسید کلریدریک غلیظ و پایین آوردن pH به زیر ۲ تثبیت شد و جهت تعیین مقدار آرسنیک توسط دستگاه جذب اتمی کوره آماده گردید.

جهت تعیین ظرفیت جذب از مدل های ایزوترمی لانگمیر و فروندلیچ استفاده گردید. مدل جذب لانگمیر به صورت معادله زیر بیان می شود (۱۰):

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_L} + \frac{1}{Q_L K_L}$$

که C_e عبارتست از غلظت یون فلز در محلول در شرایط تعادل برحسب میلی مول در لیتر، Q_e عبارتست از غلظت یون فلز بر روی جاذب در شرایط تعادل بر حسب میلی مول بر گرم، Q_L عبارتست از ظرفیت جذب تک لایه ای جاذب بر حسب میلی مول بر گرم و K_L عبارتست از ثابت جذب لانگمیر بر حسب لیتر بر میلی مول. شکل ریاضی مدل فروندلیچ نیز به قرار زیر است (۱۰):

$$\ln Q_e = b_F \ln C_e + \ln K_F$$

که k_F بر حسب میلی مول بر گرم عبارتست از ثابت فروندلیچ که ظرفیت جذب را تشریح می کند و b_F بر حسب لیتر بر گرم عبارت از درجه غیر خطی بین غلظت ماده جذب شونده در محلول و مقدار ماده جذب شده در شرایط تعادل است.

به منظور تعیین پارامتر های ترمودینامیکی جذب از رابطه دوینین رادشکوچ استفاده شد (۱۲). این مدل به صورت زیر نمایش داده می شود (۱۰):

$$Q_e = Q_m e^{-\beta e^2}$$

که β ضریبی است که مربوط به متوسط انرژی آزاد جذب

و برحسب مول مربع بر ژول مربع است، Q_m عبارتست از حداکثر ظرفیت جذب و ε پتانسیل پلانی بر حسب ژول بر مول است که مقدار آن برابر است با (۱۰ و ۱۲):

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right)$$

برای درک بهتر دینامیک جذب فلز بر روی کاه گندم سینتیک درجه اول کاذب و سینتیک درجه دوم کاذب برای توصیف های داده های حاصل استفاده شد. معادله سینتیک درجه اول کاذب زیر قابل ارایه است (۱۰):

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_I (Q_e - Q_t)$$

که Q_e و Q_t به ترتیب عبارت از مقدار یون های فلزی جذب شده روی جاذب در زمان t و در زمان تعادل و K_I ثابت سرعت جذب است. با انتگرال گیری از معادله بالا و آرایش مجدد آن معادله حاصل به صورت زیر درخواهد آمد (۱۰):

$$\ln(Q_e - Q_t) = -K_I t + \ln Q_e$$

حال با توجه به این معادله، در صورت رسم تغییرات $\ln(Q_e - Q_t)$ در مقابل زمان یک خط راست به دست می آید که شیب آن $-K_I$ و عرض از مبدا آن $\ln Q_e$ است. به همین ترتیب معادله سینتیک درجه دوم کاذب به شرح زیر است (۱۰):

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_{II} (Q_e - Q_t)^2$$

که با انتگرال گیری از معادله فوق و آرایش مجدد آن معادلات زیر به دست می آید (۱۰):

$$\frac{1}{Q_e - Q_t} = \frac{1}{Q_e} + K_{II} t$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{t}{Q_e} + \frac{1}{K_{II} Q_e^2}$$

با توجه به معادله اخیر ارتباط بین t/Q_t و زمان به صورت خطی است که شیب خط حاصل برابر $1/Q_e$ و عرض از مبدا آن

$1/K_{II}Q_e^2$ می باشد که این ضرایب با رسم تغییرات t/Q_e در مقابل زمان به دست آمده است.

فرایند واجذب با استفاده از جاذب های اشباع شده بعد از فرایند جذب در pH خنثی و توسط آب مقطر دوبار تقطیر در مدت زمان ۲۴ ساعت انجام شد. کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده از شرکت مرک تهیه شد. کلیه مراحل آزمایش ها برای کاهش میزان خطا دوبار تکرار شده است. به منظور جلوگیری از هر گونه خطا کلیه ظروف مورد استفاده اسید شویی و نهایتا با آب مقطر یون زدایی شده شست و شو شد.

