



مطالعه ویژگی‌های جذب سطحی مس در حضور و عدم حضور هیومیک اسید توسط گل سرشور

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

به ترتیب دانشیار و دانشجویان دکتری گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شیراز

چکیده

مس از جمله عناصر کم‌مصرف است که علاوه بر نقش تغذیه‌ای آن برای گیاه، در غلظت‌های بالا ایجاد سمیت می‌کند. یکی از روش‌های حذف فلزات سنگین از آبها و پساب‌ها، استفاده از پدیده جذب سطحی بر روی جاذب‌های گوناگون است. بخش اعظم گل سرشور از کانی‌های انبساط‌پذیر با بار سطحی بالا است؛ از این رو می‌تواند در حذف مس از آب‌های سطحی و زیر زمینی، مورد استفاده قرار گیرد. به منظور بررسی وضعیت جذب سطحی مس توسط گل سرشور، آزمایشی با غلظت‌های مختلف این عنصر (۰/۲، ۰/۳، ۰/۵، ۱، ۱/۷، ۲/۸ و ۴ میلی مولار) در حضور و عدم حضور هیومیک اسید انجام شد. نتایج حاصله نشان داد که همدمای جذبی لانگمویر و پس از آن فروندلیچ و ردلیچ - پیترسون بهترین مدل‌ها در توصیف روند جذب بر سطح کانی گل سرشور بودند. شدت جذب مس در حضور هیومیک اسید افزایش یافت. بر طبق نتایج آزمایش، حضور هیومیک اسید سبب افزایش ظرفیت گل سرشور برای جذب مس گردید. براساس نتایج پژوهش حاضر، کاربرد هیومیک اسید، کارایی گل سرشور را در جذب فلز مس افزایش داد. **واژه‌های کلیدی:** مس، هیومیک اسید، گل سرشور، ایزوترم‌های جذب سطحی

مقدمه

عناصر کم‌مصرف از نظر تغذیه گیاهی ارزش یکسانی نسبت به عناصر پر مصرف دارند. آنها صرفاً در گیاهان و خاک‌ها در غلظت‌های کمتر یافت می‌شوند. عناصر کم‌مصرف در خاک به شکل‌های مختلف و در اتصال به اجزا مختلف خاک، وجود دارند. قابلیت استفاده مس برای گیاهان عمدتاً به وسیله حلالیت کانی‌های حاوی آنها، مس جذب سطحی شده در سطوح رس‌ها و مواد آلی خاک تعیین می‌شود. کانی‌های اولیه و ثانویه حاوی مس حل شده و فرم محلول را تامین کرده که این فرمها، بر سطح CEC جذب شده، جزئی از وزن زنده میکروبی می‌شوند و یا با ماده آلی خاک در محلول خاک تشکیل کمپلکس می‌دهند (Havlin et al., 2006). مطالعه دانه سنجی گل سرشور منطقه تفرش استان مرکزی که توسط رفیعی و امینی‌منش (۱۳۸۵) انجام شد؛ نشان داد که ۹۲/۳ درصد از نمونه حاوی ذرات کوچکتر از ۲ میکرون است. همچنین تجزیه‌های شیمیایی، XRD و IR این بخش از نمونه بیانگر وجود حدود ۹۱ درصد مخلوط لایه نامنظم ایلیت-اسمکتیت دی اکتاندرال با بار لایه ای بالا و ۹ درصد کائولینیت بود. 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. هیومیک اسید ترکیب مهم و اصلی ماده آلی طبیعی موجود در محیط آبی را تشکیل می‌دهد که یک کلئید طبیعی شامل گروه‌های عامل شیمیایی فعال مانند کربوکسیل و فنول و هیدروکسیل است (Capasso et al., 2007)، که می‌تواند به مقدار زیادی با یونهای فلزی ترکیب شده و ظرفیت جذب آن بسیار بالاست (Xing et al., 2005). در نتیجه در تحقیق حاضر، اثر هیومیک اسید بر رفتار جذب سطحی عنصر مس توسط گل سرشور بررسی شد.

