



کارایی ایزوترم‌های جذب سطحی در مطالعه جذب رقابتی و غیر رقابتی مس توسط گل سرشور

پویا استوار^۱، رضا قاسمی فسایی^۲، زهرا زیبایی^۳

۱ و ۳- دانشجویان دکتری، ۲- دانشیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شیراز

چکیده

کاربرد جاذب‌های مختلف جهت جذب سطحی فلزات از روش‌های موثر جهت حذف فلزات سنگین از اکوسیستم‌های آبی می‌باشد. گل سرشور حاوی کانی‌های انبساط‌پذیر با بار منفی بالا است که می‌تواند در حذف فلزات، مورد استفاده قرار گیرد. به منظور بررسی وضعیت جذب غیر رقابتی و رقابتی مس (در حضور روی) توسط گل سرشور، آزمایشی با غلظت‌های مختلف عناصر روی و مس انجام شد. نتایج حاصله نشان داد که همدمای جذبی لانگمویر و پس از آن فروندلیچ و ردلیچ - پیترسون بهترین مدل‌ها در توصیف روند جذب غیررقابتی و رقابتی مس، بر سطح کانی گل سرشور بودند. رقابت روی سبب افزایش معیارهای ظرفیت و شدت جذب عنصر مس گردید. با توجه به قیمت پایین گل سرشور، معادن فراوان در ایران و ظرفیت بالای آن در جذب فلزات سنگین از جمله مس، لازم است استفاده از این ماده به میزان بیشتری مورد توجه قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: مس، روی، گل سرشور، جذب رقابتی، ایزوترم‌های جذب سطحی

مقدمه

عناصر کم‌مصرف در خاک به شکل‌های (۱) موجود در کانی‌های اولیه و ثانویه (۲) جذب سطحی روی کانی‌ها و موادآلی (۳) داخل ساختمان ریزجانداران و موادآلی (۴) محلول در محلول خاک، وجود دارند (Havlin et al., 2006). مس (Cu) از جمله این عناصر کم‌مصرف است. مقدار مس در لیتوسفر حدود ۷۰ ppm و متوسط آن در خاکها ۹ ppm است (Lindsay, 2001). یکی از عوامل کنترل‌کننده قابلیت استفاده مس در خاک، جذب سطحی آن بر روی کانی‌ها است. روی و مس از جمله کاتیون‌های فلزی هستند که جذب آنها توسط گیاه، بدلیل احتمالاً رقابت آنها برای ناقل‌های یکسان در نوار کاسپاری یا پلاسمالما، کاهش می‌یابد. علاوه بر کمبود مس، سمیت آن نیز در خاک‌ها مشاهده می‌شود. از علائم سمیت آن می‌توان به کاهش رشد اندام هوایی، ایجاد سیستم ریشه‌ای ضعیف و بی‌رنگ و زردی برگ‌ها اشاره کرد. این مقدار مس اضافی توسط کاربرد مواد حاوی مس زیاد مثل لجن‌فاضلاب، کمپوست، زباله شهری، کودهای مرگی و خوک و ضایعات معادن و یا درحالت مصرف مکرر آفت‌کش‌های حاوی آن اتفاق می‌افتد (Havlin et al., 2006).

