

مقایسه مدل‌های خطی و غیرخطی سینتیک حذف آرسنیک با استفاده از کامپوزیت $TiO_2-Fe_2O_3$ از محلول آبی

سارا رجبی^۱، مهدی بهرامی^{۲*} و محمدرضا محمودی^۳

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فسا.

(۲) دانشیار، گروه مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فسا.

(۳) استادیار، گروه آمار، دانشکده علوم، دانشگاه فسا.

* ایمیل نویسنده مسئول: bahrami@fasau.ac.ir



شاپا چاپی: ۲۲۵۱-۷۴۸۰

شاپا الکترونیکی: ۲۲۵۰-۷۴۰۰

نشریه حفاظت منابع آب و خاک

آدرس تارنما:

<https://wsrj.srbiau.ac.ir>

پست الکترونیک:

iauwsrcj@srbiau.ac.ir

iauwsrcj@gmail.com

سال یازدهم

شماره چهارم

تابستان ۱۴۰۱

تاریخ دریافت:

۱۴۰۰/۱۲/۱۹

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۱/۰۲/۳۰

صفحات: ۱۵-۲۴



مقدمه

و سطحی یافت می‌شود، نمونه‌های غیر آلی آن است که برای آرسنیت $HAsO_3^{2-}$ و $H_2AsO_3^{-}$ و برای آرسنات $HAsO_4^{2-}$ و $H_2AsO_4^{-}$ هستند. با توجه به اثرات سمی فلزات سنگین بر روی انسان‌ها و سایر موجودات زنده، آلودگی منابع سطحی و زیرزمینی آب به این مواد یک نگرانی بزرگ به شمار می‌رود و یافتن روشی مؤثر برای حذف این‌گونه آلاینده‌ها از آب با پساب‌های صنعتی آلوده شده بسیار مهم است. روش‌های متفاوتی برای حذف آرسنیک از آب وجود دارد که از آن جمله می‌توان به هوادهی/انعقاد، جذب بر روی آهن یا آلومینیوم، تبادل یونی، ته‌نشینی، الکترودیالیز معکوس و اسمز معکوس اشاره نمود (Singh et al., 2015) با وجود این که این روش‌ها به‌طور گسترده به کار می‌روند اما مقرون به‌صرفه نمی‌باشند و همچنین در غلظت‌های پایین راندمان بالایی ندارند، بنابراین باید به دنبال راهی مقرون به‌صرفه برای حذف بود. از میان این روش‌ها، در سال‌های اخیر روش جذب به دلیل این‌که روشی ساده، کم‌هزینه و مؤثر برای حذف یون‌های فلزات سنگین و آلودگی است، مورد توجه پژوهشگران آب و خاک قرار گرفته است. جذب در حقیقت فرآیندی است که طی آن مواد محلول با جذب شدن به یک جاذب از فاز محلول خارج شده و وارد فاز جامد می‌شوند.

مواد متعدد طبیعی و سنتزی که قابلیت جذب سطحی زیادی دارند تاکنون شناسایی شده و برای تصفیه آب‌های آلوده مورد استفاده قرار گرفته است. بررسی‌های متعددی نیز جهت سنتز و استفاده از جاذب‌های جدید در حال انجام می‌باشد. توسعه سریع روش‌های تولید نانو ساختارها موجب پدیدار شدن انواع پیشرفته نیمه‌هادی‌های نانومقیاس شده است. از میان مواد فتوکاتالیستی که برای از بین بردن آلودگی‌های آلی و معدنی استفاده می‌شود می‌توان به TiO_2 ، MoS_2 ، Fe_2O_3 ، ZnO ، CdS اشاره کرد. امروزه ویژگی‌های منحصر به فرد نانو ذرات نظیر نسبت سطح به حجم بالا و اثرات کوانتومی موجب شده تا اهمیت و نقش

یکی از مهم‌ترین خطراتی که اکوسیستم‌های طبیعی و انسانی را تهدید می‌کند آلودگی منابع آب و خاک توسط فلزات سنگین و سمی است که وجود آنها سبب ایجاد تغییرات بنیادی در اکوسیستم‌ها شده و با ورود به چرخه زیستی می‌تواند اثرات مخرب زیست‌محیطی را به دنبال داشته باشد (Amiri et al. 2019; Bahrami et al. 2021). آرسنیک یک شبه‌فلز بسیار سمی برای انسان، حیوانات و بسیاری از گیاهان است که با آشامیدن وارد بدن انسان‌ها شده و عوارض زیان‌بار بهداشتی ایجاد می‌نماید. راهیابی آرسنیک به منابع آب از طریق فرایندهای طبیعی و مصنوعی صورت می‌گیرد. از جمله فرایندهای طبیعی می‌توان به فرسایش خاک، زه‌آب‌های ناشی از شست‌وشوی خاک و فرسایش در اثر هوا اشاره کرد. فعالیت‌های صنعتی مانند استخراج معادن و ذوب فلز از سنگ معدن، احتراق سوخت‌های فسیلی، کاربرد سموم دفع آفات نباتی آرسنیک‌دار و پساب کارخانجات نیز موجب آلودگی هوا، خاک و منابع آب به آرسنیک می‌شود. آرسنیک در محیط‌های آب به دو فرم معدنی و آلی یافت می‌شود که فرم معدنی آن سمی‌تر از فرم آلی است. این ماده بی‌بو، بی‌مزه و بسیار سمی و سرطان‌زا می‌باشد که استفاده دراز مدت از آب آلوده به آن، باعث ایجاد سرطان‌های پوستی، لنفاوی، کلیوی، صفراوی و ریوی می‌شود. بسیاری از مناطق کره زمین به این ماده آلوده هستند زیرا آرسنیک به‌طور طبیعی در آب و خاک وجود دارد و در اثر فعالیت‌های انسانی مانند کشاورزی و معدنکاری نیز به وجود می‌آید. در ایران نیز برخی گزارش‌ها حاکی از وجود آرسنیک بیش از حد مجاز در آب آشامیدنی (۱۰ میکروگرم بر لیتر) برخی استان‌های کشور می‌باشد (Nazari et al. 2019). سازمان بهداشت جهانی وجود حداکثر ۱۰ میکروگرم بر لیتر آرسنیک را در آب شرب مجاز اعلام کرده است (Choong et al. 2007; WHO, 2001).