مواد و روش‌ها

در این آزمایش ابتدا دو گرم از گل سرشور (سه تکرار) توزین و در لوله سانتریفیوژ ریخته شد و سپس ۳۰ میلی لیتر از محلول حاوی مس از منبع نیتрат مس سه آبه با غلظت‌های ۰/۲، ۰/۳، ۰/۵، ۱، ۱/۷، ۲/۸ و ۴ میلی مولار افزوده شد. جهت ثابت نگه داشتن تقریبی قدرت یونی، محلول‌های ذکر شده در کلسیم کلرید ۰/۰۱ مولار تهیه شدند. برای ساخت محلول‌های مس حاوی هیومیک اسید، مقدار ۰/۲ گرم اسید هیومیک در هر لیتر محلول مصرف شد. جهت رسیدن به تعادل، نمونه‌ها 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



نمونه‌ها به مدت ۱۵ دقیقه با دور ۲۵۰۰ در دقیقه سانتریفیوژ 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. داده‌های حاصل با استفاده از شکل خطی همدمای جذب سطحی لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، ادی هافستی و ردلیچ - پیترسون برازش شد و ضرایب مربوطه محاسبه گردیدند (Harter, 1991). شکل خطی این معادله‌ها در زیر شرح داده شده است:

۱- معادله خطی فروندلیچ:

$$\text{Log } X = \text{Log } K_f + (1/n) \text{Log } C$$

X : مقدار مس و روی جذب شده به ازای واحد وزن ماده جذب کننده (mg kg^{-1})
 n و K_f : ثابت‌های تجربی معادله که به ترتیب با شدت و ظرفیت جذب همبستگی دارند.

C : غلظت مس و روی در محلول تعادل (mg L^{-1})

۲- معادله خطی لانگمویر:

$$C/X = 1/(K_L b) + C/b$$

K_L : ثابت معادله وابسته به انرژی جذب (L mg^{-1})

b : حداکثر مقدار جذب مس و روی (mg kg^{-1}) X و C قبلاً تعریف شده‌اند.

۳- معادله تمکین:

$$X = K_1 + K_2 \text{Ln } C$$

K_1 و K_2 : ضرایب جذب (Maftoun et al., 2002). X و C قبلاً تعریف شده‌اند.

۴- معادله ادی هافستی:

$$X = b_E - X/K_E C$$

b_E : حداکثر میزان جذب

K_E : ثابت معادله ادی هافستی. X و C قبلاً تعریف شده‌اند.

۵- معادله ردلیچ - پیترسون:

$$\text{Ln } C/X = \text{Ln } 1/k_{RP} + n \cdot a_{RP}/k_{RP} \text{Ln } C$$

n و K_{RP} و a_{RP} ثابت‌های ردلیچ-پیترسون

به منظور ارزیابی معادله‌های 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 معادله‌های 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:

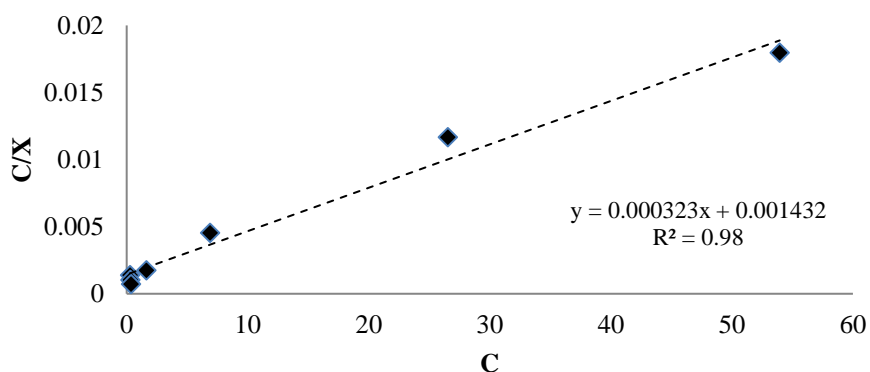
بطور کلی نتایج نشان داد که بتدریج با افزایش غلظت اولیه مس در محلول، میزان غلظت جذب سطحی شده این عنصر چه بصورت تنها و چه در حضور هیومیک اسید افزایش یافت. برای مطالعه و تعیین همدمای مناسب جذب سطحی مس، ضریب‌های تبیین (R^2) و خطای استاندارد (SE) پنج همدمای جذب سطحی شامل فروندلیچ، لانگمویر، تمکین، ادی هافستی و ردلیچ - پیترسون محاسبه شدند. مقادیر ضریب تبیین و خطای استاندارد در جدول (۱) آمده است. از بین همدمای جذبی مورد مطالعه، به ترتیب همدمای جذبی لانگمویر، فروندلیچ و ردلیچ - پیترسون بهترین توصیف را از روند جذب مس بر سطح کانی گل سرشور نشان دادند؛ که مناسب بودن این همدمایها از بالا بودن مقدار ضریب تبیین و کم بودن خطای استاندارد معلوم می‌گردد.

جدول ۱- ضریب‌های تبیین (R^2) و خطای استاندارد (SE) شش همدمای مختلف جذب سطحی عنصر مس

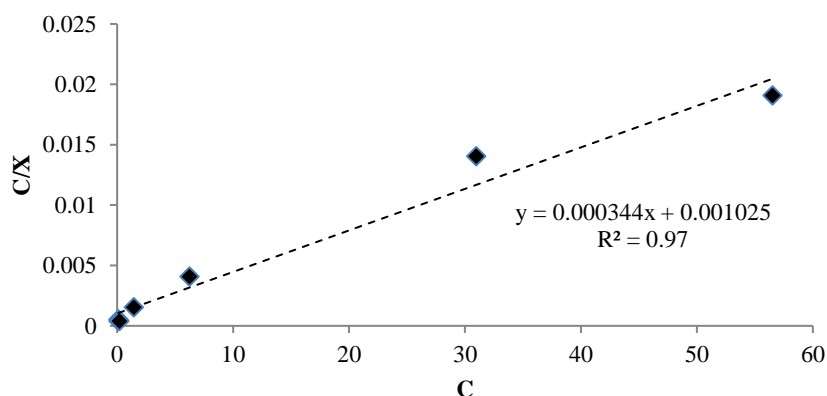
پیترسون - ردلیچ		ادی هافستی		تمکین		لانگمویر		فرون‌دلیچ		تیمار
SE	R^2	SE	R^2	SE	R^2	SE	R^2	SE	R^2	
۰/۳۰۶	۰/۹۵	۶۴۴	۰/۷۰	۱۹۳	۰/۹۷	۰/۰۰۱	۰/۹۸	۰/۱۳۳	۰/۹۳	Cu
۰/۲۴۴	۰/۹۸	۵۹۱	۰/۷۴	۲۳۹	۰/۹۶	۰/۰۰۱	۰/۹۷	۰/۱۰۶	۰/۹۵	Cu(HA)*

* مس در حضور هیومیک اسید (HA)