یکی از روش‌های حذف فلزات سنگین از آبها و پساب‌ها و مناطق آلوده، استفاده از پدیده جذب سطحی بر روی جاذب است. جذب سطحی در خاک فرآیندی است که طی آن مولکول‌ها یا یون‌های یک ماده به سطح ذرات خاک متصل می‌شوند. به علت اینکه واکنش جذب سطحی سریعتر از فرایند رسوب صورت می‌گیرد، جذب سطحی در حدفاصل مرز جامد و محلول، فرایند غالبی است که غلظت عناصر کم مصرف در محلول خاک از جمله مس و روی کنترل می‌کند. همدمای جذب سطحی عبارتند از نمودارها یا توابع ریاضی بین مقدار عنصر جذب شده به وسیله ذرات خاک و مقدار آن عنصر در محلول خاک در حال تعادل در دمای ثابت (Harter, 1991). Knezek و Ellis (۱۹۷۲) نشان دادند که رس‌ها قادر به جذب مس و روی به مقدار بیش از ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) می‌باشند. آنان دلیل این ظرفیت نگهداری زیاد در پ هاش‌های قلیایی و نزدیک به خنثی را به رسوب یا جذب سطحی به شکل $M(OH)^+$ نسبت دادند. Kabata-Pendias و Pendias (۱۹۸۴) نشان دادند که توانایی کانی‌های خاک جهت انتقال مس از محلول خاک به میزان بار سطحی کانی بستگی دارد. آنان همچنین بیان داشتند که ظرفیت تبادل کاتیونی با جذب مس و روی همیشه رابطه مستقیم ندارد. Farrah و همکاران (۱۹۸۰) ترتیب نگهداری روی و مس به وسیله رس‌ها را به صورت



مونت موریلونیت < ایلیت > کائولینیت و Kabata-Pendias (۱۹۸۰) ترتیب را به صورت مونت موریلونیت < کائولینیت > ایلیت گزارش کردند.

ماده جاذب باید ارزان قیمت، در دسترس و از نظر زیستی غیر مضر بوده و توانایی مناسبی برای جذب فلزات سنگین داشته باشد. در تحقیق حاضر از گل سرشور که به صورت گسترده و به شکل سنتی به عنوان یک نوع شامپو در ایران استفاده می شده است؛ استفاده شد. به دلیل خاصیت تورم پذیری و استفاده های تجاری و داروسازی از آن، این فرض شده است که گل سرشور جز کانی های رس انبساط پذیر گروه اسمکتیت ها است. Mahjoory (۱۹۹۶) به وسیله آنالیز شیمیایی، اینفرارد IR و پراش اشعه ایکس XRD نشان داد که ترکیب اصلی گل سرشوری که از جنوب ایران واقع در ۱۵۰ کیلومتری غرب شیراز برداشت شده بود (۸۳ درصد آن)، یک اسمکتیت دی اکتاهدرال با بار بالا و مقدار کمی میکا، ورمیکولیت و کوارتز است. از این رو به دلیل اینکه بخش اعظم گل سرشور را اسمکتیت تشکیل داده است، شاید بتواند مقدار قابل توجهی از فلزات سنگین مثل مس را جذب کند. هدف تحقیق حاضر بررسی امکان استفاده از گل سرشور در حذف فلز سنگین مس ضمن مطالعه همدماهای جذب سطحی غیررقابتی و رقابتی (در حضور روی) این عنصر بود.

مواد و روش ها

در این آزمایش ابتدا دو گرم از گل سرشور (سه تکرار) توزین و در لوله سانتیفریوژ ریخته شد و سپس ۳۰ میلی لیتر از محلول حاوی مس از منبع نیترات مس سه آبه و محلول حاوی همزمان دو عنصر روی و مس (روی از منبع نیترات روی شش آبه) با غلظت های ۰/۲، ۰/۳، ۰/۵، ۱، ۱/۷، ۲/۸ و ۴ میلی مولار افزوده شد. جهت ثابت نگه داشتن تقریبی قدرت یونی، محلول های ذکر شده در کلسیم کلرید ۰/۰۱ مولار تهیه شدند. جهت رسیدن به تعادل، نمونه ها به مدت یک ساعت در دستگاه تکان دهنده با دور متوسط تکان داده شدند. پس از ۲۲ ساعت ساکن ماندن، مجدداً به مدت یک ساعت تکان داده شدند و سپس نمونه ها به مدت ۱۵ دقیقه با دور ۲۵۰۰ در دقیقه سانتیفریوژ گردیدند. محلول زلال رویی از کاغذ صافی عبور داده شده و غلظت مس در محلول صاف شده به وسیله دستگاه اتمی مدل Shimadzu AA-670G تعیین شد. تفاوت بین غلظت مس در محلول اولیه و نهایی به عنوان مس جذب سطحی شده در نظر گرفته شد. داده های حاصل با استفاده از شکل خطی همدماهای جذب سطحی لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، ادی هافستی و ردلیچ - پیترسون برازش شد و ضرایب مربوطه محاسبه گردیدند (Harter, 1991). شکل خطی این معادله ها در جدول (۱) آمده است.