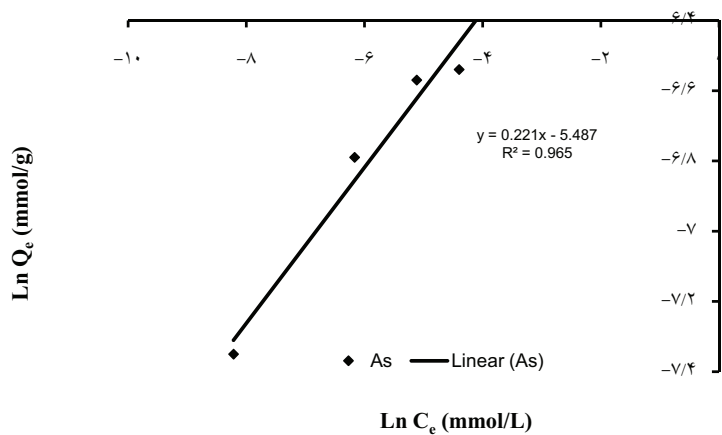
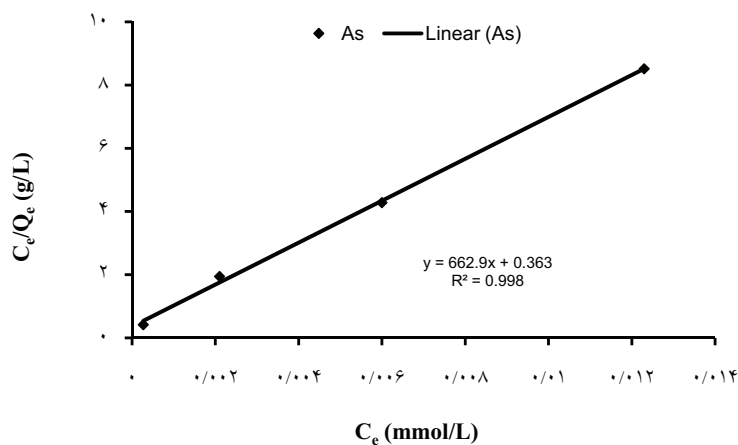
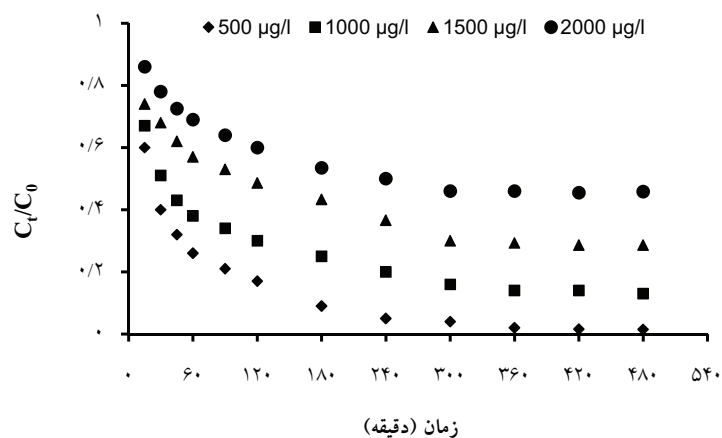
یافته ها

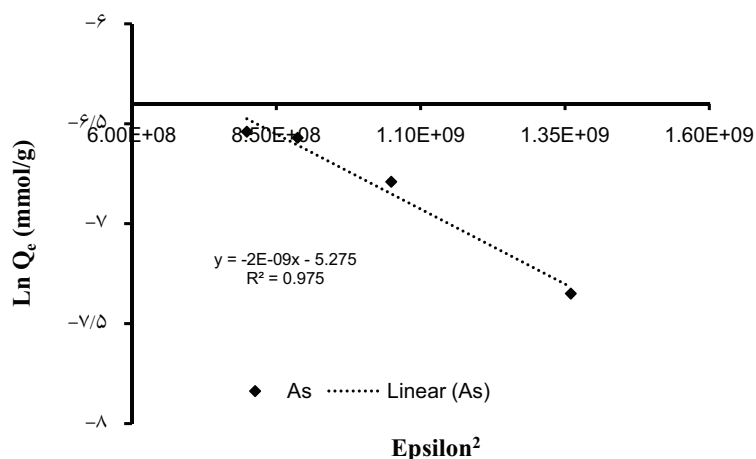
در خصوص اثر pH بر روی جذب آرسنیک توسط کاه گندم اصلاح نشده و اصلاح شده نتایج حاصل گویای حداقل راندمان جذب در pH قلیایی است. به طوری که با تغییر pH از ۴ به ۷ جذب آرسنیک توسط جاذب اصلاح شده و نشده به ترتیب از ۷۸ به ۸۶ و از ۵۹ به ۶۱/۸ افزایش یافته و سپس با افزایش pH تا ۱۰ برای هر دو جاذب مورد مطالعه کاهش نشان داد.