سمیت آرسنیک به نوع ترکیب این عنصر بستگی دارد. مهم‌ترین انواع موجود در طبیعت که در آب‌های زیرزمینی

قارچی ذاتی دارند، در نتیجه این خاصیت باعث ایجاد کاربردهایی در ضدعفونی آب می‌شود. نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن، جاذب‌های بسیار مناسبی برای آلاینده آرسنیک به‌ویژه در آب‌های اسیدی هستند و آرسنیک موجود در آب را تا ۹۹ درصد به دام می‌اندازند (Nazari et al., 2019).

در زمینه پدیده جذب از دو نوع مدل‌سازی جذب سینتیک و جذب تعادلی استفاده می‌شود. در سینتیک به بررسی تغییرات زمانی جذب پرداخته می‌شود، حال آن‌که در مدل‌سازی تعادلی حالت نهایی جذب پس از رسیدن به تعادل مورد بررسی قرار می‌گیرد. در زمینه جذب سینتیک و تعادلی مدل‌های متعددی معرفی و به کار برده شده‌اند (هو، لاگرگرن (Bahrami et al., 2012)، تمکین (Bahrami et al., 2021)، لانگمویر، فروندلیچ، ردلیچ - پترسون (Bahrami et al., 2017) و ...). پارامترهای موجود در این مدل‌ها به کمک داده‌های آزمایشگاهی و به یکی از روش‌های خطی یا غیرخطی برآورد می‌شود. به‌طور کلی فرم اصلی مدل‌های سینتیک به‌صورت غیرخطی است اما به‌منظور سهولت استفاده، فرم‌های خطی متعددی از آن استخراج شده است. اگرچه به‌منظور فهم مکانیسم جذب می‌توان از مدل‌های هم‌دمای تجربی دو، سه و یا حتی چهار پارامتری استفاده کرد، اما مدل‌های دو پارامتری به دلیل سادگی نسبت به بقیه ترجیح داده می‌شوند. تاکنون مطالعاتی درباره مقایسه شکل‌های خطی و غیرخطی سینتیک جذب انجام شده است (Behnam et al., 2022; Mallakpour et al., 2019; Praveen et al., 2018; Ho., 2006). در اکثر مطالعات محققان تنها از تابع خطای مجموع مربعات خطا به‌عنوان ملاک انتخاب بهترین مدل سینتیکی استفاده کرده‌اند و کمتر مطالعه‌ای با هدف بررسی حذف آلاینده و انتخاب بهترین مدل سینتیکی برآزش داده شده با استفاده از توابع خطای مختلف انجام گرفته است. بنابراین با توجه به‌ضرورت حذف آلاینده‌های گوناگون از منابع آبی و شناخت فرآیندها و مکانیسم‌های حاکم بر آن، مطالعه حاضر با هدف بررسی سینتیک حذف فلز آرسنیک از محلول‌های آبی با تأکید بر مقایسه فرم‌های خطی و

فتوکاتالیستی این ترکیبات در حوزه‌هایی نظیر محیط‌زیست، کنترل بو، استریل کردن و انرژی‌های تجدیدپذیر افزایش یابد. در زمینه کاربرد نانو ذرات در حذف آرسنیک می‌توان گفت که تاکنون نانو ذرات آهن و نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم به‌وفور مورد استفاده قرار گرفته است. نانو ذرات اکسید تیتانیوم، به دلیل خاصیت فتوکاتالیستی خود قادر به حذف آلاینده‌ها در آب و تبدیل آنها به مواد بی‌خطر نظیر دی‌اکسید کربن و آب هستند. از این نانو ذرات می‌توان برای رفع آلاینده‌ها، ویروس‌ها و مواد شیمیایی آلی خطرناک استفاده کرد. پس از جذب اشعه ماوراءبنفش به‌وسیله این ذرات، الکترون‌های آن‌ها برانگیخته شده و از مدار خود خارج می‌شوند که نتیجه آن بر جای گذاشتن حفراتی است که قابلیت اکسیدکنندگی بسیار بالایی دارند و قادر خواهند بود مواد آلاینده و باکتری‌ها را به مواد بی‌خطر مانند آب، دی‌اکسید کربن و ... تجزیه کنند. وقتی ابعاد مواد در محدوده نانو باشد، به دلیل بالا بودن سطح تماس عمل فتوکاتالیز در زمان بسیار کوتاه و با قدرت بالایی صورت می‌پذیرد (Cornejo et al., 2008; Rahmani et al., 2010; Gupta et al., 2011).