جدول ۱- همدماهای جذب سطحی مطالعه شده

همدمای جذب سطحی	معادله
فروندلیچ	$\text{Log } X = \text{Log } K_f + (1/n) \text{Log } C$
لانگ مویر	$C/X = 1/(K_L b) + C/b$
تمکین	$X = K_1 + K_2 \text{Ln} C$
ادی - هافستی	$X = b_E - X/K_E C$
ردلیچ - پیترسون	$\text{Ln } C/X = \text{Ln } 1/k_{RP} + n. a_{RP}/k_{RP} \text{Ln } C$

X: مقدار مس و روی جذب شده به ازای واحد وزن ماده جذب کننده (mg kg^{-1}). C: غلظت مس و روی در محلول تعادل (mg L^{-1}). n: ثابت های تجربی معادله فروندلیچ که به ترتیب با شدت و ظرفیت جذب همبستگی دارند. K_L : ثابت معادله لانگمویر وابسته به انرژی جذب (L mg^{-1}). b: حداکثر مقدار جذب مس و روی (mg kg^{-1}). K_1 و K_2 : ضرایب جذب معادله تمکین (Maftoun, 2002). b_E : حداکثر میزان جذب - K_E : ثابت معادله ادی هافستی. n: k_{RP} و a_{RP} ثابت های ردلیچ - پیترسون

به منظور ارزیابی معادله های همدمای جذب سطحی مقادیر ضریب تبیین (R_2) و خطای استاندارد (SE) محاسبه و معادله همدمای جذب سطحی که دارای بیشترین مقدار ضریب تبیین و کمترین خطای استاندارد بود به عنوان معادله های برتر جهت



توصیف جذب سطحی مس انتخاب شدند. در نهایت ضرایب مربوط به هر معادله محاسبه و اثر تیمارهای اعمال شده بر ثابت‌های معادله‌های مورد مطالعه بررسی شد.

نتایج و بحث

بتدریج با افزایش غلظت اولیه مس در محلول، میزان غلظت جذب سطحی شده این عنصر چه بصورت تنها و چه بصورت رقابتی نیز افزایش یافت. Margaret و همکاران (۲۰۱۲) نیز نشان دادند که جذب روی و مس بتدریج با افزایش سطوح مس و روی در خاک‌های گرمسیری مالزی، افزایش یافت.

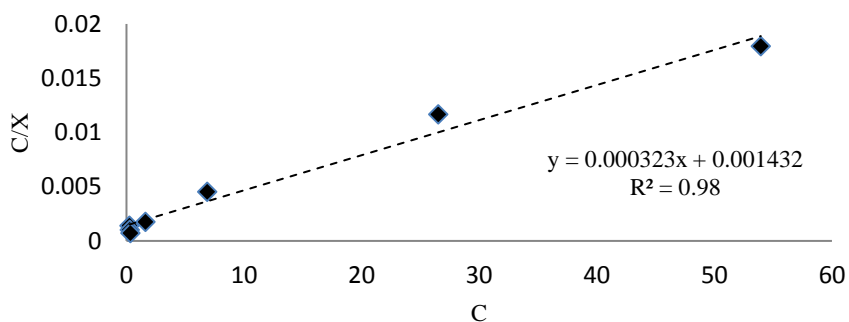
برای مطالعه و تعیین همدمای مناسب جذب سطحی مس، ضرایب‌های تبیین (R^2) و خطای استاندارد (SE) پنج همدمای جذب سطحی شامل فروندلیچ، لانگمویر، تمکین، ادی هافستی و ردلیچ - پیترسون محاسبه شدند. مقادیر ضریب تبیین و خطای استاندارد در جدول (۲) آمده است. از بین همدماهای جذبی مورد مطالعه، به ترتیب همدماهای جذبی لانگمویر، فروندلیچ و ردلیچ - پیترسون بهترین توصیف را از روند جذب مس بر سطح کانی گل سرشور نشان دادند؛ که مناسب بودن این همدماهای بالا بودن مقدار ضریب تبیین و کم بودن خطای استاندارد معلوم می‌گردد. Cavallaro و McBride (۱۹۷۸) گزارش کردند که دیتای جذب فلزات مس و کادمیم در دو خاک اسیدی و آهکی به‌خوبی با ایزوترم لانگمویر مطابقت داشت. تحقیقی توسط Arias و همکاران (۲۰۰۲) انجام شد که نشان داد معادله ایزوترم فروندلیچ بهترین معادله جذب برای مس و کادمیم بر روی کائولینیت بود. Shamohammadi-Khalagh و همکاران (۲۰۱۱) ایزوترم ردلیچ پیترسون را بهترین ایزوترم جذب برای عناصر مس، روی و سرب در حضور کائولینیت دانستند.