در خصوص اثر مقدار جاذب بر میزان جذب آرسنیک مشخص شد که با افزایش مقدار جاذب درصد جذب آرسنیک نیز زیاد شده به طوری که درصد حذف آرسنیک با افزایش مقدار جاذب از ۱ گرم به ۱/۵ گرم افزایش یافته و از ۸۲/۳ درصد به ۹۹ درصد رسیده است. شکل ۱ اثر غلظت اولیه آرسنیک بر راندمان جذب را نمایش می دهد. اولاً مشخص است که ظرفیت تعادلی جذب کاه گندم برای جذب آرسنیک با افزایش غلظت اولیه آرسنیک افزایش می یابد. ثانیاً به نظر می رسد که سینتیک جذب آرسنیک شامل دو فاز است. فاز اولیه جذب آرسنیک که در آن فاز جذب به سرعت انجام می شود و به دنبال آن فاز دوم شروع می شود که در طی آن جذب کندتر بوده و نهایتاً به شرایط تعادل می رسد. زمان فاز اول به طور متوسط در غلظت های مورد بررسی حدود ۳۰ دقیقه و فاز دوم

حدود ۱۵۰ دقیقه به طول انجامید. بر اساس این نتایج زمان ۱۸۰ دقیقه به عنوان زمان تعادل واکنش جذب مد نظر قرار گرفت. طبق این زمان حداکثر مقدار آرسنیک جذب شده برای غلظت های ۰/۵ و ۱ و ۱/۵ و ۲ میلی گرم در لیتر به ترتیب برابر ۰/۴۸، ۰/۸۴، ۰/۱۰۵ و ۰/۱۰۸ میلی گرم در گرم به دست آمد و به همین ترتیب طی همان شرایط درصدهای حذف آرسنیک برای غلظت های ذکر شده به ترتیب ۹۱، ۷۵، ۵۷ و ۴۷ درصد به دست آمد. ایزوترم جذب لانگمیر در شکل ۲ نمایش داده شده است. مقادیر ضرایب ظرفیت جذب (Q_e) و ثابت لانگمیر (K_L) توسط رگرسیون خطی به دست آمده است و در جدول ۱ نمایش داده شده است. مقدار ضریب تبیین (R^2) برای جذب آرسنیک برابر ۰/۹۹ است. مدل جذب چند لایه ای فروندلیچ نیز برای ارزیابی داده های حاصل مورد بررسی قرار گرفت و در شکل ۳ نمایش داده شده است. مقادیر ضرایب ثابت فروندلیچ و b_f توسط رگرسیون خطی به دست آمده است و در جدول ۱ نمایش داده شده است. طبق نتایج حاصل مشاهده می شود که مدل فروندلیچ نیز به خوبی مدل لانگمیر جذب آرسنیک را توصیف می نماید. پارامتر ترمودینامیکی جذب آرسنیک طبق رابطه دویینین - رادشکوچ به دست آمد.

براساس شکل ۴ مقدار ضریب تبیین برای جذب آرسنیک توسط این مدل برابر ۰/۹۸ است و مقدار E برای جذب آرسنیک برابر ۱۵/۸ کیلو ژول بر مول به دست آمد. سینتیک درجه اول کاذب و سینتیک درجه دوم کاذب برای توصیف داده های حاصل از فرایند جذب بررسی شد و مقادیر ثابت سرعت جذب درجه اول کاذب و سینتیک درجه دوم کاذب برای غلظت های مختلف آرسنیک در جدول ۲ نمایش داده شده است. میزان واجذب آرسنیک در طول ۲۴ ساعت بررسی شد و مشخص شد میزان واجذب آرسنیک بسیار اندک بوده به طوری که در طی ۲۴ ساعت کم تر از یک درصد واجذب آرسنیک مشاهده گردید.





شکل ۴: ایزوترم جذب آرسنیک توسط کاه گندم اصلاح شده بر اساس مدل دوپینین - رادشکوویچ (pH=۷)

جدول ۱: پارامترهای ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ در خصوص جذب آرسنیک بر روی کاه گندم

مدل فروندلیچ			مدل لانگمیر		
R^2	K_F (mmol g ⁻¹)	b_F (L g ⁻¹)	R^2	K_L (L mmol ⁻¹)	Q_L (mmol g ⁻¹)
۰/۹۷	۰/۰۰۴۲	۰/۲۲۱۹	۰/۹۹	۱۸۲۶	۰/۰۰۱۵