تحقیقات نشان داده‌اند که نانو اکسیدهای فلزی در جذب آلاینده‌های معدنی مؤثرتر عمل می‌کنند. در این میان، دی‌اکسید تیتانیوم به دلیل پایداری شیمیایی و فیزیکی بالا، قیمت پایین و سمی نبودن، جاذب شناخته شده‌ای است. علاوه بر آن نانو ذرات آهن سبب اکسید شدن و درهم شکستگی ترکیبات آلاینده می‌شوند و آن‌ها را به ترکیباتی با درجه سمیت بسیار پایین تبدیل می‌کنند. نانو ذرات آهن به دلیل ظرفیتی که دارند مورد توجه بسیاری از محققان برای حذف آلاینده‌های مختلف از فاضلاب قرار می‌گیرند. تعدادی از آن‌ها شامل حذف سرب، آرسنیک، مس، روی و منگنز (Sohrabi et al., 2014)، رنگ‌هایی مانند رنگ زرد آلیزارین، متیلن بلو، متیل اورنژ (Weng et al., 2013)، تخریب آلی کلر، از بین بردن کل نیتروژن و فسفر حاصل از فاضلاب (Wang et al., 2014) می‌باشد. علاوه بر این، نانو ذرات آهن خاصیت ضد باکتریایی و ضد

شامل مدل‌های نفوذ درون ذره‌ای، نفوذ غشای خارجی و نفوذ درون حفره‌ای می‌باشد. در این تحقیق، به منظور بررسی رفتار سینتیکی و مکانیسم جذب آرسنیک به وسیله جاذب $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ از مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم، الوویچ و توانی استفاده شد. در جدول ۱ فرم خطی و غیرخطی مدل‌های سینتیک مورد استفاده در این تحقیق آمده است (Bahrami et al. 2012; Bahrami et al. 2017; Shahbazi et al., 2017; Zheng et al., 2008).

در این معادلات، q_e مقدار آرسنیک جذب شده در حالت تعادل به ازای هر گرم جاذب (mg/g)، q_t مقدار یون فلز جذب شده در زمان t (mg/g)، k ثابت نرخ جذب ($1/\text{min}$)، k_2 ثابت تعادل سینتیک شبه درجه دوم ($\text{g}/\text{mg}\cdot\text{min}$)، α ثابت سرعت اولیه جذب ($\text{mg}/\text{g}\cdot\text{min}$)، β ثابت واجذب (g/mg)، t زمان (min) و در معادله توانی a و b ثابت‌های معادله می‌باشند.

مقادیر ضرایب هر یک از معادلات با برازش آن‌ها بر داده‌های t و q_t اندازه‌گیری شده در آزمایشگاه حاصل گردید. ثابت‌های سینتیکی شکل‌های خطی مدل‌های شبه مرتبه اول و دوم به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ نمودارهای $\ln(q_e - q_t)$ در مقابل t و t/q_t در مقابل t ثابت‌های سینتیکی مدل‌های الوویچ و توانی به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ نمودارهای q_t در مقابل $\ln(t)$ و $\ln q_t$ در مقابل $\ln t$ به دست می‌آیند. همچنین ثابت‌های سینتیکی فرم‌های غیرخطی تمامی مدل‌ها با استفاده از نرم-افزار SPSS محاسبه می‌گردد.

غیرخطی مدل‌ها با استفاده از توابع مختلف خطا انجام شد که برای این منظور از کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به عنوان فتوکاتالیز-جاذب با کارایی بالا استفاده شد.

مواد و روش‌ها

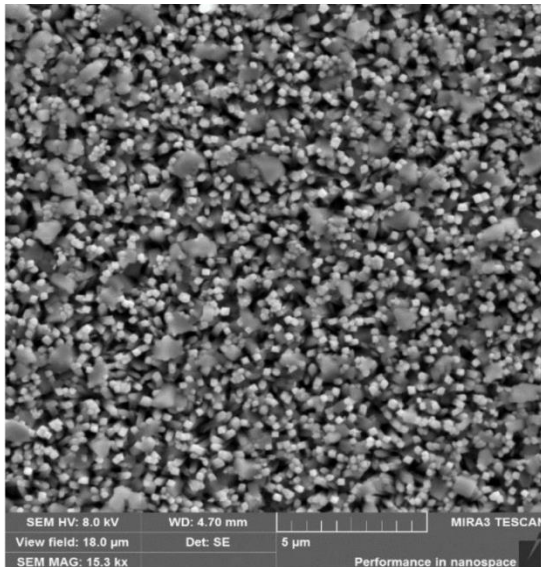
از آنجا که هدف این پژوهش مقایسه آماری مدل‌های خطی و غیرخطی سینتیک حذف در شبه‌سازی تغییرات زمانی جذب بود، از داده‌های آزمایشگاهی برای ارزیابی این مدل‌ها استفاده گردید. بدین منظور برای تعیین سینتیک جذب آرسنیک از محلول آبی توسط کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ آزمایش‌های جذب ناپیوسته در دمای اتاق (25 ± 5 درجه سلسیوس)، pH برابر با ۷، غلظت اولیه 40 میلی‌گرم بر لیتر از آلاینده و دوز جاذب 1 گرم بر لیتر انجام شد. میزان حذف آرسنیک از نمونه‌های تهیه شده در زمان‌های 5 ، 10 ، 15 ، 20 ، 25 ، 30 ، 40 ، 50 ، 60 ، 90 ، 120 ، 180 ، 240 ، 300 و 360 دقیقه با استفاده از دستگاه جذب اتمی قرائت گردید. سپس با استفاده از داده‌های زمان (دقیقه) و میزان جذب (میلی‌گرم بر گرم) متناظر با آن، فرم‌های خطی و غیرخطی معادلات سینتیک تعیین شده و مقایسه گردید. از سینتیک جذب برای تعیین مکانیسم کنترل فرآیندهای جذب سطحی استفاده می‌شود. مکانیسم فرآیند جذب به خواص فیزیکی و شیمیایی جاذب بستگی دارد. مدل‌های سینتیک جذب به دو گروه قابل تقسیم هستند: مدل‌های بر پایه واکنش و مدل‌های بر پایه نفوذ. مدل‌های بر پایه واکنش شامل مدل‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، الوویچ و توانی است و مدل‌های بر پایه نفوذ

