

Investigation the Efficiency of Activated Carbon Coated with ZnO Nanoparticles Prepared by Green Synthesis Method in Removing Humic Acid from Aqueous Solutions: Kinetics and Isotherm Study

Rashtbari Y^{1, 2}, Afshin Sh^{1, 2}, Abdollahzadeh H^{1, 2}, Poureshgh Y*², Feizizadeh A³,
Fazlzadeh M*^{2, 4}

1. Students Research Committee, Faculty of Health, Ardabil University of Medical Sciences, Ardabil, Iran.
2. Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Ardabil University of Medical Sciences, Ardabil, Iran.
3. Engineering of Micro and Nano Electromechanical Systems, mechanical engineering department, Urmia University, Urmia, Iran
4. Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

*Corresponding author. Tel: +989148092356, Fax: +984533512004
E-mail: M.Fazlzadeh@gmail.com. yusef.poureshgh@gmail.com (Y. Poureshgh)

Received: Aug 16, 2019 Accepted: Dec 30, 2018

ABSTRACT

Background & objective: The presence of natural organic matter in water sources creates various problems, especially in common water treatment process. These compounds cause unfavorable taste and odor in water and are among the most important precursors of water disinfection by-products. This study was carried out to evaluate the efficiency of activated carbon (AC) and activated carbon modified with ZnO nanoparticles (AC-ZnO) in removal of humic acid (HA) from aqueous solutions.

Methods: In the present experimental study, the removal of HA with AC or AC-ZnO was discontinuously studied as a function of pH, contact time, HA concentration, and absorbent dose. The structure of absorbents and their morphology were investigated by FTIR, SEM, XRD and pH_{pzc} techniques. The HA was measured using spectrophotometer at the wavelength of 245 nm. Absorption isotherm was determined by using Langmuir and Froundlich models and absorption kinetics by pseudo-first and pseudo second-order models.

Results: The efficiency of removing HA had a direct relationship with absorbent dose and inverse relationship with pH and HA concentrations. The optimal removal rate of HA for 1.6 g/L dose of AC or AC-ZnO were reached to 82.44 % and 96/26%, respectively, in HA concentration of 50 mg/L and contact time of 40 minutes

Conclusion: The removal rate was considerably higher for AC-ZnO than AC, which indicates the effective role of nanoparticulate stabilization on activated carbon. As a result, the method of nanoparticulate stabilization on activated carbon can provide an effective and very efficient adsorbent and appropriate alternative to remove humic acid from aqueous media.

Keywords: Humic Acid; Activated Carbon; Green Synthesis; Disinfection by Products (DBPs)

بررسی کارایی کربن فعال پوشش داده شده با نانوذرات ZnO تهیه شده به روش سنتز سبز در حذف هیومیک اسید از محلول‌های آبی: مطالعه سینتیک و ایزوترم

یوسف رشتبری^{۱،*}، شیرین افشین^{۲،۱}، حسین عبدالله زاده^{۲،۱}، یوسف پورعشق^{۲*}، ابوالفضل فیضی زاده^۳، مهدی فضل زاده^{۴،۲*}

۱. کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اردبیل، اردبیل، ایران

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

۳. مهندسی سیستم‌های نانو و میکرو الکترومکانیک، گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

۴. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۹۱۴۸۰۹۲۳۵۶ فکس: ۰۴۵۳۳۵۱۲۰۰۴ ایمیل: M.Fazlzadeh@gmail.com

yusef.poureshgh@gmail.com (Y. Poureshgh)

چکیده

زمینه و هدف: وجود مواد آلی طبیعی در منابع آبی مشکلات عدیده‌ای به ویژه در فرایند تصفیه متداول آب ایجاد می‌کند. این ترکیبات ایجاد طعم ناخوشایند و رنگ در آب نموده و جزء مهم‌ترین پیش‌سازهای محصولات جانبی گندزدایی آب بشمار می‌روند. این تحقیق جهت بررسی کارایی کربن فعال (AC) و کربن فعال پوشش داده شده با نانوذرات ZnO (AC-ZnO) برای حذف هیومیک اسید (HA) از محلول‌های آبی انجام گرفت.

روش کار: در این پژوهش تجربی، حذف HA از محلول‌های آبی بر روی AC و AC-ZnO به‌عنوان تابعی از pH، زمان تماس، غلظت HA و دوز جاذب به‌صورت ناپیوسته مورد مطالعه قرار گرفت. ساختار جاذب‌ها و مرفولوژی آن‌ها توسط آنالیزهای SEM، FTIR، XRD و pH_{pzc} مورد بررسی قرار گرفت. جذب HA با استفاده از روش اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۴۵ نانومتر صورت گرفت. ایزوترم جذب با استفاده از مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ و سینتیک جذب از طریق بررسی مدل‌های شبه درجه یک و دو تعیین شد.

یافته‌ها: راندمان حذف HA با دوز جاذب رابطه مستقیم و با pH و غلظت HA رابطه عکس داشت. میزان بهینه حذف HA در دوز AC و AC-ZnO ۱/۶ گرم در لیتر، غلظت HA ۵۰ میلی گرم در لیتر و زمان تماس ۴۰ دقیقه به ترتیب ۸۲/۴۴ و ۹۶/۲۶ درصد رسید.

نتیجه گیری: میزان حذف توسط AC-ZnO به‌طور قابل توجهی بالا بود که نشان دهنده نقش مؤثر تثبیت نانوذرات بر کربن فعال می‌باشد. در نتیجه با استفاده از تثبیت نانوذرات بر روی کربن فعال به‌عنوان یک جاذب مؤثر و راندمان بسیار بالا می‌توان به‌عنوان یک جایگزین مناسب برای حذف هیومیک اسید مورد استفاده قرارداد.

واژه‌های کلیدی: هیومیک اسید، کربن فعال، سنتز سبز، محصولات جانبی گندزدایی (DBPs)

پذیرش: ۹۸/۱۰/۹

دریافت: ۹۸/۵/۲۵

مقدمه

تجزیه و تخریب مواد آلی طبیعی از طریق فعالیت‌های مختلف شهری، صنعتی و کشاورزی و انجام واکنش‌های مختلف در مسیر تصفیه، انتقال و توزیع آب به‌عنوان منشأ اصلی ورود مواد آلی به آب‌های آشامیدنی شناخته شده‌اند (۱). مواد هیومیکی از جمله اسید هیومیک، اسید فولیک و هیومین و هم‌چنین اسیدهای هیدروفیلک، اسیدهای کربوکسیلیک، پیتیدها، آمینواسیدها، کربوهیدرات‌ها و هیدروکربن‌ها به‌عنوان گروه‌های عمده مواد آلی طبیعی (NOM)^۱ در منابع آبی مطرح می‌باشند که از بین آن‌ها بیش از ۵۰ الی ۸۰ درصد کربن آلی محلول (DOC)^۲ در پیکره آب‌های طبیعی را مواد هیومیکی تشکیل می‌دهند. ترکیبات هیومیکی یکی از پیش‌سازهای اصلی محصولات جانبی گندزدایی (DBPs)^۳ خصوصاً تری‌هالومتان‌ها (THMs)^۴ و هالواستیک اسیدها (HAAs)^۵ شناخته شده‌اند، از طرفی هر دو گروه مذکور به‌عنوان یک عامل سمی و سرطان‌زا در انسان معرفی شده‌اند (۲). از سویی NOM حتی در مقادیر نسبتاً کم، به‌عنوان یک مشکل زیباشناختی و رنگی در صنعت آب می‌باشند (۳، ۴). روش‌های مختلفی از قبیل انعقاد-لخته‌سازی (۵)، تبادل یونی (۶)، نانوفیلتراسیون (۷) و فرایند فتوکاتالیستی (۸) برای حذف مواد هیومیکی از محیط‌های آبی بکار گرفته شده‌اند. روش‌های فوق از معایبی مانند هزینه‌های اولیه بالا، بازده پایین فرایند تصفیه و لجن تولیدی بالا برخوردار می‌باشند (۹). فرایند جذب سطحی یکی از کارآمدترین، آسان‌ترین و اقتصادی‌ترین روش‌ها برای حذف مواد هیومیکی به‌شمار می‌رود. از مزایای جذب سطحی می‌توان به بازده بالا، مقرون‌به‌صرفه بودن، سهولت در