بحث

الف. اثر pH بر فرایند جذب

همان طور که مشخص است تغییرات pH بر روی جذب آرسینک موثر بوده زیرا تعیین کننده نوع گونه یونی آرسینک و شارژ سطح جاذب است. این وضعیت بر واکنش بین جاذب و ماده جذب شونده تاثیر خواهد گذاشت. به عبارت دیگر در صورت مثبت بودن بار سطحی جاذب تمایل آن برای جذب آنیون ها افزایش یافته و جذب الکترو استاتیک اتفاق خواهد افتاد. لذا pH محلول هم روی شارژ سطح جاذب و هم روی شارژ گونه های آرسینک تاثیر می گذارد و این شرایط کنترل کننده جذب آرسینک است (۱۳). حال در خصوص آرسینک پنج ظرفیتی فرم غالب در pH زیر ۲ به صورت H_4AsO_4 است که این فرم غیر یونی تمایلی به جذب الکترو استاتیک ندارد. گونه غالب آرسنات در pH ۳ تا ۴ به صورت $H_3AsO_4^-$ است و در pH بین ۴ الی ۹ گونه غالب ممکن است آرسنات $H_2AsO_4^{2-}$ است (۱۳) و (۱۴). طبق نتایج سایر محققین فرم پنج ظرفیتی آرسینک در

pH ۴ تا ۹ بسیار فعال بوده و آماده حذف توسط روش های مختلف از جمله تشکیل کمپلکس با جاذب ها می باشد (۱۳ و ۱۵). از سوی دیگر در pH بالا شارژ سطح جاذب منفی می شود و لذا تمایل به جذب آنیون های مورد نظر از طریق فرایند الکترواستاتیک کاهش می یابد (۱۶). به عبارت دیگر در pH زیر pH_{zpc} ، شارژ سطح جاذب مثبت است و بنابراین شارژ مثبت مناسب برای جذب آنیون های آرسینک پنج ظرفیتی است. حال در pH بالاتر از pH_{zpc} ، شارژ خالص سطح جاذب مورد استفاده در این مطالعه منفی شده و در نتیجه جذب آنیون های آرسینک پنج ظرفیتی کاهش یافته است. ضمناً در pH بالاتر یون های هیدروکسیل در محلول زیاد می شود و با یون های آرسنات برای جذب بر روی سایت های فعال جاذب رقابت می نماید و جذب آرسینک کاهش می یابد (۱۶). از آنجایی که مقدار pH_{zpc} جاذب مورد استفاده برابر ۷/۷ به دست آمده است کاهش راندمان جذب در شرایط قلیایی منطقی خواهد

بود. مطالعات انجام شده توسط سایر محققین نیز نشان داده است که pH بهینه برای جذب آرسنیک پنج ظرفیتی بین ۶ الی ۸ است (۱۵، ۱۷ و ۱۸).

ب. اثر مقدار جذب

در خصوص اثر مقدار جاذب بر میزان جذب آرسنیک همان طور که انتظار می رفت با افزایش مقدار جاذب درصد جذب آرسنیک نیز زیاد شد. علت این افزایش به این دلیل است که با افزایش مقدار جاذب، تعداد سایت های فعال جاذب بر روی جاذب که می تواند در اختیار یون های آرسنیک قرار گیرد، افزایش می یابد. با این حال مقدار آرسنیک جذب شده در واحد جرم جاذب (بر حسب میلی گرم در گرم) یک روند کاهشی را نشان می دهد. این روند کاهشی در ظرفیت جذب با افزایش مقدار جاذب به خاطر تعداد زیاد سایت های غیر اشباع جاذب است. در واقع با افزایش مقدار جاذب تعداد زیادی از سایت های جذبی که می تواند در عمل جاذب شرکت نماید به دلیل محدود بودن تعداد یون های آرسنیک به صورت آزاد باقی خواهد ماند (۱۱ و ۱۶).

ج. اثر غلظت اولیه آرسنیک و زمان تماس

مطالعه اثر غلظت های مختلف آرسنیک بر میزان راندمان جذب آن در زمان های متفاوت حاکی از این واقعیت بود که ظرفیت تعادلی جاذب کاه گندم برای جذب آرسنیک با افزایش غلظت اولیه آرسنیک افزایش می یابد و ثابا سینتیک جذب آرسنیک شامل دو فاز است. فاز اولیه جذب آرسنیک که در آن فاز جذب به سرعت انجام می شود و به دنبال آن فاز دوم شروع می شود که در طی آن جذب کند تر بوده و در نهایت به شرایط تعادل می رسد. سرعت بالای جذب آرسنیک در فاز اول فرایند می تواند مربوط به وجود سطح آماده جاذب در شروع فرایند یا به عبارت دیگر، وجود سایت های فعال جاذب باشد که به سرعت یون های آرسنیک را جذب می نماید. با این حال تعداد این سایت های فعال جاذب به تدریج با افزایش زمان فرایند و افزایش تعداد یون های آرسنیک جذب شده بر روی جاذب، کاهش پیدا می کند، به طوری که سرعت جذب به طور