جدول ۱. مدل‌های خطی و غیرخطی سینتیک جذب آرسنیک توسط $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$

پارامترها	غیرخطی	خطی	سینتیک
k_1 و q_e	$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t))$	$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - \frac{k_1 t}{2.303}$	شبه مرتبه اول
k_2 و q_e	$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + q_e k_2 t}$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	شبه مرتبه دوم
β و α	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta t + 1)$	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$	الوویچ
b و a	$q_t = a t^b$	$\ln q_t = \ln a + b \ln t$	توانی

جدول ۲. توابع خطای مورد استفاده برای مقایسه مدل‌ها

رابطه	نماد	تابع خطا
$R^2 = \frac{\sum (q_{obs} - \bar{q}_{pre})^2}{\sum (q_{obs} - \bar{q}_{pre})^2 + \sum (q_{obs} - q_{pre})^2}$	R^2	ضریب تبیین
$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (q_{obs} - q_{pre})^2}{N}}$	RMSE	میانگین مربعات خطا
$ARE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left \frac{q_{obs} - q_{pre}}{q_{obs}} \right $	ARE	میانگین خطای نسبی
$SAE = \sum_{i=1}^n q_{obs} - q_{pre} _i^2$	SAE	مجموع خطاهای مطلق
$SSE = \sum_{i=1}^n (q_{obs} - q_{pre})_i^2$	SSE	مجموع مربعات خطاها
$MPSD = 100 \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n \left(\frac{q_{obs} - q_{pre}}{q_{obs}} \right)^2}$	MPSD	درصد انحراف معیار مارکوارت
$HYBRID = \frac{100}{n-p} \sum_{i=1}^n \left \frac{q_{obs} - q_{pre}}{q_{obs}} \right $	HYBRID	تابع خطای کسری ترکیبی

شکل ۱. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$

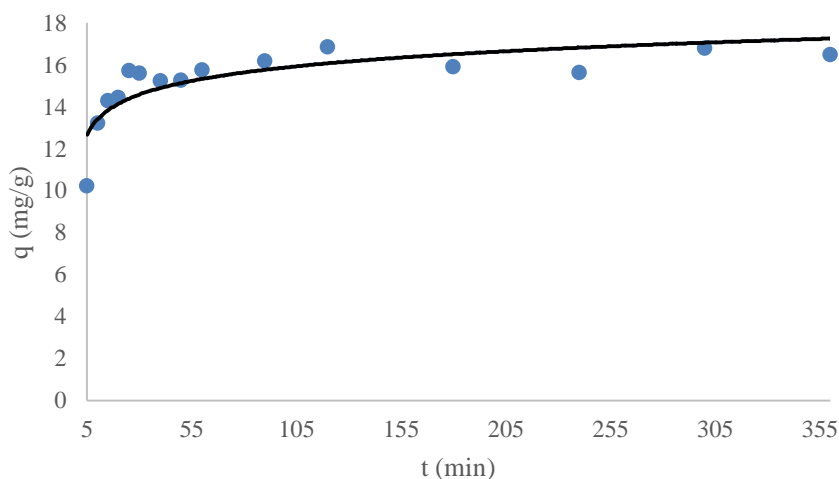
بررسی تغییرات زمانی ظرفیت جذب کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ نشان داد که در هر دقیقه ظرفیت جذب با زمان تغییر می‌کند و پس از گذشت زمان معینی ظرفیت جذب ثابت و یا تغییرات بسیار کمی را منجر می‌شود که اصطلاحاً در این زمان به تعادل رسیده است. مطابق شکل از زمان ۲۵ دقیقه به بعد ظرفیت جذب تغییرات بسیار کمی را داشته بنابراین می‌توان اظهار کرد که فرآیند حذف آرسنیک از محلول آبی در مدت زمان ۲۵ دقیقه به تعادل رسید (شکل ۲).

پس از برازش این مدل‌ها بر داده‌های سینتیکی و یافتن ضرایب هر مدل، مقدار جذب در زمان‌های مختلف محاسبه و با مقادیر اندازه‌گیری شده در آزمایشگاه مقایسه گردید. برای مقایسه عملکرد روش‌های سینتیک خطی و غیرخطی و به منظور یافتن بهترین مدل سینتیک برازش یافته با داده‌های زمانی جذب، توابع خطای ریاضی مانند ضریب تبیین، میانگین مربعات خطا، میانگین خطای نسبی، مجموع خطاهای مطلق، مجموع مربعات خطاها، درصد انحراف معیار مارکوارت و تابع خطای کسری ترکیبی به کار گرفته شدند که رابطه ریاضی این توابع خطا در جدول ۲ آورده شده است.

q_{pre} و q_{obs} به ترتیب ظرفیت جذب اندازه‌گیری شده و محاسبه شده در زمان t ، تعداد مقادیر مشاهداتی و P تعداد پارامترها است (Benmessaoud et al., 2020).

نتایج و بحث

نتیجه بررسی مورفولوژی سطح کامپوزیت $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل ۱ نشان داده شده است (Bakranov et al. 2018). کریستال‌های Fe_2O_3 با طول متوسط برابر با 50 ± 300 نانومتر، به طور متوسط با شش نانومیله TiO_2 ترکیب می‌شوند که می‌تواند جداسازی سریع یون‌ها را تسهیل کند.