جدول ۲- ضرایب‌های تبیین (R^2) و خطای استاندارد (SE) شش همدمای مختلف جذب سطحی عنصر مس

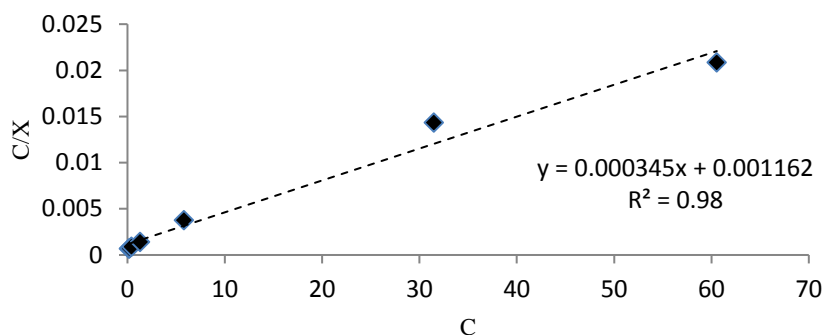
تیمار	فروندلیچ		لانگمویر		تمکین		ادی هافستی		ردلیچ - پیترسون	
	SE	R^2	SE	R^2	SE	R^2	SE	R^2	SE	R^2
Cu	۰/۱۳۳	۰/۹۳	۰/۰۰۱	۰/۹۸	۰/۰۰۱	۰/۹۷	۱۹۳	۰/۷۰	۶۴۴	۰/۹۵
Cu(Zn)*	۰/۱۰۷	۰/۹۵	۰/۰۰۱	۰/۹۸	۰/۰۰۱	۰/۹۸	۱۷۲	۰/۸۹	۳۶۹	۰/۹۷

* روی (Zn) به عنوان رقابت کننده است.

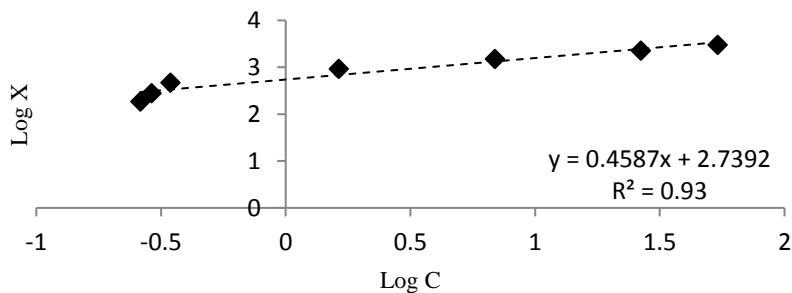
منصورپور و قاسمی فسایی (۱۳۹۴) طی تحقیق جداگانه‌ای کارایی ایزوترم‌های جذب سطحی در پیش‌بینی جذب رقابتی و غیر رقابتی مس توسط زئولیت را بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که ایزوترم لانگمویر بهترین برازش را با داده‌های این تحقیق داشته است. در تحقیق دیگری Ghasemi-Fasaei و همکاران (۲۰۱۳) نشان دادند که جذب هردو فلز مس و سرب با ایزوترم لانگمویر بهترین جواب را داده و همچنین دیتای جذب مس تا حد متوسطی با ایزوترم فروندلیچ، در هردو خاک اسیدی و قلیایی مطابقت نشان داد. پس برطبق پیشینه تحقیقات آورده شده در این قسمت، نتایج آزمایش مذکور با آنها مطابقت داشته و بهترین همدماهای جذب برای توصیف رفتار عنصر مس لانگمویر و فروندلیچ بودند که با نتایج Veli و Alyuz (۲۰۰۷) مطابقت داشت. از این رو نمودارهای خطی مربوط به معادلات لانگمویر و فروندلیچ برای جذب عنصر مس بر سطح گل سرشور رسم شدند (شکل‌های ۱ تا ۴).