محسوسی کاهش یافته و منجر به شکل گیری فاز دوم جذب می شود. در ضمن باید به این نکته نیز توجه شود که سایت های فعال جاذب در قسمت های سطحی و هم چنین عمقی جاذب قرار دارند. لذا در شروع واکنش جذب تمامی سایت ها آمادگی جذب را دارند اما سایت های سطحی به راحتی در معرض یون های آرسنیک قرار داشته و شانس بیش تری برای مواجهه با یون های آرسنیک را دارند. لذا این امر سرعت جذب را بالا می برد. اما به تدریج با اشباع سایت های سطحی و خارجی، جذب از طریق قسمت های عمقی و درونی ادامه پیدا می کند و باعث کندی سرعت جذب خواهد شد. البته این موضوع بدان معنی نیست که در شروع واکنش جذب قسمت های عمقی جاذب در امر جذب دخالت نداشته باشند. در واقع تمام سایت ها در عمل جذب دخیل هستند منتها سرعت جذب در فاز اولیه از طریق سایت های سطحی جاذب کنترل می شود. هم چنین افزایش در ظرفیت جذب با افزایش غلظت آرسنیک می تواند به خاطر احتمال زیاد تصادم بین یون های آرسنیک و سطح جاذب باشد (۱۱).

د. مطالعات ایزوترم جذب

ایزوترم جذب یکی از فاکتورهای مهم در طراحی سیستم های جذب است. در واقع ایزوترم جذب چگونگی فعل و انفعال بین جاذب و جسم جذب شونده را تشریح می کند. لذا همواره به عنوان یک فاکتور اساسی جهت تعیین ظرفیت یک جاذب و بهینه نمودن مصرف جاذب مد نظر می باشد. ایزوترم جذب لانگمیر در شکل ۲ نمایش داده شده است. مقادیر ضرایب ظرفیت جذب (Q_e) و ثابت لانگمیر (K_L) توسط رگرسیون خطی به دست آمده است (جدول ۱). مقدار ضریب تبیین (R^2) برای جذب آرسنیک برابر ۰/۹۹ است که نشان دهنده تناسب خوب مدل تک لایه ای لانگمیر برای جذب آرسنیک توسط کاه گندم است. به عبارتی نماینده انطباق ریاضی خیلی خوب بوده و این انطباق خوب ممکن است به دلیل توضیح همگون سایت های جاذب بر روی سطح کاه گندم باشد، چون ایزوترم لانگمیر سطح جاذب را به صورت همگن فرض

نظر می رسد. به عبارت دیگر کاه گندم مناسب جذب برای آرسنیک می باشد.

هر چند مدل جذب تک لایه ای لانگمیر برای توصیف داده های تجربی حاصل از آزمایش جذب آرسنیک توسط کاه گندم مناسب است. با این وجود فرایند جذب توسط سایر مدل ها نیز ارزیابی می شود. بنابراین مدل جذب چند لایه ای فروندلیچ برای ارزیابی داده های حاصل مورد بررسی قرار گرفت ایزوترم جذب فروندلیچ در شکل ۳ نمایش داده شده است. مقادیر ضرایب ثابت فروندلیچ و b_f توسط رگرسیون خطی به دست آمده است و در جدول ۱ نمایش داده شده است. طبق نتایج حاصل مشاهده می شود که مدل فروندلیچ نیز به خوبی مدل لانگمیر جذب آرسنیک را توصیف می نماید. این موضوع بر اساس مقادیر ضریب تبیین برای جذب آرسنیک که برابر ۰/۹۷ می باشد، قابل استنتاج است.

در رابطه با مدل دوبینین - رادشکوچ، تغییرات مقدار $\ln Q_e$ در مقابل E^2 در شکل ۴ نمایش داده شده است. همان گونه که از شکل بر می آید مقدار ضریب تبیین برای جذب آرسنیک توسط این مدل برابر ۰/۹۸ است لذا این نشان می دهد که این مدل نیز به خوبی داده های حاصل از مطالعه را توصیف می کند. بر اساس شیب خط حاصل از رگرسیون خطی داده ها ضریب β قابل تعیین است و بدین ترتیب متوسط انرژی آزاد جذب (E) با کمک رابطه زیر قابل تخمین است (۱۰):

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}}$$

مقدار E برای جذب آرسنیک برابر ۱۵/۸ کیلو ژول بر مول به دست می آید. حال در صورتی که در یک فرایند جذب مقدار E بین ۸ تا ۱۶ کیلو ژول بر مول باشد چنین استنباط می گردد که جذب از یک فرایند شیمیایی تبادل یونی پیروی می کند و در صورتی که مقدار E کمتر از ۸ کیلو ژول بر مول باشد، جذب فیزیکی فرایند غالب در جذب محسوب می شود (۱۰). بنابراین جذب آرسنیک توسط کاه گندم در این مطالعه تحت تاثیر مکانیسم جذب شیمیایی انجام می شود.