بهره‌برداری و سازگاری با محیط‌زیست اشاره کرد (۱۰). مطالعات اخیر در زمینه اصلاح کربن فعال با استفاده از عوامل شیمیایی مانند پتاسیم هیدروکسید، کلرید روی، کربنات پتاسیم و اسید فسفریک می‌تواند مرفولوژی منافذ موجود در ساختار کربن فعال را جهت جذب بهتر آلاینده‌ها بهبود ببخشد (۱۱). نانوذرات معمولاً روی اکسید، پلیمر و کربن فعال پوشش داده می‌شوند. در بین موارد ذکر شده، استفاده از کربن فعال، مزایای اقتصادی و ملاحظات زیست‌محیطی را نشان داده است. پوشش کربن فعال با استفاده از نانوذرات فلزی می‌تواند منجر به گسترش سایت‌های فعال جذبی در سطح داخلی و خارجی جاذب گردیده و در نهایت منجر به افزایش کارایی فرایند جذب می‌گردد (۱۲). روش‌های بسیاری برای سنتز نانوذرات وجود دارد. در اکثر روش‌های شیمیایی، از یک عامل کاهنده شیمیایی (به‌عنوان مثال، سدیم بوروهیدرید) برای کاهش یون‌های فلزی و تثبیت‌کننده (به‌عنوان مثال، پلی وینیل پیرولیدون) برای کنترل رشد ذرات و جلوگیری از تجمع استفاده می‌شود. به همین دلیل، تقاضا برای تولید نانوذرات با روش‌های سازگار با محیط‌زیست وجود دارد. یک روش تولید جایگزین، تولید نانوذرات با استفاده از روش‌های بیولوژیک است. در این روش، عصاره گیاهان مختلف و محصولاتشان می‌تواند به‌عنوان جایگزین برای سنتز نانوذرات به‌صورت شیمیایی و فیزیکی مورد استفاده قرار گیرد. اخیراً، عصاره گیاهان از جمله عصاره چای سیاه و سبز، پسماند انگور، برگ انگور و اکالیپتوس برای سنتز nZVI و دیگر نانوذرات استفاده شده است (۱۰، ۱۳). از آنجایی که در مطالعات مختلف گزارش می‌شود بر عملکرد کربن فعال تهیه شده از تایرهای فرسوده و تأثیر تثبیت نانوذرات با استفاده از عصاره گیاهی بر روی کربن فعال به‌منظور حذف هیومیک اسید ارائه نشده است، لذا در این مطالعه به بررسی کارایی AC و AC-ZnO با متغیرهای مختلف تأثیر گذار بر روی

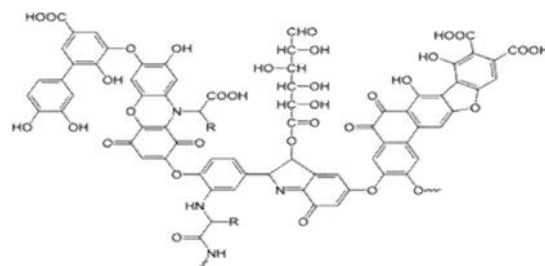
¹ Natural Organic Matter² Dissolved Organic Carbon³ Disinfection By-Products⁴ Trihalomethanes⁵ Haloaceticacides

فرایند از جمله غلظت اولیه، pH، زمان واکنش و دوز جاذب مورد نظر پرداخته شد و در نهایت سینتیک و ایزوترم واکنش و با توجه به نتایج به دست آمده در شرایط بهینه برای حذف اسید هیومیک تعیین شد.

روش کار

مواد مورد استفاده

هیومیک اسید به عنوان پیش ماده آلاینده از شرکت سیگما آلدريج^۱ فرانسه تهیه شد. ترکیب شیمیایی اسید هیومیک در شکل ۱ ارائه شده است (۱۴). همچنین، NaOH ، H_2SO_4 به منظور تنظیم pH محلول حاوی هیومیک اسید از شرکت مرک^۲ آلمان با درجه خلوص آزمایشگاهی تهیه شدند. در تمامی مراحل آزمایش‌ها از آب دو بار تقطیر استفاده شد.



شکل ۱. ترکیب شیمیایی هیومیک اسید

آماده سازی نمونه و جاذب

محلول استوک هیومیک اسید با استفاده از حل کردن پودر هیومیک اسید ابتدا در محلول NaOH ۰/۱ نرمال و سپس در آب دو بار تقطیر با غلظت ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر آماده شد. محلول حاصل، یک شبانه روز نگهداری شد. سپس محلول‌های حاوی هیومیک اسید با غلظت‌های مورد نظر با انجام مراحل رقیق سازی تهیه گردید (۱۵).

تهیه کربن فعال

تایرهای فرسوده جهت تهیه کربن فعال در قطره‌های ۰/۲-۰/۵ سانتیمتر خرد شدند. سپس در

اسیدفسفریک غلیظ به مدت ۴۸ ساعت در دمای محیط غوطه‌ور شدند. بعد از گذشت ۴۸ ساعت به داخل یک راکتور فلزی درب‌دار استوانه‌ای شکل انتقال داده شد و به مدت ۲ ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد با سرعت ۵ درجه در دقیقه داخل کوره الکتریکی قرار گرفت. در نهایت کربن فعال تولید شده، چندین بار توسط آب مقطر شستشو داده شد تا pH آن نزدیک به خنثی برسد. در نهایت ماده تولیدی به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد در داخل آون خشک شد. کربن فعال حاصل در ظرفی به دور از رطوبت ذخیره گردید (۱۰).

تهیه نانوذرات ZnO به روش سنتز سبز

برای سنتز سبز نانوذرات اکسید روی (ZnO) از عصاره پوست گردو استفاده شد. در ابتدا مقدار ۳۰ گرم پوست گردو را در ۵۰۰ میلی لیتر آب مقطر به مدت یک ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد با دور ۳۰۰ rpm تحت اختلاط فیزیکی قرار گرفت. پس از صاف کردن عصاره، کلرید روی ۱ نرمال با نسبت مشخص به محلول اضافه گردید. سپس نانوذرات سنتز شده به مدت ۴۸ ساعت در معرض هوای آزاد قرار گرفت. در نهایت برای از بین بردن مداخلات ناشی از مواد آلی، نانوذرات در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت در کوره الکتریکی قرار گرفت (۱۰، ۱۶).

بارگذاری نانوذرات ZnO بر روی کربن فعال

پس از تهیه کربن فعال و سنتز نانوذرات ZnO ، مقدار ۰/۵ گرم از نانوذره را به صورت جداگانه در ۲۰۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه نموده و به مدت ۱۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی قرار داده شد تا محلول یکنواخت شود. پس از یکنواخت شدن محلول، مقدار ۵ گرم از کربن فعال به آن افزوده شد و به مدت ۲ ساعت با سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه تحت اختلاط فیزیکی با همزن مغناطیسی قرار گرفت تا عمل بارگذاری نانوذرات بر روی کربن فعال صورت گیرد. در نهایت فراورده تولیدی پس از صاف کردن،

^۱ Sigma-Aldrich

^۲ Merck

اندازه گیری گردید (۱۸). در نهایت راندمان حذف هیومیک اسید پس از انجام فرایند جذب از معادله ۱ تعیین گردید (۱۹-۲۱).

معادله (۱)

$$(\%) = \left[\frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \right] \times 100$$

که در آن C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و پایانی هیومیک اسید در محلول برحسب میلی گرم بر لیتر می باشد. همچنین ظرفیت جذب هیومیک اسید را در واحد جرم جاذب می توان از معادله ۲ محاسبه نمود.

معادله (۲)

$$q_e \text{ (mg/g)} = \frac{[(C_0 - C_t) \times V]}{m}$$

که در آن V حجم محلول برحسب لیتر و m جرم جاذب برحسب گرم می باشد.

مطالعات ایزوترم و سینتیک

به منظور بیان رفتار جذب هیومیک اسید بر روی AC و AC-ZnO، داده های حاصل در مرحله آزمایش تعادل جذب بر روی متداول ترین مدل ها که لانگمویر و فروندلیچ می باشند، مورد آزمایش قرار گرفت. ایزوترم های جذب بسیار حائز اهمیت هستند و مشخص می کنند که ماده جذب شونده چگونه با جاذب فعل و انفعال نشان می دهد. ایزوترم لانگمویر یکی از پرکاربردترین ایزوترم های جذب می باشد که مبتنی بر فرض جذب تک لایه بر روی یک جاذب با ساختار همگن است که همه محل های جذب یکسان و به لحاظ انرژی باهم برابر هستند. ایزوترم فروندلیچ یک معادله تجربی است و مرتبط با سطوح ناهمگن جاذب است. در این مدل فرض شده کثرت یا تکرار جایگاه هایی که باید با یک انرژی آزاد در عمل جذب شرکت کنند به طور توانی با افزایش انرژی آزاد کاهش می یابد (۲۲). سینتیک جذب سرعت جذب ماده جذب شونده را توصیف می کند و اطلاعات مفیدی در ارتباط با مکانیسم واکنش و عوامل محدود کننده سرعت را در اختیار قرار می دهد. مدل سینتیک شبه درجه اول برای واکنش های برگشت پذیر که واکنش فیزیکی ضعیفی بین جذب شونده و سطح

چندین مرتبه با آب مقطر شسته شده و سپس در دمای ۹۵ درجه سانتی گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک شد (۱۰).

تعیین pH نقطه صفر (pH_{pzc})

برای تعیین pH_{pzc} از محلول نمک سدیم کلرید ۰/۰۱ مولار به عنوان الکترولیت و از محلول های اسیدسولفوریک و سود به عنوان عوامل کنترل کننده pH استفاده گردید. مقدار ۰/۰۱ گرم در لیتر از جاذب ها را در ارلن های ۲۵۰ میلی لیتری ریخته سپس در pH های ۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹، ۱۰، ۱۱ و ۱۲ تنظیم و به مدت ۴۸ ساعت با دور ۱۵۰ rpm اختلاط داده شد. پس از مدت مذکور pH ها قرائت گردید. نقطه pH_{pzc} از رسم مقادیر اولیه pH در برابر مقادیر نهایی pH تعیین گردید. نقطه تلاقی خطها با خط صاف، نقطه صفر بار جاذب ها است (۱۷).