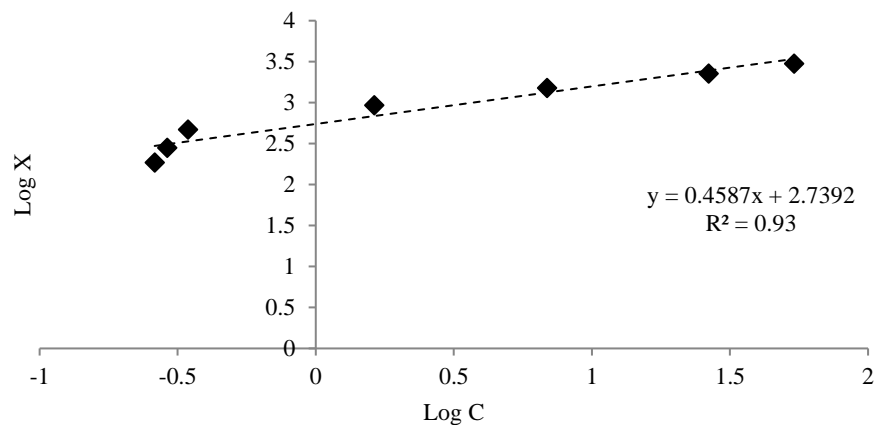
Komy و همکاران در سال ۲۰۱۴ طی آزمایشی جذب مس را بر روی مواد معدنی خاک در حضور و عدم حضور هیومیک اسید بررسی کردند و به این نتیجه دست یافتند که رفتار جذبی مس با ایزوترم لانگمویر خیلی بهتر از فروندلیچ چه در حضور و چه در عدم حضور هیومیک توضیح داده می‌شود. بدین منظور نمودارهای خطی مربوط به معادلات لانگمویر و فروندلیچ برای جذب عنصر مس بر سطح گل سرشور رسم شدند (شکل‌های ۱ تا ۴).



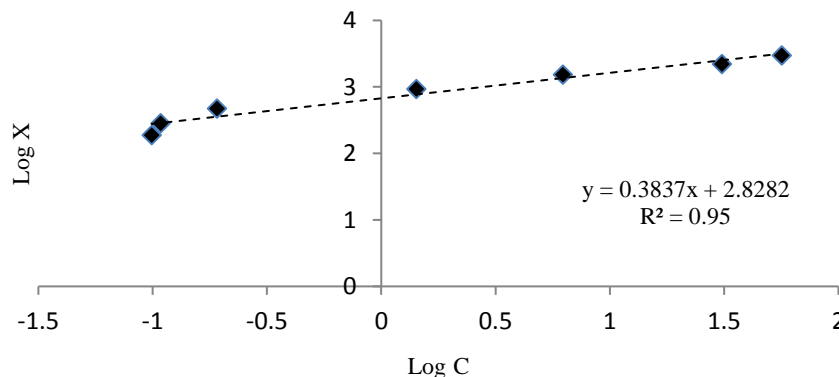
شکل ۱- معادله لانگمویر برای جذب مس توسط گل سرشور



شکل ۲- معادله لانگمویر برای جذب مس در حضور هیومیک اسید توسط گل سرشور



شکل ۳- معادله فروندلیچ برای جذب مس توسط گل سرشور



نمودار ۴- معادله فروندلیچ برای جذب مس در حضور هیومیک اسید توسط گل سرشور

پس از کشیدن نمودارهای مربوطه و بدست آوردن معادله، ضرایب مربوط به همدمای جذب سطحی لانگمویر و فروندلیچ بر سطح گل سرشور بدست آمد که در جدولهای (۲) و (۳) آمده است.

جدول ۲- ضرایب معادله لانگمویر برای عنصر مس

تیمار	b (حداکثر مقدار جذب تک لایه)	K_L (ثابت معادله یا معیار انرژی پیوند)
Cu	۳۰۹۵/۹۷	۰/۲۲۵۶
Cu(HA)*	۲۹۰۶/۹۸	۰/۳۳۵۶

جدول ۳- ضرایب معادله فروندلیچ برای عنصر مس

تیمار	n (معیار شدت جذب)	K_f (معیار ظرفیت جذب)
Cu	۲/۱۸	۵۴۸
Cu(HA)	۲/۶۰۶	۶۷۳

همانگونه که در جدول (۲) مشاهده می شود، مقدار ثابت معادله لانگمویر در حضور هیومیک اسید بیشتر و معادل (۰/۳) بود که نشان دهنده انرژی پیوند بالاتر است؛ اما حضور هیومیک سبب کاهش b (حداکثر مقدار جذب تک لایه) شد. همانطور که در جدول (۳) مشاهده می شود، شدت جذب (n) و ظرفیت جذب (K_f) مس در حضور هیومیک اسید افزایش یافت. Arias و همکاران (۲۰۰۲) طی تحقیقی به این نتیجه رسیدند که هیومیک اسید باعث افزایش ظرفیت جذب فلزات و همچنین افزایش جذب رقابتی مس و کادمیم بر روی سطوح معدنی کائولینیت شد. نتایج Lin و همکاران (۲۰۱۱) نشان داد که کارایی جذب مس در حضور همزمان