شکل ۲. تغییر ظرفیت جذب کامپوزیت مورد استفاده با زمان (دما 25 ± 5 درجه سلسیوس، pH برابر با ۷، غلظت اولیه 40 میلی گرم بر لیتر، دوز جاذب 1 گرم بر لیتر)

نتایج برازش معادله‌های سینتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، الویچ و توانی بر داده‌های ظرفیت جذب کامپوزیت $TiO_2-Fe_2O_3$ در حذف آرسنیک از محلول آبی و عملکرد مدل‌های سینتیکی جذب در پیش‌بینی میزان جذب در جدول ۳ نشان داده شده است.

جدول ۳. پارامترهای سینتیک خطی و غیرخطی و توابع خطا به دست آمده برای جذب آرسنیک توسط $TiO_2-Fe_2O_3$ (دما 25 ± 5 درجه سلسیوس، pH برابر با ۷، غلظت اولیه 40 میلی گرم بر لیتر، دوز جاذب 1 گرم بر لیتر، در بازه زمانی ۵ تا ۳۶۰ دقیقه)

سینتیک خطی				
توانی	الویچ	شبه مرتبه دوم	شبه مرتبه اول	
$a = 11.11$	$\alpha = 28908$	$q_e = 16.56$	$q_e = 11.84$	ضرایب
$b = 0.077$	$\beta = 0.93$	$k = 0.02$	$k = 0.29$	R^2
0.6378	0.4661	0.9992	0.9971	RMSE
0.9808	1.3561	0.4455	3.2749	SSE
14.4302	27.5863	2.9765	107.2476	SAE
14.4302	27.5863	2.9765	107.2476	ARE
0.5857	1.1768	0.1029	4.5990	HYBRID
6.5010	8.6978	2.9047	26.1386	MPSD
8.2213	11.6529	3.4466	23.9767	
سینتیک غیرخطی				
توانی	الویچ	شبه مرتبه دوم	شبه مرتبه اول	
$a = 8.852$	$\alpha = 100755350.6$	$q_e = 15.211$	$q_e = 15.21$	ضرایب
$b = 0.13$	$\beta = 1.5$	$k = 3.5$	$k = 0.95$	R^2
0.99	0.9953	0.989	0.9891	RMSE
1.5277	1.0454	1.6057	2.6693	SSE
35.0103	16.3946	36.6787	28.5025	SAE
35.0103	16.3946	36.6787	28.5025	ARE
0.9803	0.8599	1.9421	6.2539	HYBRID
10.2464	5.7920	9.6246	36.6167	MPSD
10.6354	9.9614	14.9697	35.3665	

خطی معادله شبه مرتبه دوم، فرم غیرخطی الویج و فرم خطی مدل توانی عملکرد بهتری دارند و در رتبه دوم قرار می‌گیرند. ضعیف‌ترین شبیه‌سازی به ترتیب مربوط به فرم‌های غیرخطی و خطی مدل شبه مرتبه اول است. در نتیجه، با استفاده از روش برازش خطی، مدل شبه مرتبه دوم به‌خوبی سینتیک جذب آرسنیک توسط $TiO_2-Fe_2O_3$ را بیان می‌کند. تبعیت داده‌های سینتیک از مدل شبه مرتبه دوم نشان می‌دهد جذب شیمیایی مکانیسم کنترل‌کننده فرآیند جذب است. نتایج این پژوهش با تحقیقات قبلی در زمینه حذف آلاینده آرسنیک از محلول آبی مشابهت دارد (Wen et al., 2006; Lei et al., 2008; Nazari et al., 2019). همچنین در مطالعه‌ای دیگر که به بررسی حذف آرسنیک با استفاده از نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم در محیط آبی پرداختند نتایج نشان داد که TiO_2 جاذب مؤثری برای حذف آرسنیک از محلول‌های آبی در شرایط مشابه آب زیرزمینی است (Khalili Arjaghi et al., 2021). محدودیت روش خطی این است که انتقال داده‌ها از فرم غیرخطی به فرم خطی منجر به تغییر ساختار خطا و معرفی خطا به‌عنوان متغیر مستقل می‌شود، به‌طوری که اغلب مقادیر پارامترهای به دست آمده از مدل‌های خطی شده با پارامترهای مدل غیرخطی متفاوت است. در حقیقت استفاده از روش برازش داده‌ها با مدل‌های خطی شده در اکسل منجر به ایجاد یک همبستگی کاذب می‌شود. اگر چه اخیراً برخی از مطالعات نشان دادند برازش خطی ممکن است همیشه نتایج قابل اعتمادی ارائه ندهد (Bartanova et al., 2017; Rao Karri et al., 2017). در برخی از مطالعات موردی مدل‌های خطی شده به اندازه مدل غیرخطی قابل استناد گزارش شد که این نکته در صورت در دسترس نبودن نرم‌افزارهای مورد نیاز برای محاسبات غیرخطی

رگرسیون خطی یکی از بادوام‌ترین ابزارها برای تعیین بهترین رابطه برای تعیین کمیت توزیع مواد جاذب، تجزیه و تحلیل ریاضی سیستم‌های جذب و تأیید سازگاری و مفروضات نظری یک مدل خاص است (Foo & Hameed, 2010). از طرف دیگر، از آنجایی که فرم اصلی این مدل‌ها غیرخطی است، برازش غیرخطی آن‌ها با داده‌های به دست آمده از آزمایش، نیازمند یک رویکرد آزمون و خطا با استفاده از نرم‌افزارهای مخصوص این کار است؛ اما در اغلب مطالعات جذب از روش ساده‌تر یعنی برازش داده‌ها با معادله‌های خطی شده استفاده می‌شود که برخلاف راه اول نیازی به سعی و خطا نداشته و به‌طور مستقیم قابل محاسبه است. از این‌رو، دقت برازش یک مدل جذب معمولاً بر اساس بزرگی ضریب تبیین خطی ارزیابی می‌شود. با تجزیه و تحلیل نتایج ارائه شده در جدول ۳ و مقایسه سینتیک جذب اندازه‌گیری شده و پیش‌بینی شده مشاهده می‌شود که در بیشتر موارد ضرایب تبیین مدل‌ها نزدیک به هم می‌باشند. از آنجا که انتخاب بهترین مدل بر اساس حداکثر R^2 و حداقل میزان خطاهای مختلف صورت می‌گیرد، لذا جهت اطمینان بیشتر و انتخاب بهترین مدل از روش میانگین رتبه فریدمن برای مقایسه عملکرد این مدل‌ها استفاده شد که نتایج آن در جدول ۴ ارائه گردیده است.