آزمایشات جذب

این مطالعه تجربی در آزمایشگاه شیمی داشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی اردبیل انجام گرفت. عوامل مورد بررسی در این تحقیق شامل pH (۲، ۴، ۶، ۷، ۹، ۱۱)، زمان تماس (۱، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰) دقیقه، غلظت اولیه هیومیک اسید (۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۳۰۰) میلی گرم بر لیتر و مقدار جاذب (۱/۶، ۲/۴، ۳/۲، ۴) گرم در لیتر بود که در مراحل جداگانه در طول تحقیق بررسی گردید. پس از تعیین pH بهینه، آزمایشات با ثابت نگه داشتن سه متغیر و تغییر دادن یک متغیر انجام گردید. پس از اتمام زمان واکنش تعیین شده محلول به منظور جداسازی جاذب، توسط دستگاه سانتریفیوژ ۳۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۵ دقیقه سانتریفیوژ شد و سپس با استفاده از فیلتر ۰/۲۲ میکرون جداسازی به صورت کامل انجام گردید. غلظت باقیمانده هیومیک اسید توسط توسط دستگاه اسپکتروفتومتر DR5000 ساخت شرکت HACH® آمریکا در طول موج ۲۵۴ نانومتر بر اساس روش b-۵۹۱۰ کتاب استاندارد متد

جاذب انجام می‌شود، کاربرد دارد. اما در سینتیک شبه درجه دوم واکنش بین جاذب شونده و سطح جاذب از نوع شیمیایی است (۲۳، ۲۴). برای ارزیابی سرعت انتقال جرم هیومیک‌اسید بر روی جاذب‌ها سینتیک جاذب بر اساس داده‌های حاصل از مرحله

آزمایش تعادل از دو مدل شبه درجه اول و شبه درجه دوم استفاده گردید. روابط مربوط به ایزوترم و سینتیک در جدول ۱ نشان داده شده است (۲۵-۲۹).

جدول ۱. روابط مورد استفاده برای تعیین ایزوترم و سینتیک جاذب

فرمول خطی	پارامترها
$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{k_1 * q_m * c_e} + \frac{1}{q_m}$	C_e : غلظت تعادلی هیومیک اسید در محلول (mg/L) q_e : مقدار ماده جاذب‌شده به ازای واحد وزن جسم جامد (mg/g) K_L : ثابت لانگمویر (L/mg)
$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log c_e$	K_f : ثابت فروندلیچ n : ثابت فروندلیچ
$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303} \right) * t$	q_t : ظرفیت جاذب در زمان t (mg/g) q_e : ظرفیت جاذب در زمان تعادل (mg/g) K_1 : ثابت سرعت (1/min)
$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(k_2 * q_e^2)} + \left(\frac{1}{q_e} \right) * t$	q_t : ظرفیت جاذب در زمان t (mg/g) q_e : ظرفیت جاذب در زمان تعادل (mg/g) K_2 : ثابت سرعت (mg/g min)

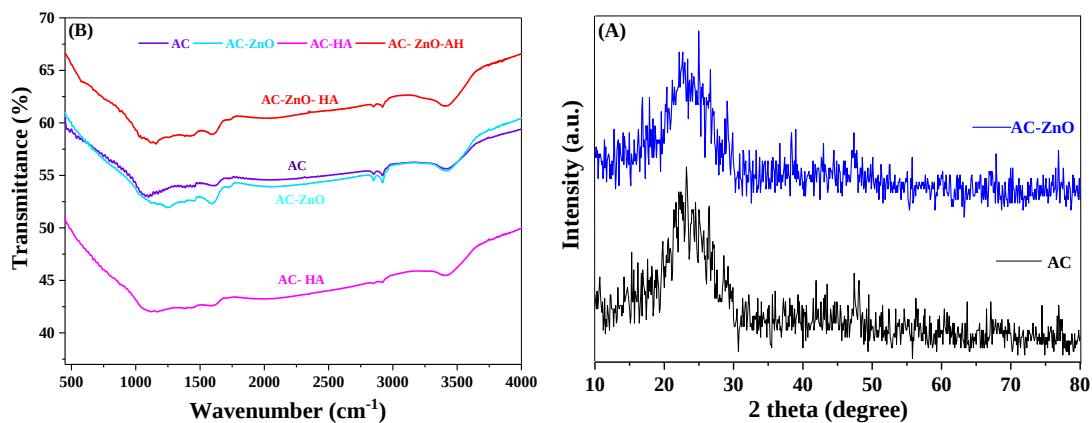
یافته‌ها

تعیین مشخصات ساختاری جاذب

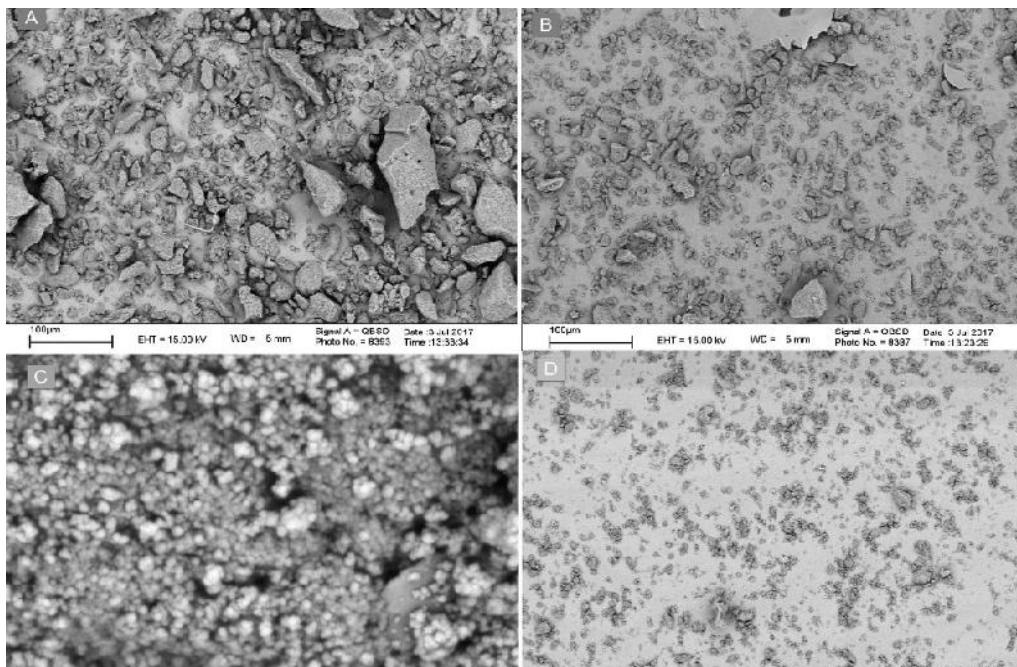
خصوصیات جاذب با استفاده از آنالیزهای FTIR، SEM و XRD تعیین گردید. جهت بررسی ویژگی‌های ساختاری جاذب از روش پراش اشعه ایکس^۱ (XRD) در محدوده زاویه ۸۰-۱۰° ۲θ استفاده گردید که در شکل ۲ (الف) قابل مشاهده

^۱ X-Ray Diffraction

می‌باشد. طیف‌های حاصل از FTIR برای AC و AC-ZnO قبل و بعد فرایند جاذب هیومیک اسید برای تعیین تغییرات فرکانسی ارتعاشی در گروه‌های عاملی استفاده شد که نتایج حاصل از آن در شکل ۲ (۲۶) ارائه شده است. شکل ۳ مربوط به نتایج حاصل از آنالیز میکروسکوپ الکترونی (SEM) می‌باشد که به منظور بررسی خصوصیات ظاهری و ریخت‌شناسی جاذب انجام گرفت.