سورفکتانت تغییر یافته زئولیت همراه با هیومیک اسید نسبت به کاربرد آن بدون حضور هیومیک اسید افزایش یافت. Li و همکاران (۲۰۱۰) نشان دادند که هیومیک اسید در جذب عناصر سنگین مس و روی بسیار کارا است. در نتیجه می‌توان از هیومیک اسید و گل سرشور (با توجه به قیمت پایین گل سرشور، معادن فراوان در ایران و ظرفیت بالای آن در جذب فلزات سنگین)، بطور همزمان در جذب مس و رفع آلودگی آبهای سطحی به این عنصر، استفاده کرد.

منابع:

رفیعی، ب.، ا. امینی منش. ۱۳۸۵. کانی‌شناسی نهشته‌های گل سرشور منطقه تفرش، استان مرکزی. مجله علوم زمین. شماره ۶۳. صفحات ۱۸۳-۱۸۶.

- 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.
- Capasso S., Coppola E., Iovino P., Salvestrini S. and Colella C. 2007. Sorption of humic acids on zeolitic tuffs. *Microporous Mesoporous materials*, 105: 324-328.
- 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.
- Komy ZR., Shaker AM., Heggy SE. and El-Sayed ME. 2014. Kinetic study for copper adsorption onto soil minerals in the absence and presence of humic acid. *Chemosphere*, 99:117-124.
- Li Y., Yue Q. and Gao B. 2010. Adsorption kinetics and desorption of Cu(II) and Zn(II) from aqueous solution onto humic acid. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1): 455-461.
- Lin J., Zhan Y. and Z Zhu. 2011. Colloids and Surface a: Adsorption characteristics of copper (II) ions from aqueous solution onto humic acid-immobilized surfactant-modified zeolite. *Physicochemical and Engineering Aspects*, 834(1): 9-16.
- 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.
- Xing B.S., Liu J.D., Liu X.B., and Han X.Z. 2005. Extraction and characterization of humic acids and humin fractions from a black soil of China. *Pedosphere*, 15:1-8.

Investigation of copper adsorption characteristics in the absence and presence of humic acid by Gel-E-Sarshour

R. Ghasemi-Fasaei¹, P. Ostovar², Z. Zibaei³

Associate professor and PhD students respectively, Department of Soil Science, college of agriculture, Shiraz University

Abstract

Copper (Cu) is one of the essential micronutrients for plants, which is toxic in high concentration. One of the best ways for removing heavy metals (HMs) from water and waste water is adsorption of HMs by using different adsorbents. The main component of Gel-E-Sarshour (GES) is a Di-octahedral smectite with negative charge. Therefore it can be used for Cu removal from contaminated water. In order to study the retention characteristics of Cu onto GES, a trial with different concentrations of Cu (0.2, 0.3, 0.5, 1, 1.7, 2.8, 4 mM) in the absence or presence of humic acid (HA) conducted. Cu adsorption data onto GES the best fitted to the Langmuir model, followed by Freundlich and Redlich-Peterson models as evidenced by the relatively high values of coefficients of determination (R^2) and low values of standard errors of estimate (SE). Cu adsorption intensity increased in the presence of HA. Our findings demonstrated that the application of HA increased the GES capacity for Cu adsorption. According to the results reported here in application of HA increased both Cu adsorption capacity and intensity.

Keywords: Cu, Humic acid, Gel-E-Sarshour, Adsorption isotherms.