با رتبه‌بندی مدل‌ها بر اساس مقادیر ضریب تبیین و توابع خطا (HYBRID, ARE, SAE, SSE, RMSE) و (MPSD)، مشاهده می‌شود که فرم خطی معادله شبه مرتبه دوم با بیشترین ضریب تبیین و حداقل مقادیر توابع خطا و کسب رتبه اول انطباق بهتری با داده‌های آزمایشگاهی دارد. در حالی که فرم غیرخطی این مدل به دلیل داشتن مقادیر بالای خطا در رتبه پنجم قرار می‌گیرد. پس از فرم

جدول ۴. رتبه‌بندی مدل‌های سینتیک بر اساس میانگین رتبه فریدمن

مدل	شبه مرتبه الویج- غیر- توانی- خطی الویج- خطی توانی- غیر- شبه مرتبه	شبه مرتبه الویج- غیر- توانی- خطی الویج- خطی توانی- غیر- شبه مرتبه	شبه مرتبه الویج- غیر- توانی- خطی الویج- خطی توانی- غیر- شبه مرتبه	شبه مرتبه الویج- غیر- توانی- خطی الویج- خطی توانی- غیر- شبه مرتبه	شبه مرتبه الویج- غیر- توانی- خطی الویج- خطی توانی- غیر- شبه مرتبه	شبه مرتبه الویج- غیر- توانی- خطی الویج- خطی توانی- غیر- شبه مرتبه	شبه مرتبه الویج- غیر- توانی- خطی الویج- خطی توانی- غیر- شبه مرتبه	شبه مرتبه الویج- غیر- توانی- خطی الویج- خطی توانی- غیر- شبه مرتبه
میانگین رتبه فریدمن	۱	۲/۸۶	۲/۸۶	۴/۸۶	۵	۶/۱۴	۶/۵۷	۶/۷۱
رتبه مدل	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸

آرسنیک از محیط‌های آبی پرداخته شد. جهت تعیین سینتیک، آزمایش‌های جذب در دمای اتاق، pH برابر با ۷، غلظت اولیه ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر از آلاینده، دوز جاذب ۱ گرم و بازه زمانی ۵ تا ۳۶۰ دقیقه انجام گرفت و به‌منظور بررسی رفتار سینتیکی فرآیند از فرم‌های خطی و غیرخطی سینتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، الوویچ و توانی استفاده گردید که ضرایب فرم‌های خطی از شیب و عرض از مبدأ نمودارهای مربوطه در Excel و ضرایب فرم‌های غیرخطی تمامی مدل‌ها با استفاده از نرم‌افزار SPSS محاسبه گردید. نتایج آزمایشگاهی نشان داد که فرآیند حذف آرسنیک توسط این کامپوزیت در مدت زمان ۲۵ دقیقه به تعادل رسید. بر اساس نتایج مدل‌سازی به دو روش خطی و غیرخطی، به ترتیب مدل‌های سینتیک شبه مرتبه دوم با ضریب تبیین ($R^2=0.9992$) و الوویچ با ضریب تبیین ($R^2=0.9953$) و کمترین میزان توابع خطا توصیف‌کننده سینتیک جذب بودند. به‌طور کلی این تحقیق نشان داد که در یافتن معادلات مناسب توصیف‌کننده فرآیند جذب می‌بایست ضمن برازش هم‌زمان فرم‌های خطی و غیرخطی مدل‌های مختلف، مقایسه آن‌ها بر اساس ضریب تبیین و توابع مختلف خطا از طریق روش‌های رتبه‌بندی مانند میانگین رتبه فریدمن صورت گیرد. بر اساس مقایسه مدل‌های مختلف سینتیک در این پژوهش، $TiO_2-Fe_2O_3$ دارای پتانسیل بالایی در حذف آرسنیک از محلول آبی است و با توجه به این‌که استفاده از این کامپوزیت به جهت تهیه آسان، واکنش سریع و ... برای کاهش و حذف آرسنیک مؤثر واقع شده، می‌توان با استفاده از این کامپوزیت به میزان توصیه‌شده سازمان خوار و بار جهانی برای آرسنیک دست یافت.

References:

- Amiri, M. J., Bahrami, M., & Dehkodaie, F. (2019). Optimization of Hg (II) adsorption on bio-apatite based materials using CCD-RSM design: characterization and mechanism studies. *Journal of Water and Health*, 17(4), 556-567.
- Bahrami, M., Amiri, M. J., & Dehkodaie, F. (2021). Effect of different thermal activation on hydroxapatite to eliminate mercury from aqueous solutions in continuous adsorption system. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 101(14), 2150-2170.
- Bahrami, M., Amiri, M. J., & Koochaki, S. (2017). Removal of caffeine from aqueous solution using multi-wall carbon nanotubes: kinetic, isotherm, and thermodynamic studies. *Pollution*, 3(4), 539-552.
- Bahrami, M., Boroomandnasab, S., Kashkuli, H. A., Farrokhan Firoozi, A., & Babaei, A. A. (2012). Removal of Cd (II) from aqueous solution using modified Fe_3O_4 nanoparticles. *Rep. Opin*, 4(5), 31-40.