شکل ۲. الگوی XRD کربن فعال و نانوذرات اکسید روی تثبیت شده روی کربن فعال (A)، طیف FTIR دو جاذب قبل و بعد از جذب هیومیک اسید (B)

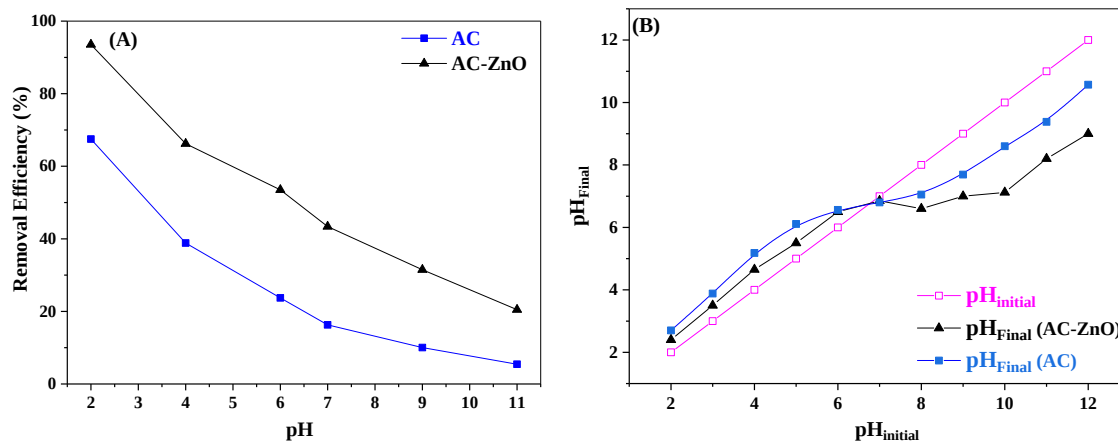


شکل ۳. تصاویر SEM کربن فعال قبل و بعد جذب هیومیک اسید (a,b) نانوذرات اکسید روی تثبیت شده روی کربن فعال قبل و بعد جذب هیومیک اسید (c,d)

تأثیر پارامترهای اصلی بر روی فرایند جذب هیومیک اسید

– بررسی تأثیر pH بر روی کارایی حذف اسید هیومیک: برای بررسی تأثیر pH بر روی کارایی حذف در سیستم مورد مطالعه با تغییر در pH های اولیه (۲، ۴، ۶، ۷، ۹، ۱۱)، مقدار جاذب ۱ گرم در لیتر، غلظت اولیه هیومیک اسید ۵۰ میلی گرم در لیتر در زمان ۳۰ دقیقه بررسی گردید. در شکل ۴ نتایج مربوط به تأثیر pH بر روی کارایی حذف نشان داده

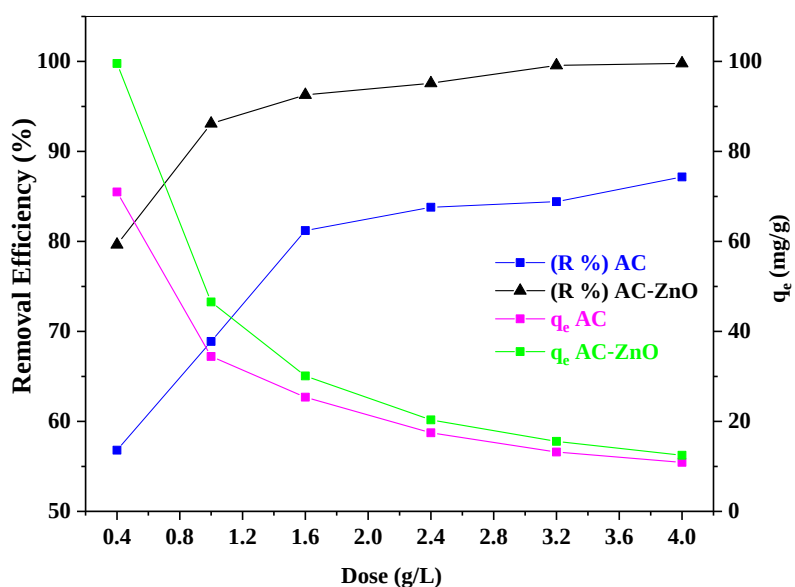
شده است. مطابق شکل با افزایش pH کارایی حذف به طور چشم گیری کاهش یافته است. به طوری که با افزایش pH از ۲ به ۱۱ کارایی حذف هیومیک اسید توسط AC و AC-ZnO از ۶۷/۴۸ به ۵/۴۴ و ۹۳/۵۴ به ۲۰/۴۸ درصد به ترتیب کاهش یافته است. pH_{pzc} برای AC و AC-ZnO به ترتیب ۶/۸ و ۶/۸۵ می باشد.



شکل ۴. تأثیر تغییرات pH بر روی کارایی حذف هیومیک اسید (a)، pH_{pzc} (b)

افزایش مقدار جاذب از ۰/۴ به ۴ کارایی حذف هیومیک اسید توسط AC و AC-ZnO از ۵۶/۸ به ۸۷/۱۶ و ۷۹/۶۴ به ۹۹/۷۸ درصد به ترتیب افزایش یافته است. همچنین با افزایش مقدار جاذب از ۰/۴ به ۴ گرم در لیتر، ظرفیت جذب توسط AC و AC-ZnO از ۷۱ به ۹۰/۹۰ و ۹۹/۵۵ به ۱۲/۴۷ میلی گرم بر گرم به ترتیب ظرفیت کاهش یافته است.

- بررسی تأثیر دوز جاذب بر روی کارایی حذف اسید هیومیک: تأثیر دوز جاذب بر روی کارایی حذف با تغییر در مقدار جاذب (۰/۴، ۱/۶، ۲/۴، ۳/۲ و ۴ گرم در لیتر) در pH=۲ و غلظت اولیه هیومیک اسید ۵۰ میلی گرم در لیتر در زمان ۳۰ دقیقه بررسی شد. در شکل ۵ نتایج حاصل از تأثیر مقدار جاذب بر روی کارایی حذف هیومیک اسید با استفاده از AC و AC-ZnO نشان داده شده است. به نحوی که با



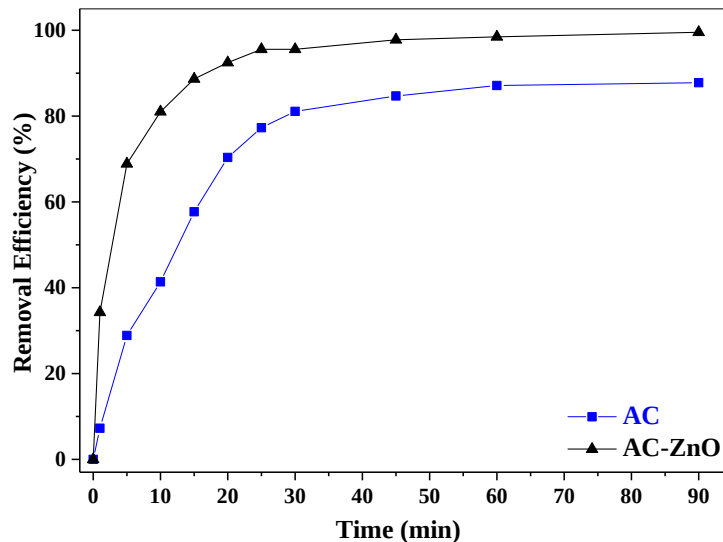
شکل ۵. تأثیر تغییرات دوز جاذب بر روی کارایی حذف هیومیک اسید

هیومیک اسید با تغییر در زمان تماس (۱ تا ۹۰ دقیقه) در pH=۲، مقدار جاذب ۱/۶ گرم در لیتر و غلظت

- تأثیر زمان تماس بر روی کارایی حذف هیومیک اسید: تأثیر زمان تماس بر روی کارایی حذف

۵۰ میلی گرم در لیتر بررسی گردید. در شکل ۶ نتایج حاصل از زمان‌های واکنش مختلف حذف نشان داده شده است. وقتی زمان تماس از ۱ دقیقه به ۹۰ دقیقه افزایش یافت، کارایی حذف هیومیک اسید

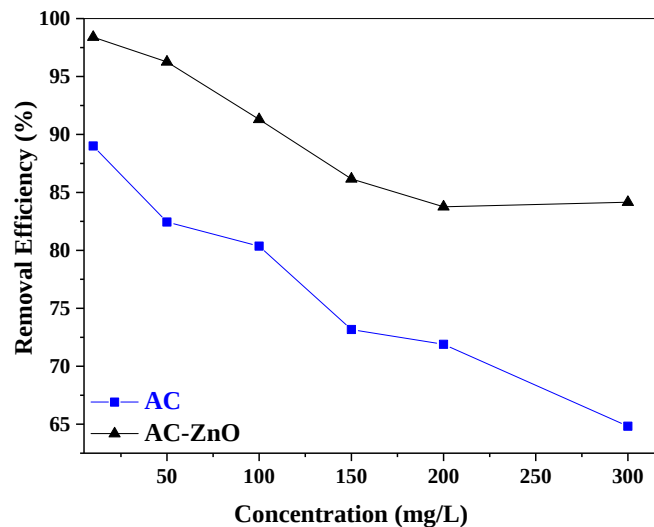
توسط AC و AC-ZnO از ۷/۲۶ به ۸۷/۸ و ۳۴/۲۶ به ۹۹/۵۴ درصد به ترتیب افزایش یافت؛ که مشاهده می‌گردد با گذشت زمان کارایی حذف افزایش و در زمان ۳۰ دقیقه ثابت مانده است.



شکل ۶. تأثیر تغییرات زمان واکنش بر روی کارایی حذف هیومیک اسید

– تأثیر غلظت اولیه هیومیک اسید در زمان تعادل
بر روی کارایی حذف هیومیک اسید: در شکل ۷ نتایج حاصل از تأثیر غلظت اولیه هیومیک اسید بر روی کارایی حذف نشان داده شده است. تأثیر غلظت اولیه هیومیک اسید بر روی کارایی حذف با تغییر غلظت اولیه هیومیک اسید (۱۰ تا ۳۰۰ میلی گرم در لیتر) در pH=۲ و مقدار جاذب ۱/۶ گرم در لیتر در زمان ۴۰ دقیقه بررسی گردید. مشاهده می‌گردد با

افزایش غلظت اولیه هیومیک اسید در زمان تعادل کارایی حذف کاهش یافته است. به صورتی که با افزایش مقدار غلظت اولیه هیومیک اسید از ۱۰ به ۳۰۰ میلی گرم در لیتر کارایی حذف هیومیک اسید توسط AC و AC-ZnO از ۸۹ به ۶۴/۸۳ و ۹۸/۴۰ به ۸۴/۱۵ درصد به ترتیب کاهش یافته است.