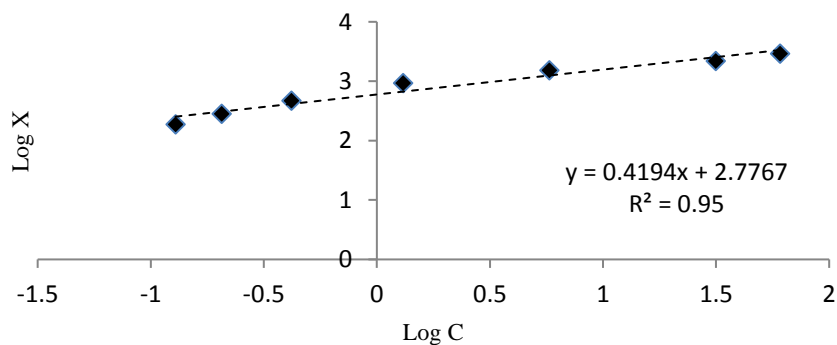
شکل ۱- معادله لانگمویر برای جذب غیررقابتی مس



شکل ۲- معادله لانگمویر برای جذب رقابتی مس در حضور روی توسط گل سرشور



شکل ۳- معادله فروندلیچ برای جذب غیر رقابتی مس توسط گل سرشور



شکل ۴- معادله فروندلیچ برای جذب رقابتی مس در حضور روی توسط گل سرشور



پس از کشیدن نمودارهای مربوطه و بدست آوردن معادله، ضرایب مربوط به همدمای جذب سطحی لانگمویر و فروندلیچ مس بر سطح گل سرشور بدست آمد که در جداول (۳) و (۴) آمده است.

جدول ۳: ضرایب معادله لانگمویر برای عنصر مس

تیمار	b (حداکثر مقدار جذب تک‌لایه)	KL (ثابت معادله یا معیار انرژی پیوند)
Cu	۳۰۹۵/۹۷	۰/۲۲۵۶
Cu(Zn)	۲۸۹۸/۵۵	۰/۲۹۶۹

جدول ۴: ضرایب معادله فروندلیچ برای عنصر مس

تیمار	n (معیار شدت جذب)	K _f (معیار ظرفیت جذب)
Cu	۲/۱۸	۵۴۸
Cu(Zn)	۲/۳۸۴	۵۹۸

همانطور که در جداول ۳ و ۴ مشاهده می‌شود؛ K_L (معیار انرژی پیوند)، K_f (معیار ظرفیت جذب) و n (معیار شدت جذب) مربوط به جذب سطحی عنصر مس توسط گل سرشور در حضور روی (Zn) افزایش یافت ولی b (حداکثر مقدار جذب تک‌لایه) عنصر مس در حضور روی کاهش یافت. با توجه به قیمت پایین گل سرشور، معادن فراوان در ایران و ظرفیت بالای آن در جذب فلزات سنگین، می‌توان از این ماده در جذب مس و رفع آلودگی آبهای سطحی به این عنصر، استفاده کرد.