می کند. بر اساس جدول ۱ حداکثر ظرفیت جذب Q_L برای آرسنیک بر روی کاه گندم برای غلظت های اولیه آرسنیک ۰/۰۱۵ میلی مول برگرم به دست آمد. نتایج متفاوتی در خصوص ظرفیت جذب آرسنیک توسط سایر جاذب ها ارایه شده است. به عنوان مثال در مطالعه ای که از سبوس برنج با مقدار یک گرم در لیتر برای جذب آرسنیک با غلظت های بین $10^{-5} \times 8/69$ تا $10^{-3} \times 1/73$ مول بر لیتر استفاده شد، مقدار ظرفیت جذب معادل $10^{-3} \times 5/97$ مول بر لیتر به دست آمد و حذف کامل آرسنیک با افزایش مقدار جاذب تا حد شش گرم در لیتر حاصل شد (۱۸). در مطالعه ای دیگر ماتیس و همکارانش کارایی بایومس قارچی اصلاح شده توسط دودسیل آمین را جهت حذف آرسنیک پنج ظرفیتی بررسی نمودند و طبق مدل لانگمیر به ظرفیت جذب معادل ۵۷/۸۵ میلی گرم بر گرم دست یافتند (۷). به هر حال باید توجه کرد که مقایسه مستقیم مطالعات مختلف مشکل است زیرا شرایط آزمایش ها بسیار متفاوت است. به همین دلیل در مدل لانگمیر از یک ضریب بدون بعد به نام فاکتور تفکیک (R_L) جهت بیان ویژگی و مشخصه اصلی ایزوترم استفاده می شود که می توان از آن برای ارزیابی مناسب کاه گندم در جذب آرسنیک استفاده کرد. برای این منظور فاکتور تفکیک (R_L) به صورت زیر تعریف می گردد (۱۰):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_{\max}}$$

که $C_{\max}$ عبارتست از غلظت (اولیه) یون فلز در محلول بر حسب میلی گرم بر لیتر. بر طبق مقدار فاکتور تفکیک وضعیت ایزوترم قابل تفسیر است در صورتی که مقدار فاکتور تفکیک بین صفر و یک باشد فرایند جذب مطلوب و بیش تر از یک نامطلوب در نظر گرفته می شود (۱۰). بنابراین با توجه به مقدار غلظت آرسنیک در این مطالعه که در محدوده بین ۰/۵ تا ۲ میلی گرم در لیتر است. مقدار فاکتور تفکیک در محدوده بین ۰/۰۲ تا ۰/۰۸ محاسبه و به دست می آید. لذا با توجه به نتایج حاصل جذب آرسنیک بر روی کاه گندم مطلوب به

ه. مطالعات سینتیک جذب

سینتیک های جذب به منظور درک بهتر دینامیک جذب فلز بر روی کاه گندم و تهیه یک مدل پیش بینی کننده که اجازه تخمین مقدار یون های جذب شده در طول زمان فرایند را مهیا می کند، مورد بررسی قرار گرفت. این اطلاعات می تواند برای طراحی سیستم های بزرگ استفاده شود. بنابراین سینتیک درجه اول کاذب و سینتیک درجه دوم کاذب برای غلظت های مختلف آرسنیک بررسی شد. مقادیر ثابت سرعت جذب (K_1) و Q_e محاسبه شده توسط معادله سینتیک درجه اول کاذب به همراه Q_e حاصل از انجام آزمایش ها برای غلظت های مختلف آرسنیک در جدول ۲ نمایش داده شده است. بر اساس جدول و با توجه به ضرایب تبیین ۰/۹۶ تا ۰/۹۹ می توان نتیجه گرفت که رگرسیون خطی به طور قابل قبولی برای توصیف داده های تجربی حاصل مناسب است. با این حال در تمامی غلظت های مختلف آرسنیک مقدار Q_e محاسبه شده خیلی کوچک تر از مقدار Q_e عملی (حاصل از انجام آزمایش ها) است. بنابراین اگر چه سینتیک درجه اول کاذب کاملاً برای توصیف داده های عملی مناسب است اما دقت لازم برای پیش بینی Q_e را ندارد. پس سینتیک درجه دوم کاذب برای آنالیز سینتیک جذب آرسنیک مورد استفاده قرار گرفت و ضرایب مربوط به رسم تغییرات t/Q_t در مقابل زمان به دست آمد و نتایج حاصل در جدول ۲ نمایش داده شده است. برای تمامی غلظت های مختلف آرسنیک مدل سینتیک درجه دوم کاذب به خوبی نتایج را پوشش می دهد به طوری که مقادیر ضرایب تبیین ۰/۹۹ است. ضمناً مقدار Q_e محاسبه شده

نزدیک به مقدار Q_e عملی (حاصل از انجام آزمایش ها) است. بنابراین سینتیک درجه دوم کاذب بهتر از سینتیک درجه اول کاذب جذب آرسنیک را بیان می کند.