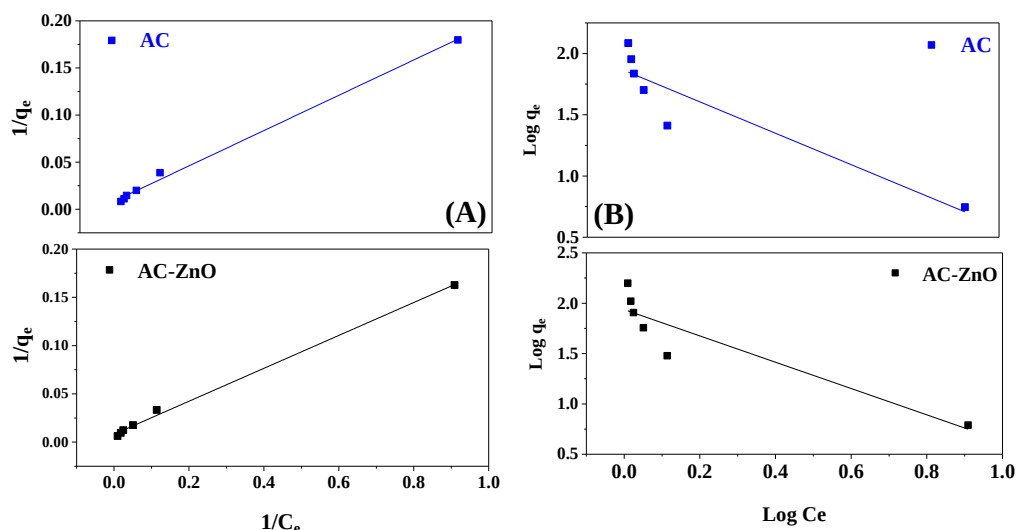


شکل ۷. تأثیر تغییرات غلظت اولیه در بیشتر از زمان تعادل بر روی کارایی حذف هیومیک اسید

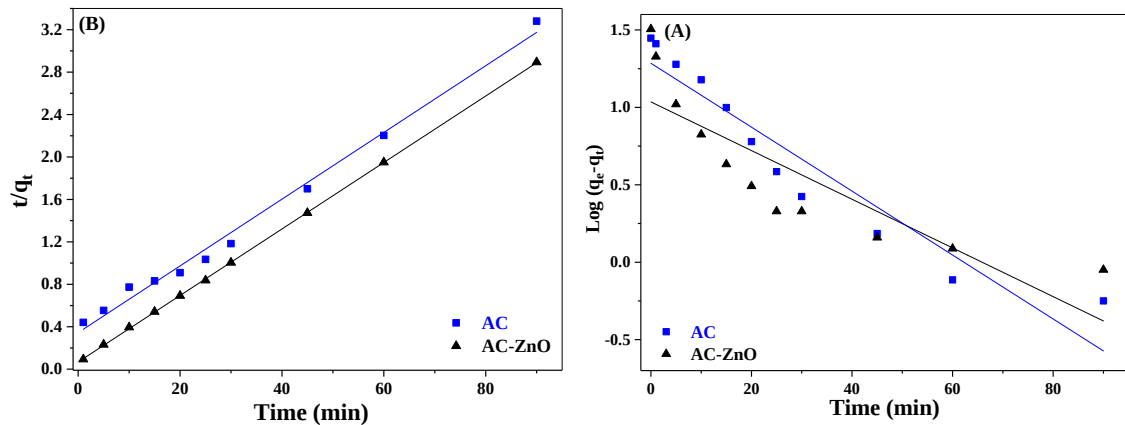
مطالعات ایزوترم و سینتیک

معادلات تعادلی در غلظت اولیه هیومیک اسید ۵۰ میلی گرم در لیتر در pH=۲، مقدار جاذب ۱/۶ گرم در لیتر در زمان تعادل ۴۰ دقیقه انجام شد. همانگونه که از نتایج شکل ۸ و جدول ۲ قابل مشاهده است، جذب هیومیک اسید با استفاده از AC و AC-ZnO با توجه به ضریب رگرسیون (R^2)، از مدل ایزوترم لانگمویر پیروی می‌نماید. همچنین مقادیر R_L در جدول ۲ برای جاذب AC و AC-ZnO به ترتیب برابر ۰/۵۴۴۲ و ۰/۴۹۵۸ به دست آمده است. حداکثر ظرفیت جذب AC و AC-ZnO به ترتیب برابر با ۹۸/۰۳ و ۸۳/۳۳ میلی گرم بر گرم بود.

جدول ۳ مقایسه ظرفیت جذب انواع مختلف جاذب برای جذب هیومیک اسید را نشان می‌دهد. شکل ۹ و پارامترهای جدول ۴ نشان می‌دهند که داده‌های جذب هیومیک اسید بر روی AC و AC-ZnO با مدل شبه درجه دوم هماهنگی دارد زیرا طبق جدول ۴ میزان ضریب رگرسیون (R^2) مدل شبه درجه دوم بیشتر از ضریب رگرسیون شبه درجه اول به دست آمده است. همچنین نسبت به مدل شبه درجه اول اختلاف کمتری بین مقادیر ظرفیت جذب (q_e) محاسبه شده با استفاده از شبه درجه دوم و مقادیر تجربی ظرفیت جذب وجود دارد.



شکل ۸. مدل ایزوترم لانگمویر (a) و فروندلیچ (b) برای AC و AC-ZnO بر روی کارایی حذف هیومیک اسید



شکل ۹. مدل سنتیک شبه درجه اول (a) و شبه درجه دوم (b) برای AC و AC-ZnO

جدول ۲. ضرایب ثابت و همبستگی ایزوترم فروندلیخ و لانگمیر در حذف هیومیک اسید توسط AC و AC-ZnO

لانگمیر			فروندلیخ			
R_L	q_m	R^2	K_F	n	R^2	جاذب
۰/۰۵۴	۹۸/۰۳	۰/۹۹۶۷	۵/۶۱	۱/۴۶	۰/۹۹۳	AC
۰/۴۹۵۸	۸۳/۳۳	۰/۹۹۳۲	۱۷/۸۵	۱/۸۶	۰/۹۸۸۷	ZnO-AC

جدول ۳. مقایسه حداکثر ظرفیت جذب (q_{max}) جاذب‌های مختلف برای جذب هیومیک اسید

آلاینده	جاذب	pH	q_{max} (mg/g)	رفرنس
هیومیک اسید	ژئولیت اصلاح شده با سورفاکتانت	۴	۱۲۶	(۳۰)
هیومیک اسید	بنتونیت	۳	۱۱	(۳۱)
هیومیک اسید	نانوذرات سیلیکون	۴	۱۹/۵۳	(۳۲)
هیومیک اسید	نانو کیتوزان	۴	۵۲/۳۴	(۳۳)
هیومیک اسید	AC AC-ZnO	۲	۹۸/۰۳ ۸۳/۳۳	مطالعه حاضر

جدول ۴. پارامترهای سینتیکی جذب اسید هیومیک توسط AC و AC-ZnO

شبه درجه اول				شبه درجه دوم			
q_1 , cal (mg g ⁻¹)	R^2	k_1 (1/min)	q_2 , cal (mg g ⁻¹)	R^2	k_2 (mg/g min)	جاذب	
۱۹/۱۷	۰/۹۰۹۹	۰/۰۴۷۴۴۲	۳۱/۸۴	۰/۹۹۱۴	۰/۰۲۸۶۱	AC	
۱۰/۸۵	۰/۷۳۴۲	۰/۰۳۶۱۵۷	۳۱/۹۴	۰/۹۹۹۹	۰/۰۱۴۴۵	AC-ZnO	

بحث

برای مشخص کردن فاز کریستالی نانوذرات و اندازه‌گیری خصوصیات ساختاری آن‌ها از الگوی پراش XRD استفاده شده است. نتایج حاصل از این آنالیز نشان می‌دهد پیک‌های ایجاد شده در شکل ۲ (الف)

زاویه مربوط به ۲۶ درجه و ۵۶/۶ درجه به ترتیب بیانگر حضور کربن و اکسید روی در ساختار جاذب می‌باشد، لذا می‌توان گفت که نانوذرات اکسید روی به‌طور موفقیت آمیز سنتز شده است (۳۴-۳۶). طیف‌های حاصل از FTIR برای AC و AC-ZnO قبل