اهمیت پیدا می‌کند (Torki Harchegani et al., 2019). در مطالعه‌ای که با هدف مقایسه مدل‌های خطی و غیرخطی سینتیک و همدمای جذب فلز روی از محلول آبی به‌وسیله زغال زیستی انجام گردید، داده‌های سینتیک با فرم‌های خطی و غیرخطی مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برازش یافتند. بهترین مدل سینتیکی برازش داده شده با استفاده از ضریب تبیین (R^2) و آزمون کای اسکوئر غیرخطی (X^2) انتخاب شد که نتایج آن مؤید یافته‌های مطالعه حاضر است، زیرا بررسی سینتیک واکنش در آن مطالعه حاکی از آن بود که هر دو شکل اصلی و خطی شده منجر به یک نتیجه و تبعیت داده‌های سینتیک از مدل شبه مرتبه دوم شد (Torki Harchegani et al., 2019).

به‌طور کلی نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که فرم غیرخطی معادلات سینتیک مقادیر R^2 بالاتری نسبت به فرم خطی کسب کردند اما به دلیل مقادیر خطاهای بالا در رتبه‌بندی کلی با روش فریدمن بعد از فرم‌های خطی نیز قرار گرفتند. هم‌چنین نتایج برازش داده‌های جذب آرسنیک توسط $TiO_2-Fe_2O_3$ با فرم‌های خطی و غیرخطی مدل‌های سینتیکی جذب نشان داد که تصمیم‌گیری بر اساس فرم‌های خطی می‌تواند منجر به نتیجه‌ای کاملاً متفاوت از شکل غیرخطی مدل‌ها شود، به‌طوری که در این تحقیق بر اساس فرم‌های خطی مدل شبه مرتبه دوم و بر اساس فرم‌های غیرخطی، مدل الوویچ مدل‌های مناسب برای توصیف سینتیک واکنش بودند.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش به مقایسه آماری مدل‌های خطی و غیرخطی سینتیک جذب کامپوزیت $TiO_2-Fe_2O_3$ به‌عنوان ماده‌ای سازگار با محیط‌زیست به‌منظور حذف آلاینده

- Bakranov, N., Zhabaikhanov, A., Kudaibergenov, S., & Ibraev, N. (2018). Decoration of wide bandgap semiconducting materials forenhancing photoelectrochemical efficiency of PEC systems. *J. Phys.: Conf. Ser.* 987 012028.
- Bartonova, L., Ruppenthalova, L., & Ritz, M. (2017). Adsorption of Naphthol Green B on unburned carbon: 2- and 3-parameter linear and non-linear equilibrium modelling. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 25: 37-44.
- Behnam, H., & Farrokhian Firouzi, A. (2022). Application of linear and non-linear kinetic and isotherm models for evaluation of lead removal efficiency from aqueous solutions using biochars. *Iranian Journal of Soil and Water Research*. 10.22059/iiswr.2022.333585.669124
- Benmessaoud, A., Nibou, D., Mekatel, E. H., & Amokrane, S. (2020). A comparative study of the linear and non-linear methods for determination of the optimum equilibrium isotherm for adsorption of Pb^{2+} ions onto Algerian treated clay. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, 39(4), 153-171.
- Choong Thomas, S.Y., Chuah, T.G., Robiah, Y., Gregory Koay, F.L., & Azni, I. (2007). Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. *Desalination*, 217: 139-166.
- Cornejo, L., Lienqueo, H., Arenas, M., Acarapi, J., Contreras, D., Yanez, J., & Mansilla, H.D. (2008). In field arsenic removal from natural water by zero-valent iron assisted by solar radiation. *Environmental Pollution*, 156. 827-831.
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical engineering journal*, 156(1), 2-10.
- Gupta, S.M., & Tripathi, M. (2011). A review of TiO_2 nanoparticles. *Chinese Sci Bull*: 56(16). 1639.
- Ho, Y. S. (2006). Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: a comparison of linear and non-linear methods. *Water research*, 40(1), 119-125.
- Khalili Arjaghi, Sh., Ebrahimzadeh Rajaei, G., Sajjadi, N., Kashfi al-Asl, M., & Fataei, A. (2021). Removal of metallic mercury and arsenic contaminants from water using synthesized iron oxide nanoparticles from *Sinensis Ramalina* lichen extract. *Journal of Health*. 11 (3): 408-397.
- Lei, L., Li, X., & Zhang, X. (2008). Ammonium removal from aqueous solutions using microwave-treated natural Chinese zeolite. *Separation and purification Technology*. 58(3). 359-366.
- Mallakpour, S., & Tabesh, F. (2019). Tragacanth gum based hydrogel nanocomposites for the adsorption of methylene blue: Comparison of linear and non-linear forms of different adsorption isotherm and kinetics models. *International journal of biological macromolecules*. 133, 754-766.
- Nazari, A., Nakhaei, M., and Yari, A. (2019). Removal of Arsenic Contaminant Using Titanium Dioxide (Anatase) Nanoparticles in Aqueous Environment *Journal of Qom University of Medical Sciences*. 13 (8): 62-72. [in Persian]
- Praveen, K., Abinandan, S., Natarajan, R., & Kavitha, M. S. (2018). Biochemical responses from biomass of isolated *Chlorella sp.* under different cultivation modes: non-linear modelling of growth kinetics. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 35, 489-496.
- Rahmani, A. R., Ghaffari, H. R., and Samadi, M. T. (2010). Removal of arsenic (III) from contaminated water by synthetic nano size zerovalent iron. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 62, 1116-1119.
- Rao Karri, R., J. N. Sahu and N. S. Jayakumar. 2017. Optimal isotherm parameters for phenol adsorption from aqueous solutions onto coconut shell based activated carbon: Error analysis of linear and non-linear methods. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 80. 472-487.
- Singh, R., Singh, S., Parihar, P., Singh, V. P., & Prasad, S. M. (2015). Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: a review. *Ecotoxicology and environmental safety*. 112, 247-270.
- Sohrabi, M.R., Amiri, S., Masoumi, H.R.F., & Moghri, M. (2014). Optimization of Direct Yellow 12 dye removal by nanoscale zero-valent iron using response surface methodology. *J Ind Eng Chem*. 20(4): 2535-2542. [in Persian]
- Shahbazi, A., Zahedinia, S., & Hashemi, S.H. (2017). Evaluation of the efficiency of poplar soil in removing methylene blue from aqueous solutions; Isotherm, kinetics and thermodynamics studies. *Modares Civil Engineering*. 16(2). 161-172. [in Persian]
- Torki Harchegani, R., Mirghaffari, N., & Soleimani Aminabadi, M. (2019). Comparison of Linear and Nonlinear Kinetic Models and Adsorption Isotherms of Zinc from an Aqueous Solution by Biochar. *JWSS-Isfahan University of Technology*, 23(2), 189-200. [in Persian]
- World Health Organization. (2001). Arsenic in drinking water. Fact sheet No. 210. Retrieved: January. 12:2007.
- Weng, X., Huang, L., Chen, Z., Megharaj, M., & Naidu, R. (2013). Synthesis of iron-based nanoparticles by green tea extract and their degradation of malachite. *Ind Crops Prod*. 51:342-347.
- Wang, T., Jin, X., Chen, Z., Megharaj, M., & Naidu, R. (2014). Green synthesis of Fe nanoparticles using eucalyptus leaf extracts for treatment of eutrophic wastewater. *Sci Total Environ*. 466:210-213.
- Wen, D.H., Ho, Y.S., & Tang, X.Y. (2006). Comparative sorption kinetic studies of ammonium onto zeolite. *J Hazard Mater*. 133:252-256.
- Zheng, H., Han, L.J., Ma, H.W., Zheng, Y., Zhang, H.M., Liu, D.H., & Liang, S.P. (2008). Adsorption characteristics of ammonium ion by zeolite 13X. *J Hazard Mater*. 158:577-584.