و. میزان واجذب آرسنیک

یکی از پارامترهای مهمی که در مطالعات جذب از اهمیت ویژه برخوردار است، بررسی میزان واجذب عامل جذب شده بر روی جاذب است. در واقع طی این بررسی درجه ثبات عامل جذب شده بر روی سطح جاذب و هم چنین شرایط احیا جاذب مشخص می شود. به همین دلیل در این مطالعه نیز میزان واجذب آرسنیک مورد بررسی قرار گرفت به طوری که نتایج نشان داد میزان واجذب آرسنیک بسیار اندک بوده چنان که در طی ۲۴ ساعت کم تر از یک درصد واجذب آرسنیک مشاهده گردید. این شرایط بیان کننده اتصال شیمیایی قوی یون های آرسنیک با سایت های موجود بر روی جاذب است که با توجه به متوسط انرژی آزاد جذب محاسبه شده (۱۵/۸ کیلو ژول بر مول) دور از واقعیت نیست.

نتیجه گیری

این مطالعه برای ارزیابی تاثیر بی کربنات سدیم در فرایند اصلاح کاه گندم و کاربرد آن به عنوان یک جاذب برای حذف آرسنیک از محیط آبی انجام شده است. با بررسی نتایج حاصل، نکات زیر قابل استنتاج است:

۱. میزان جذب آرسنیک وابسته به pH محیط آبی است و در دامنه pH بین ۶ الی ۸ بیش ترین جذب حاصل شد.
۲. مقدار آرسنیک جذب شده با افزایش غلظت اولیه آرسنیک

جدول ۲: پارامترهای سینتیک درجه اول کاذب و سینتیک درجه دوم کاذب جذب آرسنیک بر روی کاه گندم

سینتیک درجه دوم کاذب			سینتیک درجه اول کاذب			Q_e^*	غلظت اولیه
R^2	K_{II} ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)	Q_e^{**} ($mg\ g^{-1}$)	R^2	K_I (min^{-1})	Q_e^{**} ($mg\ g^{-1}$)	($mg\ g^{-1}$)	($mg\ l^{-1}$)
۰/۹۹	۰/۷۷	۰/۵۲	۰/۹۶	۰/۰۱۶۱	۰/۰۳۳	۰/۰۴۸	۰/۵
۰/۹۹	۰/۳۴	۰/۰۹۲	۰/۹۷	۰/۰۱۰۱	۰/۰۴۸	۰/۰۸۴	۱
۰/۹۹	۰/۱۶	۰/۱۱۹	۰/۹۸	۰/۰۰۷۸	۰/۰۷۱	۰/۱۰۵	۱/۵
۰/۹۹	۰/۱۴۲	۰/۱۲	۰/۹۹	۰/۰۰۹۹	۰/۰۸۸	۰/۱۰۸	۲

* experimental data

** calculated or estimated from the model

جذب آرسنیک برابر ۱۵/۸ کیلو ژول بر مول به دست آمد. لذا جذب از یک فرایند شیمیایی تبادل یونی پیروی می کند. ۵. با توجه به ضرایب تبیین برای تمامی غلظت های مختلف آرسنیک، مدل سینتیک درجه دوم کاذب بهتر از سینتیک درجه اول کاذب جذب آرسنیک را توصیف می کند. ۶. بیش ترین واجذب آرسنیک در حد یک درصد بود که نشان دهنده جذب قوی آرسنیک بر روی جاذب است.

منابع

1. Boddu VM, Abburi K, Talbott JL, Smith ED, Haasch R. Removal of arsenic (III) and arsenic (V) from aqueous medium using chitosan-coated biosorbent. *Water Res.* 2008;42:633-42.
2. Hussam A, Habibuddowla M, Alauddin M, Hossain ZA, Munir AKM, Khan AH. Chemical fate of arsenic and other metals in groundwater of Bangladesh: Experimental measurement and chemical equilibrium model. *J Environ Sci Health.* 2003;A38:71-86.
3. Barati AH, Maleki A, Alasvand M. Multi-trace elements level in drinking water and the prevalence of multi-chronic arsenical poisoning in residents in the west area of Iran. *Sci Total Environ.* 2010;408:1523-29.
4. Sud D, Mahajan G, Kaur MP. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions: A review. *Bioresour Technol.* 2008;99:6017-27.
5. Larson VJ, Schierup HH. The use of straw for removal of metals from wastewater. *J Environ Qual.* 1981;10:188-93.
6. Ajmal M, Rao RA, Anwar S, Ahmad J, Ahmad R. Adsorption studies on rice husk: removal and recovery of Cd (II) from wastewater. *Bioresour Technol.* 2002;86:147-49.
7. Loukidou MX, Matis KA, Zouboulis AI, Liakopoulou-Kyriakidou M. Removal of As(V) from wastewaters by chemically modified fungal biomass. *Water Res.* 2003;37:4544-52.
8. Cesar RTT, Sergio LCF, Marco AZA. Use of modified rice husks as a natural solid adsorbent of trace metals: characterisation and development of an online preconcentration system for cadmium and lead determination by FAAS. *Microchem J.* 2004;77:163-75.
9. Upendra K, Manas B. Sorption of cadmium from