و بعد فرایند جذب هیومیک اسید برای تعیین تغییرات فرکانسی ارتعاشی در گروه‌های عاملی استفاده شد. طیف فرکانس در محدوده $4000-450 \text{ cm}^{-1}$ اندازه‌گیری شد. با توجه به نمودار پیک جذب از 1600 تا 1680 cm^{-1} در AC و AC-ZnO قبل فرایند مربوط به حضور آلکن‌ها $C=C$ می‌باشد. محدوده $3200-3500 \text{ cm}^{-1}$ با پیک 3423 cm^{-1} و 3436 cm^{-1} 1 به ترتیب مربوط به جذب AC و AC-ZnO قبل از فرایند به O-H stretch, H-bonded می‌یابد. همچنین پیک 1634 تا 1650 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی H_2O است. جایگاه $2800-3000$ با پیک 2925 cm^{-1} در AC-ZnO قبل فرایند مربوط به حضور باند آلکان‌ها C-H می‌باشد. جایگاه $3000-2800$ با پیک 2925 cm^{-1} در AC-ZnO قبل فرایند می‌تواند به ارتعاش کششی گروه C-H (باند آلکان‌ها) اختصاص یابد. پیک مشاهده شده در محدوده $520-550 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی Zn-O در AC-ZnO می‌باشد (۳۷، ۳۸). شدت پیک AC بعد فرایند جذب، کمتر از قبل فرایند بود، که نشان می‌داد که هیومیک اسید با گروه‌های سطح AC واکنش داده است. به منظور تایید جذب هیومیک اسید بر روی جذب و به دست آوردن اطلاعات بیشتر در رابطه با تغییر مورفولوژی سطح جذب پس از جذب هیومیک اسید، از تکنیک SEM استفاده شد که در شکل ۳ نشان داده شده است. تصویر SEM حضور منافذ و خلل و فرج روی کربن فعال با توزیع غیرمتقارن نشان می‌دهد. در این شکل نانوذرات ZnO نیز به صورت ذرات سفید رنگ قابل مشاهده هستند که با تثبیت کردن، میزان تخلخل آن‌ها در حد مطلوبی باقی‌مانده است. این نانوذرات به شکل پراکنده و به صورت یکنواخت در سطح کربن فعال توزیع شده‌اند. همچنین در تصاویر مربوط به (B) و (D) که سطح جذب بعد از فرایند را نشان می‌دهند، مشاهده می‌شود که سطوح تیز جذب با هیومیک اسید پوشیده شده و سطوح ملایمی را ایجاد کرده است.

یکی از پارامترهای مهم در کنترل فرایند جذب آلاینده‌ها در سطوح جامد وضعیت پراکندگی بارهای سطحی مثبت و منفی در سطح جذب می‌باشد، از سویی این شرایط تابعی از pH محیط واکنش و pH_{pzc} جذب موردنظر می‌باشد. pH نقطه صفر (pH_{pzc}) نقطه‌ای از pH است که در آن بارهای الکتریکی مثبت و منفی موجود در سطح جذب به تعادل می‌رسند، با تغییر pH بار الکتریکی غالب موجود در سطح جذب به‌طور معکوس نسبت pH_{pzc} تغییر می‌کند (۳۹). با افزایش pH به بالاتر از pH_{pzc} بار الکتریکی موجود در سطح جذب منفی می‌گردد و پایین‌تر از pH_{pzc} بار الکتریکی در سطح جذب مثبت می‌شود (۴۰). با توجه به اینکه pH بر روی بار سطحی و نیروی چسبندگی ذرات تأثیر می‌گذارد، بنابراین یون‌های H^+ و OH^- با تأثیر بر بار سطحی جذب فرایند جذب را تحت تأثیر قرار می‌دهند (۴۱). با افزایش میزان pH راندمان حذف کاهش می‌یابد. دلیل کاهش میزان جذب به ساختار آنیونی هیومیک اسید و pH_{pzc} جذب ارتباط دارد. در pH‌های پایین میزان تراکم بار مثبت در سطح جذب افزایش یافته و بین سطح بار مثبت جذب و خاصیت آنیونی هیومیک اسید نیروی جاذبه الکترواستاتیک افزایش می‌یابد، در نتیجه با افزایش نیروی جاذبه الکترواستاتیک، دسترسی هیومیک اسید به سایت‌های فعال جذب بیشتر شده و جذب هیومیک اسید افزایش می‌یابد (۴۰). از طرفی هیومیک اسید در pH‌های اسیدی به‌صورت مولکولی حضور داشته که در این حالت شرایط بسیار مناسبی برای جذب دارد، درحالی که در pH‌های قلیایی رقابت بین یون‌های هیدروکسید و آنیون‌های هیومیک اسید برای جذب در سایت‌های فعال جذب افزایش یافته و در نتیجه نیروی دافعه الکترواستاتیکی در بین جاذب و اسیدهیومیک تشدید شده و منجر به کاهش میزان جذب می‌شود (۴۲). نتایج حاصل با مطالعات آنیرودان^۱ و همکاران که بر روی جذب هیومیک اسید

¹ Anirudhan

با استفاده از بنتونیت اصلاح شده انجام دادند و همچنین با مطالعه هو^۱ و همکاران مطابقت دارد (۴۳، ۴۴). تعیین دوز جاذب به دلیل ملاحظات اقتصادی از مهم‌ترین مسائل مورد توجه در سیستم‌های جاذب جهت طراحی سیستم‌های بزرگ تجاری- صنعتی می‌باشد. نتایج نشان می‌دهند که با افزایش دوز جاذب راندمان حذف هیومیک اسید افزایش پیدا می‌کند. با افزایش دوز جاذب تعداد سایت‌های فعال مثبت در سطح جاذب بیشتر شده و در نتیجه منجر به افزایش کارایی جاذب هیومیک اسید می‌گردد (۴۵، ۴۶). از سویی با افزایش دوز جاذب میزان ظرفیت جاذب هیومیک اسید در واحد جرم جاذب کاهش می‌یابد، علت این پدیده را ثابت بودن غلظت هیومیک اسید و افزایش سایت‌های فعال در جاذب با افزایش دوز جاذب می‌توان ذکر کرد. این نتایج با یافته‌های عسگری و همکاران که بر روی کارایی حذف هیومیک اسید با استفاده از پامیس اصلاح شده انجام داده‌اند، نتایج یکسانی مشاهده می‌گردد، همچنین با مطالعه باتنگر^۲ و همکاران که بر روی کارایی حذف نیترات توسط نانو آلومینا انجام داده‌اند و در مطالعه دیگری که توسط منصوری و همکاران در مورد حذف هیومیک اسید با نانوذره SiO_2 صورت گرفته است، نتایج مشابهی حاصل شد (۳۹، ۴۷، ۴۸). برای هر دو نوع از جاذب با افزایش زمان تماس، جاذب هیومیک اسید در زمان‌های اولیه سرعت بالایی داشته و پس از ۳۰ دقیقه به تعادل می‌رسد؛ زیرا در ابتدای تماس، سطح بیشتری از جاذب در دسترس بوده و تعداد سایت‌های جذبی نیز زیاد می‌باشد که در لحظات اولیه به سرعت توسط هیومیک اسید اشباع می‌گردد. از سویی، با افزایش زمان تماس شانس برخورد مولکول‌های هیومیک اسید با سطح جاذب بالا رفته و مقدار راندمان حذف هیومیک اسید تا رسیدن به زمان تعادل افزایش می‌یابد (۴۹). بعد از رسیدن به زمان تعادل،

انتقال به مکان‌های جاذب به صورت تدریجی اتفاق می‌افتد، تا ظرفیت جاذب برای جاذب‌ها یکه‌روند تعادلی را طی کند (۵۰). عدم تغییرات اساسی در میزان جاذب پس از رسیدن به زمان تعادل، با پر شدن سایت‌های فعال جاذب و همچنین به فرایند واجذب هیومیک اسید مربوط می‌شود (۹). پس از رسیدن به زمان تعادل سرعت جاذب با سرعت واجذب برابر شده و تغییر چشم‌گیری در کارایی جاذب صورت نمی‌پذیرد که این نتایج با مطالعه جیانگ^۳ و همکارانش که بر روی حذف هیومیک اسید توسط رس اصلاح شده انجام داده‌اند، مطابقت دارد همچنین در مطالعه دیگری که توسط بالعربی^۴ و همکاران که بر روی حذف فنل با رس محلی صورت گرفته است نتایج یکسانی مشاهده شد (۴۵، ۵۱). با افزایش غلظت اولیه هیومیک اسید کارایی جاذب هیومیک اسید کاهش می‌یابد. علت این پدیده را می‌توان به تعداد مول‌های هیومیک اسید در دسترس و سطح فعال جاذب که جاذب در آن‌ها اتفاق می‌افتد نسبت داد. به طوری که در یک دوز ثابت از جاذب با افزایش غلظت اولیه، میزان سایت‌های فعال در دسترس ثابت مانده و دارای محل‌های جاذب محدودی می‌شوند و از سویی با افزایش غلظت هیومیک اسید موجود در محیط واکنش سایت‌های فعال جاذب‌ها سریع‌تر اشباع شده و کارایی حذف هیومیک اسید کاهش می‌یابد (۵۲). طی مطالعه‌ای که وانگ^۵ و همکاران بر روی کارایی جاذب هیومیک اسید توسط ژئولیت طبیعی انجام داده‌اند مشخص گردید که با افزایش غلظت کارایی حذف کاهش می‌یابد (۵۳). نتایج مربوط به ایزوترم تعادلی مربوط به فرایند جاذب هیومیک اسید نشان داد که میزان R^2 برای هر دو نوع جاذب در ایزوترم لانگمویر بالاتر از ایزوترم فروندلیچ می‌باشد که نشان دهنده تبعیت فرایند جاذب از مدل لانگمویر را دارد. بر اساس

³ Jiang⁴ Belarbi⁵ Wang¹ Hu² Bhatnagar

لئودوپولوس^۲ و همکاران با استفاده از بنتونیت با نتیجه مطالعه حاضر همخوانی دارد (۵۷، ۵۸).