Print ISSN: 2251-7480
Online ISSN: 2251-7400

Journal of
Water and Soil
Resources Conservation
(WSRCJ)

Web site:

<https://wsrcj.srbiau.ac.ir>

Email:

iawwsrcj@srbiau.ac.ir
iawwsrcj@gmail.com

Vol. 11
No. 4
Summer 2022

Received:
2022-03-10

Accepted:
2022-05-20

Pages: 15-24

Comparison of Linear and Nonlinear Kinetics Models of Arsenic Removal from Aqueous Solution Using $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Composite

Sara Rajabi¹, Mehdi Bahrami^{2*} and Mohammad Reza Mahmoudi³

1) Postgraduate Student, Department of Water Engineering, Faculty of Agriculture, Fasa University.

2) Associate Professor, Department of Water Engineering, Faculty of Agriculture, Fasa University.

3) Assistant Professor, Department of Statistics, Faculty of Science, Fasa University.

*Corresponding author email: bahrami@fasau.ac.ir

Abstract:

Background and Aim: Heavy metals are considered as one of the important factors threatening water quality in many areas, so they have attracted the attention of many researchers. In this research, the temporal variations of arsenic removal from aqueous solution were investigated using a photocatalytic-adsorbent composite $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ for 360 minutes. Then the capability of linear and nonlinear models of Pseudo-first-order, Pseudo-second-order, Elovich, and power was evaluated in describing the kinetic process.

Method: To determine the kinetics of arsenic adsorption from aqueous solution by $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ composite, batch adsorption experiments were performed at pH 7, initial concentration of 40 mg/L, and adsorbent dose of 1 g/L. After linear and nonlinear fitting of the kinetic models on the adsorption data and finding the constants of each model, the adsorption amount was calculated at different times and compared with the values measured in the laboratory.

Results: The results showed that the amount of adsorption increased with increasing time, and the concentration of arsenic reached equilibrium in 25 minutes. Considering the values of error functions in linear fitting, it was observed that the Pseudo-second-order equation with the lowest errors and the highest coefficient of determination (99.92%) was better agreed to the laboratory data. After this model, the Pseudo-first-order equation performed better, and the weakest simulation was for the Elovich model. In nonlinear analysis, the coefficients of determination of all models were high and very close to each other, so according to the values of error functions, the Elovich model had the lowest error value, which indicates the best fit on the kinetic data. Afterward, power, Pseudo-second order, and Pseudo-first order models had the best fit on the kinetic adsorption data, respectively.

Conclusion: Comparison of models up to 360 minutes using the coefficient of determination and error functions (R-squared, root-mean-square error, sum of squares error, sum of absolute errors, absolute relative error, HYBRID, Marquardt's percentage standard deviation), showed that the use of linear shape can lead to a completely different result and interpretation than the nonlinear shape of the model. So that based on linear methods, Pseudo -second-order model and based on nonlinear methods, the Elovich model had the best fit on kinetic data. Nonlinear fits of kinetic models were also superior to linear forms. In general, the results showed that $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ composite has a high potential for arsenic removal from an aqueous solution.

Keywords: Arsenic, Error functions, Kinetics, Pseudo-first order, Pseudo-second order, Elovich