منابع

- منصورپور، ی. و قاسمی فسایی ر. ۱۳۹۴. بررسی و مقایسه کارایی ایزوترم‌های جذب سطحی در پیش‌بینی جذب رقابتی و غیر رقابتی مس توسط زئولیت. اولین همایش ملی تخصصی علوم کشاورزی و محیط زیست ایران.
- Arias M., Barral M.T. and Mejuto J.C. 2002. Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids. *Chemosphere*, 48: 1081-1088.
- Cavallaro N. and McBride N.B. 1978. Copper and cadmium adsorption characteristics of selected acid and calcareous soils. *Soil Science Society American Journal*, 42: 550-556.
- Ellis B.G. and Knezek B.D. 1972. Adsorption reaction of micronutrients in soils. Pp. 59-78.
- Farrah H., Hatton D. and Pichering W.F. 1980. The affinity of metal ions for clay surfaces. *Chemical Geology*, 28: 55-68.
- Ghasemi-Fasaei R., Alavi F., Zibaei Z., Basiri N. and Kazemi R. 2013. Investigation of single and bi-solute retention isotherms of copper and lead in acidic and alkaline soils. *International Journal of Agriculture and Crop Science*. 5-6: 627-631.
- Harter R.D. 1991. *Micronutrient Adsorption-desorption in Soils*. Soil Science Society of America, Madison, WI 53711.USA. *Micronutrient in Agriculture*, 2nd ed.
- Havlin J.L., Beaton J.D., Tisdale S.A. and Nelson W.L. 2006. *Soil Fertility and Fertilizers: an Introduction to Nutrient Management*. Prentice Hall, Upper Saddle River, N J., 7th ed.
- Kabata-Pendias A. 1980. Heavy metals sorption by clay minerals and oxides of iron and manganese. *Mineralogia Polonica*, 11: 3-13.
- Kabata-Pendias A. and Pendias H. 1984. *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press.
- Maftoun M., Karimian N. and Moshiri F. 2002. Sorption characteristics of copper(II) in selected calcareous soils of Iran in relation to soil properties. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 33: (13-14) 2279-2289.
- Mahjoory R.A. 1996. Occurrence and mineralogy of a deposit of shampoo-clay in southern Iran. *Applied Clay Science*, 11:69-76.
- Margaret A., McLaughlin M.J., Kirby J.K. and Stacey S.P. 2012. Adsorption and desorption of copper and zinc in tropical peat soils of Sarawak, Malaysia. *Geoderma*, 175-176: 58-63.
- Shamohammadi-Khalagh S.H., Babazadeh H., Nazemi A.H. and Manshouri M. 2011. Isotherm and kinetic studies on adsorption of Pb, Zn and Cu by kaolinite. *Caspian Journal of Environmental Science*, 9: 243-255.
- Veli S. and Alyuz B. 2007. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. *Journal of Hazardous Materials*, 149: 226-233.



The efficiency of adsorption isotherms in the investigation of competitive and non-competitive of Cu retention onto Gel-E-Sarshour

P. Ostovar¹, R. Ghasemi-Fasaee², Z. Zibaei³

1 and 3- PhD students and 2- Associate Professor, Department of Soil Science, College of Agriculture, Shiraz University

Abstract

Application of different adsorbents for the adsorption of metals is among effective methods for the removal of heavy metals (HMs) from aquatic ecosystems. Gel-E-Sarshour (GES) with high reactive charge can be used for removal of Cu from contaminated water. In order to study the competitive and non-competitive retention characteristics of Cu onto GES, a trial with different concentrations of Cu and Zinc (Zn) was conducted. Cu adsorption data for competitive and non-competitive systems onto GES the best conformed to the Langmuir model, followed by the Freundlich and Redlich-Peterson models as evidence by the relatively high values of coefficients of determination (R^2) and low values of standard errors of estimate (SE). Our findings demonstrated that the competition of Zn, increased the Cu adsorption capacity and intensity criteria. Since, GES has a low price, being natural and abundant in Iran and due to its high adsorption capacity for the removal of HMs, application of this substance is promising for the removal of HMs including Cu from contaminated waters.

Keywords: Cu, Zn, Gel-E-Sarshour, Competitive adsorption, Adsorption isotherms.