نتیجه گیری

فرآیند جذب یک روش بسیار مؤثر برای حذف مواد آلی طبیعی می باشد. در این مطالعه به بررسی کارایی AC و AC-ZnO جهت حذف هیومیک اسید از محلول های آبی پرداخته شد و عوامل مختلفی از جمله تأثیر pH، غلظت اولیه هیومیک اسید، مقدار جاذب و زمان تماس بر فرایند جذب توسط هر دو نوع جاذب بررسی شد. آنالیزهای XRD، SEM و FTIR ماهیت و ساختار جاذب ها را تأیید کردند نتایج حاصل از این تحقیق مشخص می نماید اصلاح کربن فعال منجر به افزایش پتانسیل جذب هیومیک اسید می گردد. بهترین شرایط AC و AC-ZnO برای حذف هیومیک اسید در pH برابر ۲، زمان تماس ۴۰ دقیقه، دوز جاذب ۱/۶ گرم بر لیتر در غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر به میزان ۸۲/۴۴ و ۹۳/۹۸ درصد به ترتیب به دست آمد. مطالعه ایزوترم و سینتیک فرایند جذب نشان داد که جذب هیومیک اسید بر روی جاذب ها به ترتیب از مدل لانگمویر و سینتیک شبه درجه دوم تبعیت می کند. همچنین مقادیر ضریب جداسازی بین صفر و یک بوده که نشانگر مطلوب بودن فرایند جذب برای هر دو نوع جاذب می باشد. با توجه به قیمت ارزان و دسترسی آسان به این ماده (تایرهای فرسوده) جهت تهیه کربن فعال نیاز به مطالعات بیشتر در خصوص کارایی این جاذب به عنوان جاذب برای آلایندہ های مختلف می تواند نتایج سودمندی در زمینه مطالعات آب و فاضلاب ارائه نماید.

این ایزوترم حداکثر ظرفیت جذب AC و AC-ZnO معادل ۹۸/۰۳ و ۸۳/۳۳ می باشند و با توجه به مقادیر R_L در جدول ۲ برای جاذب AC و AC-ZnO به ترتیب برابر ۰/۵۴۴۲ و ۰/۴۹۵۸ به دست آمده است و نشانگر مطلوب بودن فرایند جذب برای هر دو نوع جاذب می باشد. ارتباط R_L با نوع ایزوترم لانگمویر برای تعیین قابلیت مدل لانگمویر به این صورت است که اگر R_L بیشتر از یک، R_L مساوی ۱ و R_L بین صفر و یک باشد، فرایند جذب به ترتیب از نوع جذب نامطلوب، خطی، مطلوب و برگشتناپذیر خواهد بود (۵۴). نتایج حاصله با گزارشات ارائه شده توسط سایر مطالعات کاملاً مطابقت داشت (۵۵، ۹). یا توجه به این که اهمیت مطالعات جذب سطحی مربوط به ظرفیت جذب جاذب است، بنابراین در جدول ۳ ظرفیت جذبی جاذب های بکار رفته در این مطالعه برای حذف هیومیک اسید با دیگر جاذب ها مقایسه شده است. مشاهده می شود که جاذب های بکار رفته در این مطالعه، ظرفیت جذب خوبی نسبت به دیگر جاذب ها دارد. محاسبات حاصل از معادلات سینتیکی موجود در جدول ۴ نشان می دهد که فرایند جذب هیومیک اسید توسط هر دو نوع جاذب تطابق خوبی از نظر R^2 با مدل سینتیکی شبه درجه دوم دارد. بنابراین جذب هیومیک اسید توسط هر دو نوع جاذب به واسطه فرایندهای شیمیایی که مرتبط با اشتراک یا تبادل الکترون است، اتفاق می افتد. در واقع یون های موجود در محلول از طریق پیوند شیمیایی که معمولاً کوالانسی است به سطح جاذب متصل می شوند (۵۶). همچنین مقادیر ظرفیت جذب محاسباتی $q_e(\text{cal})$ در مدل سینتیک درجه دوم نسبت به مدل سینتیک درجه اول نزدیکی بیشتری با ظرفیت جذب تجربی حاصل از آزمایش ها $q_e(\text{exp})$ داشته است. نتیجه مطالعه ژان^۱ و همکاران تحت عنوان جذب هیومیک اسید توسط ژئولیت اصلاح شده و همچنین نتیجه مطالعه

¹ Zhan

² Leodopoulos

تشکر و قدردانی

انجام گرفت. (IR.ARUMS.REC.1395.108)

بدین وسیله از زحمات معاونت پژوهشی و سرپرست
کمیته تحقیقات کمال تشکر و قدردانی را دارد.

این طرح با حمایت مادی کمیته تحقیقات
دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی اردبیل

References

- 1- Kim H-C, Yu M-J. Characterization of natural organic matter in conventional water treatment processes for selection of treatment processes focused on DBPs control. *Water research*. 2005; 39(19): 4779-89.
- 2- Murray CA, Parsons SA. Preliminary laboratory investigation of disinfection by-product precursor removal using an advanced oxidation process. *Water and environment journal*. 2006; 20 (3): 123-9.
- 3- Le-Clech P, Lee E-K, Chen V. Hybrid photocatalysis/membrane treatment for surface waters containing low concentrations of natural organic matters. *Water Research*. 2006; 40(2): 323-30.
- 4- Samarghandi M, Shabanloo A, Shamsi K, Mehralipour J, Poureshgh Y. Performance of electrofenton process to remove cyanide from aquatic environments in presence of interfering humic acids. 2014.
- 5- Ayekoe CYP, Robert D, Lanciné DG. Combination of coagulation-flocculation and heterogeneous photocatalysis for improving the removal of humic substances in real treated water from Agbô River (Ivory-Coast). *Catalysis Today*. 2017; 281: 2-13.
- 6- Bolto B, Dixon D, Eldridge R, King S, Linge K. Removal of natural organic matter by ion exchange. *Water research*. 2002; 36(20): 5057-65.
- 7- Abdel-Karim A, Gad-Allah TA, Badawy MI, Khalil A, Ulbricht M. Removal of humic acid and chloroform from drinking water by using commercial nanofiltration and reverse osmosis membranes. *Desalin Water Treat*. 2017; 59: 48-54.
- 8- Oskoei V, Dehghani M, Nazmara S, Heibati B, Asif M, Tyagi I, et al. Removal of humic acid from aqueous solution using UV/ZnO nano-photocatalysis and adsorption. *Journal of Molecular Liquids*. 2016; 213: 374-80.
- 9- Abdoallahzadeh H, Alizadeh B, Khosravi R, Fazlzadeh M. Efficiency of EDTA modified nanoclay in removal of humic acid from aquatic solutions. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 2016; 26(139): 111-25.
- 10- Fazlzadeh M, Khosravi R, Zarei A. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using Peganum harmala seed extract, and loaded on Peganum harmala seed powdered activated carbon as new adsorbent for removal of Cr (VI) from aqueous solution. *Ecological Engineering*. 2017; 103: 180-90.
- 11- Lozano-Castello D, Lillo-Rodenas M, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite: I. Activation by KOH. *Carbon*. 2001; 39(5): 741-9.
- 12- Nourmoradi H, Ghiasvand A, Noorimotlagh Z. Removal of methylene blue and acid orange 7 from aqueous solutions by activated carbon coated with zinc oxide (ZnO) nanoparticles: equilibrium, kinetic, and thermodynamic study. *Desalination and Water Treatment*. 2015; 55(1): 252-62.
- 13- Ramezani F, Kazemi B, Jebali A. Biosynthesis of silver nanoparticles by *Leishmania* sp. *New Cellular and Molecular Biotechnology Journal*. 2013; 3(9): 107-11.
- 14- Ghafoori M, Naghizadeh A. Isotherm, kinetic and thermodynamics study of humic acid removal process from aquatic environment by chitosan nano particle. 2016.
- 15- Yazdanbakhsh AR, Massoudinejad M, Mohammadi S. The efficacy of O₃, UV and UV/O₃ on the removal of humic acids from water in a plug flow reactor. *Journal of Health in the Field*. 2017; 3(1).
- 16- Rashtbari Y AS, Pourali P, Vahdat M, Poureshgh Y, Fazlzadeh M. Investigating the Efficiency of Zero-Valent Iron Nanoparticles (nZVI) Produced by Green Synthesis in Removing the Acid Black 1 from Aqueous Solution: A Kinetic and Isotherm Study. *Journal of Occupational and Environmental Health*. 2018; 3(4): 250-64.
- 17- Leili M, Fazlzadeh M, Bhatnagar A. Green synthesis of nano-zero-valent iron from Nettle and Thyme leaf extracts and their application for the removal of cephalixin antibiotic from aqueous solutions. *Environmental technology*. 2017:1-15.