افزایش یافت. در ضمن سینتیک جذب آرسنیک شامل دو فاز است. فاز اولیه جذب آرسنیک که در آن فاز جذب به سرعت انجام می شود و به دنبال آن فاز دوم شروع می شود که در طی آن جذب کند تر بوده و در نهایت به شرایط تعادل می رسد. ۳. ایزوترم های فروندلیچ و لانگمیر خوبی مدل جذب آرسنیک را توصیف می نمایند. ۴. طبق رابطه دویینین - رادشکوچ مقدار متوسط انرژی آزاد

- aqueous solution using pretreated rice husk. *Bioresour Technol.* 2006; 97(1):104-109.
10. Dang VBH, Doan HD, Dang-Vu T, Lohi A. Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw. *Bioresour Technol.* 2009;100:211-19.
 11. Wan Ngah WS, Hanafiah MAKM. Adsorption of copper on rubber (*Hevea brasiliensis*) leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Biochem Eng J.* 2008;39(3):521-30.
 12. Romero-Gonzalez J, Peralta-Videa JR, Rodríguez E, Delgado M, Gardea-Torresdey JL. Potential of Agave lechuguilla biomass for Cr(III) removal from aqueous solutions: Thermodynamic studies. *Bioresour Technol.* 2006;97(1):178-82.
 13. Henke KR. Arsenic, Environmental Chemistry, Health Threats and Waste Treatment. New York: John Wiley & Sons, Inc.; 2009.
 14. Boddu VM, Abburi K, Talbott JL, Smith ED, Haasch R. Removal of arsenic (III) and arsenic (V) from aqueous medium using chitosan-coated biosorbent. *Water Res.* 2008;42:633-42.
 15. Pokhrel D, Viraraghavan T. Arsenic removal from an aqueous solution by a modified fungal biomass. *Water Res.* 2006;40:549-52.
 16. Bulut Y, Aydın H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination.* 2006; 194: 259-67.
 17. Kamala CT, Chu KH, Chary NS, Pandey PK, Ramesh SL, Sastry ARK, et al. Removal of arsenic (III) from aqueous solutions using fresh and immobilized plant biomass. *Water Res.* 2005;39:2815-26.
 18. Mohana D, Pittman Jr CU. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review. *J Hazard Mater.* 2007;142:1-53.

Isotherm and Kinetics of Arsenic (V) Adsorption from Aqueous Solution Using Modified Wheat Straw

*** Maleki A.¹, Eslami A.²**

¹Department of Environmental Health, Faculty of Health, Kurdistan University of Medical Sciences, Sanandaj, Iran

²Department of Environmental Health, Faculty of Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

Received; 6 October 2010 Accepted; 27 December 2010

ABSTRACT

Backgrounds and Objectives: Water contamination with arsenic has been recognized as a serious problem and its epidemiological problems to human health have been reported. The objective of this study was to explore the possibility modified wheat straw using sodium bicarbonate for removing arsenic from aqueous solution.

Materials and Methods: Adsorption process was accomplished in a laboratory-scale batch with emphasis on the effect of various parameters such as pH, contact time, arsenic concentration and adsorbent dosage on adsorption efficiency. In order to understand the adsorption process, sorption kinetics and equilibrium isotherms were also determined.

Results: It was found that adsorption of the arsenic was influenced by several parameters such as arsenic initial concentration, adsorbent dosage and solution pH. Maximum absorption efficiency was achieved at pH 7. As expected the amount of arsenic adsorbed on wheat straw increased as its concentration went up. Among the models tested, namely the Langmuir, Freundlich, and Dubinin Radushkevich isotherms, the adsorption equilibrium for arsenic was best described by the Langmuir and Freundlich models. It was also found that adsorption of arsenic by wheat straw followed pseudo second-order kinetics. Mean free energy of adsorption (15.8 kJ mol^{-1}) indicates that adsorption of arsenic by wheat straw might follow a chemisorption mechanism. Desorption studies show that arsenic ions are strongly bounded with the adsorbent and exhibit low desorption.

Conclusion: It is concluded that that adsorption by modified wheat straw is an efficient and reliable method for arsenic removal from liquid solutions.

Key words: Adsorption, Wheat straw, Sodium bicarbonate, Adsorption isotherm, Arsenic

***Corresponding Author:** *maleki43@yahoo.com*

Tel: +98 871 6626969 **Fax:** +98 871 6626969