- 18- Abdoallahzadeh H, Fazlzadeh M, Hazrati S. Efficiency of Catalytic Ozonation in removal of Humic Acid in Presence of Local Green and Red Montmorillonite. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 2016; 26(143): 187-200.
- 19- Rastgar A, Allah Aa, Gholizadeh A, Rezai Z, Poreshegh U. Removal Of Azo Dyes From Aqueous Solutions By Biomass Of Brown Algae *Cystoseira Indica*. 2013.
- 20- Shokoohi R, Samadi MT, Amani M, Poureshgh Y. Optimizing laccase-mediated amoxicillin removal by the use of box-behnken design in an aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*. 2018; 119: 53-63.
- 21- Shokoohi R, Samadi MT, Amani M, Poureshgh Y. Modeling and optimization of removal of cefalexin from aquatic solutions by enzymatic oxidation using experimental design. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2018; 35(3): 943-56.
- 22- Dehghani MH, Norozi Z, Nikfar E, Vosoghi M. Investigation of Removal Efficiency of Nano Sized Alumina for Removal of Acid Red 18 from Aqueous Solutions. *Alborz University Medical Journal*. 2014; 3(3): 171-80.
- 23- Low K, Lee C, Liew S. Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by spent grain. *Process Biochemistry*. 2000; 36(1-2): 59-64.
- 24- Gholizadeh A, Rastegar A. Kinetic and equilibrium models for biosorption of Phenolic compounds on chemically modified seaweed, *Cystoseira indica*. *Journal of North Khorasan University of Medical Sciences*. 2013; 4(4): 683-93.
- 25- Rashtbari Y, Hazrati S, Afshin S, Fazlzadeh M, Vosoughi M. Data on cephalixin removal using powdered activated carbon (PPAC) derived from pomegranate peel. *Data in brief*. 2018; 20: 1434-9.
- 26- Ali Reza Rahmani, Amir Shabanloo, Mehdi Fazlzadeh, Yousef Poureshgh, Hadi Rezaeivahidian. Degradation of Acid Blue 113 in aqueous solutions by the electrochemical advanced oxidation in the presence of persulfate. *Desalination and Water Treatment*. 2017; 59: 202-9.
- 27- Rahmani Z, Harati M, Rahmani M, Poureshgh Y, Samadi M. Application of magnetic multiwall carbon nanotubes for the removal of sodium dodecyl sulfate (SDS) from aqueous solutions: isotherm and kinetic studies. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2016; 9(2): 259-72.
- 28- Afshin S, Rashtbari Y, Shirmardi M, Vosoughi M, Hamzehzadeh A. Adsorption of Basic Violet 16 dye from aqueous solution onto mucilaginous seeds of *Salvia sclarea*: kinetics and isotherms studies. *Desalination And Water Treatment*. 2019; 161: 365-75.
- 29- Afshin S, Haghighi M, Rashtbari Y, Mokhtari S. Optimization of Acid Blue 113 Adsorption from Aqueous Solutions by Natural Bentonite Using Response Surface Model: Isotherm and Kinetic Study. *Journal of Health*. 2019; 10(3): 287-301.
- 30- 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.
- 31- Doulia D, Leodopoulos C, Gimouhopoulos K, Rigas F. Adsorption of humic acid on acid-activated Greek bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009; 340(2): 131-41.
- 32- Malakootian M, Ranandeh Kalankesh L. Assessing the performance of silicon nanoparticles in adsorption of humic acid in water. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2014; 6(4): 535-44.
- 33- Ghafoori M, Naghizadeh A. Isotherm, kinetic and thermodynamics study of humic acid removal process from aquatic environment by chitosan nano particle. 2016.
- 34- Momenzadeh H, Tehrani-Bagha AR, Khosravi A, Gharanjig K, Holmberg K. Reactive dye removal from wastewater using a chitosan nanodispersion. *Desalination*. 2011; 271(1-3): 225-30.
- 35- Chen Z-x, Cheng Y, Chen Z, Megharaj M, Naidu R. Kaolin-supported nanoscale zero-valent iron for removing cationic dye-crystal violet in aqueous solution. *Journal of Nanoparticle Research*. 2012; 14(8): 899.
- 36- Tongpoothorn W, Sriuttha M, Homchan P, Chanthai S, Ruangviriyachai C. Preparation of activated carbon derived from *Jatropha curcas* fruit shell by simple thermo-chemical activation and characterization of their physico-chemical properties. *Chemical Engineering Research and Design*. 2011; 89(3): 335-40.
- 37- Harman BI, Genisoglu M. Synthesis and characterization of pumice-supported nZVI for removal of copper from waters. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2016.

- 38- Li B, Cao H. ZnO@ graphene composite with enhanced performance for the removal of dye from water. *Journal of materials chemistry*. 2011; 21(10): 3346-9.
- 39- Gh A, Gh G. Adsorption of humic acid from aqueous solutions onto modified pumice with hexadecyl trimethyl ammonium bromide. *Journal of Babol University of Medical Sciences*. 2011; 14(1): 14-22.
- 40- Özcan A, Ömeroğlu Ç, Erdoğan Y, Özcan AS. Modification of bentonite with a cationic surfactant: an adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. *Journal of hazardous materials*. 2007; 140(1-2): 173-9.
- 41- Ehrampoush M, Mahvi A, Fallahzadeh H, Moussavi S. The Evaluation of Efficiency of Multi-Walled Carbon Nanotubes in Humic Acid Adsorption in Acidic Conditions From Aqueous Solution. 2012.
- 42- Ehrampoush M, Mahvi A, Fallahzadeh H, Moussavi S. The Evaluation of Efficiency of Multi-Walled Carbon Nanotubes in Humic Acid Adsorption in Acidic Conditions From Aqueous Solution. *TB*. 2013; 11(3): 79-90.
- 43- Hu B, Luo H. Adsorption of hexavalent chromium onto montmorillonite modified with hydroxyaluminum and cetyltrimethylammonium bromide. *Applied Surface Science*. 2010; 257(3): 769-75.
- 44- Anirudhan T, Ramachandran M. Surfactant-modified bentonite as adsorbent for the removal of humic acid from wastewaters. *Applied Clay Science*. 2007; 35(3-4): 276-81.
- 45- Belarbi H, Al-Malack M. Adsorption and stabilization of phenol by modified local clay. *International Journal of Environmental Research*. 2010; 4(4): 855-60.
- 46- Seid-Mohammadi A, Shabanloo A, Fazlzadeh M, Poureshgh Y. Degradation of acid blue 113 by $US/H_2O_2/Fe^{2+}$ and $US/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ processes from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment*. 2017; 78: 273-80.
- 47- Bhatnagar A, Kumar E, Sillanpää M. Nitrate removal from water by nano-alumina: Characterization and sorption studies. *Chemical Engineering Journal*. 2010; 163(3): 317-23.
- 48- Mansoori F, Kalankesh LR, Malakootian M. Kinetics and Isothermic Behavior of SiO_2 Nanoparticles in Removal of Humic Acid from Aqueous Solutions: a case study on the Alavian Dam in Maragheh City, Iran. *Journal of Health and Development*. 2014; 3(1): 71-83.
- 49- Azari A, Gholami M, Torkshavand Z, Yari A, Ahmadi E, Kakavandi B. Evaluation of basic violet 16 adsorption from aqueous solution by magnetic zero valent iron-activated carbon nanocomposite using response surface method: isotherm and kinetic studies. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 2015; 24(121): 333-47.
- 50- Entezari A, Khosravi R, Arghavan Fa, Taghizadeh A, Khodadadi M, Eslami H. Investigation Of Hexavalent Chromium Removal From Aqueous Solution Using Granular And Powdered Activated Carbon Produced From Peganum Harmala Seed. *Rafsanjan Univ Med Sci*. 2016; 15(7): 645-56.
- 51- Jiang J-Q, Cooper C. Preparation of modified clay adsorbents for the removal of humic acid. *Environmental engineering science*. 2003; 20(6): 581-6.
- 52- Fazlzadeh M, Abdoallahzadeh H, Khosravi R, Alizadeh B. Removal of Acid Black 1 from Aqueous Solutions Using Fe_3O_4 Magnetic Nanoparticles. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 2016; 26(143): 174-86.
- 53- Wang S, Terdkiatburana T, Tadé M. Adsorption of Cu (II), Pb (II) and humic acid on natural zeolite tuff in single and binary systems. *Separation and Purification Technology*. 2008; 62(1): 64-70.
- 54- Biglari H, RodríguezCouto S, Khaniabadi YO, Nourmoradi H, Khoshgoftar M, Amrane A, et al. Cationic Surfactant-modified Clay as an Adsorbent for the Removal of Synthetic Dyes from Aqueous Solutions. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. 2018.
- 55- Afshin S, Mokhtari SA, Vosoughi M, Sadeghi H, Rashtbari Y. Data of adsorption of Basic Blue 41 dye from aqueous solutions by activated carbon prepared from filamentous algae. *Data in brief*. 2018; 21: 1008-13.
- 56- Ho Y-S, McKay G. Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents. *Process Biochemistry*. 2003; 38(7): 1047-61.
- 57- 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.

58- Zhan Y, Lin J, Qiu Y, Gao N, Zhu Z. Adsorption of humic acid from aqueous solution on bilayer hexadecyltrimethyl ammonium bromide-modified zeolite. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*. 2011; 5(1): 65-75.