



سینتیک جذب سطحی روی توسط هومین استخراج شده از پیت

مهدی باهمت^۱، محسن فرحبخش^{۱*}، مهران کیانی راد^۲

^۱ گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده مهندسی و فناوری کشاورزی، دانشگاه تهران و ^۲ استادیار پژوهشی سازمان پژوهش‌های

علمی و صنعتی ایران، تهران

*Email: Mfbakhsh@ut.ac.ir

چکیده

شناخت مکانیسم‌های کنترل کننده غلظت یون‌های فلزی در محلول خاک هم از نظر کشاورزی و هم زیست محیطی بسیار حائز اهمیت است. در این پژوهش پارامترهای سینتیکی جذب روی بر هومین استخراج شده از پیت مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج بررسی اثر زمان بر فرآیند جذب روی بر هومین نشان داد که پس از ۱۸۰ دقیقه این فرآیند به تعادل می‌رسد. جذب روی توسط هومین تطابق خوبی با مدل شبه مرتبه دوم داشت ($R^2=0.9999$) و از این سینتیک پیروی می‌کند. این یعنی هیچ محدودیتی در جذب نیست، بلکه تمام مکان‌های خالی در سطح جذب توسط جذب شونده اشغال شده است. طبق این مدل مقدار تعادلی جذب (q_e)، ۴۵/۸۷ میلی‌گرم روی بر گرم هومین بدست می‌آید. بنابر این، براساس نتایج این مطالعه هومین به عنوان یکی از اجزای مهم مواد هومیکی، کارایی بسیار خوبی برای جذب روی از خود نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: روی، جذب سطحی، سینتیک، مدل شبه مرتبه دوم، هومین

مقدمه

خاک از عناصر کلیدی اکوسیستم‌های طبیعی بوده و محیط ناهمگن بسیار پیچیده‌ای است که شامل فازهای جامد مانند کانی‌ها و مواد آلی و فازهای مایع بوده که با یکدیگر و یون‌هایی که وارد خاک می‌شود برهمکنش دارد. توانایی خاک برای جذب یون‌های فلزی از محلول آبی هم از نظر کشاورزی (حاصلخیزی خاک) و هم از نظر مشکلات زیست محیطی بسیار مورد توجه است (Bradl, 2004). از منظر کشاورزی، عناصر کم مصرف برای رشد گیاهان ضروری بوده ولی زمانی که غلظت آن‌ها افزایش یابد این یون‌ها می‌تواند باعث اثرات زیست محیطی مخربی شود (Alloway, 1995).

مطالعه فرآیندهای جذب سطحی اهمیت بسزایی در درک مکانیسم‌های انتقال یون‌ها از فاز محلول متحرک به سطوح فاز جامد دارد. مواد آلی نقش بسزایی در کشاورزی پایدار دارد که می‌تواند به دلیل در اختیار گذاشتن گروه‌های عامل فعال برای تبادلات یونی حتی در مقادیر کم نقش معنی‌داری در این امر ایفا کند. بنابراین شناخت مکانیسم عمل آن‌ها و ارائه راهکارهایی به منظور استفاده بیشتر مواد هومیکی و اجزای آن از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. هومین با وجود اینکه بیش از نیمی مواد هومیکی را تشکیل می‌دهد ولی هنوز نقش آن در تبادلات یونی به خوبی شناخته شده نیست.

هومین ترکیباتی از هوموس است که در بازها و اسیدهای ضعیف نامحلول بوده که یکی از دلایل آن تشکیل پیوندهای محکم آن با کانی‌هاست (Rashid, 1985). هومین شامل پلیمرهای زیستی تغییر نیافته و یا کم تغییر یافته مانند لیگنین، پلی ساکاریدها، لیپیدهای متصل به کانی‌ها و مواد شبه هومیک، کروژن، بوتیمین و کربن سیاه می‌باشد (Calace et al., 2007). هومین دارای چندین گروه عامل بوده از جمله می‌توان به اسیدهای چرب متیل استر، آلکان متوکسی و گروه‌های آروماتیک قطبی که مکان‌های پیوندی چندگانه را تشکیل می‌دهد اشاره کرد (De la Rosa et al. 2003). همچنین گروه‌های عاملی فعال بر سطوح هومین شامل کربوکسیل، هیدروکسیل و هیدروکسیل فنولی بوده که خاصیت جذب سطحی فلزات سنگین را دارا می‌باشد (Wang et al., 2016). مطالعاتی جذب سطحی فلزات سنگین را بر هومین مورد مطالعه قرار داده اند که عمدتاً در ارتباط با عنصر مس می‌باشد (Alvarez-Puebla et al., 2004; Zhang et al., 2013). با توجه به اینکه عنصر روی هم از نظر تغذیه گیاه جزء عناصر ضروری بوده و همچنین در غلظت‌های زیاد باعث سمیت می‌شود، بررسی رفتار جذبی این عنصر از

اهمیت بسزایی برخوردار است. همچنین استفاده از هومین بعنوان یک جاذب برای کاهش غلظت روی در محلول‌ها می‌تواند مورد توجه قرار گیرد. بنابراین، پژوهش حاضر برای بررسی سینتیک جذب سطحی روی بر سطوح هومین انجام گرفته است.

مواد و روش‌ها

استخراج هومین از پیت

به منظور استخراج مواد هومین از روش انجمن بین المللی مواد هومیکی (IHSS) استفاده شد. در این روش از سود ۰/۵ نرمال، برای استخراج هومین استفاده شد. پیت و سود با نسبت ۱۰:۱ با هم مخلود شد و به مدت ۲۴ ساعت شیک گردید. سپس بخش هومین پیت از اسید هومیک و اسید فولویک محلول با استفاده از سانتریفوژ با دور ۸۰۰۰ دور در مدت زمان ۳۰ دقیقه جدا شد. (Janos, 2003). این فرایند انقدر تکرار شد تا اینکه محلول رویی حاوی اسید هومیک و اسید فولویک کاملاً شفاف گردد. سپس هومین توسط دستگاه فریز درایر خشک شد. هومین خشک شده با هاون کوبیده شده و از الک ۴۰ مش عبور داده شد و در آزمایش‌های جذب سطحی مورد استفاده قرار گرفت.

جذب سطحی و همدماهای مختلف

مقدار ۵۰ میلی‌گرم هومین در لوله‌های سانتریفوژ ۵۰ میلی‌لیتری ریخته و ۳۰ میلی‌لیتر از محلول کلرید روی با غلظت- ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار به آن اضافه شد. برای بررسی سینتیک جذب سطحی نمونه‌ها به مدت زمان- های ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰، ۴۸۰، ۹۶۰ و ۱۴۴۰ دقیقه در شیکر-انکوباتور با دمای 25 ± 0.2 درجه سانتیگراد تکان داده شد و بعد از زمان معین، محلول رویی آن توسط سانتریفوژ کردن در دور ۸۰۰۰ دور جدا گردید و از کاغذ صافی واتمن ۴۲ عبور داده شد. غلظت روی در محلول صاف شده با دستگاه جذب اتمی (Shimadzu-Japan) قرائت شد. مقدار جذب شده توسط معادله ۱ محاسبه شد:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{M} \quad [1]$$

جائیکه q_e ، C_i ، C_e ، M و V به ترتیب عبارتند از مقدار جذب شده از روی (mg/g) غلظت اولیه روی در محلول (mg/l)، غلظت تعادلی روی (mg/l)، جرم جذب کننده (هومین) (g) و حجم محلول (l).

نتایج و بحث

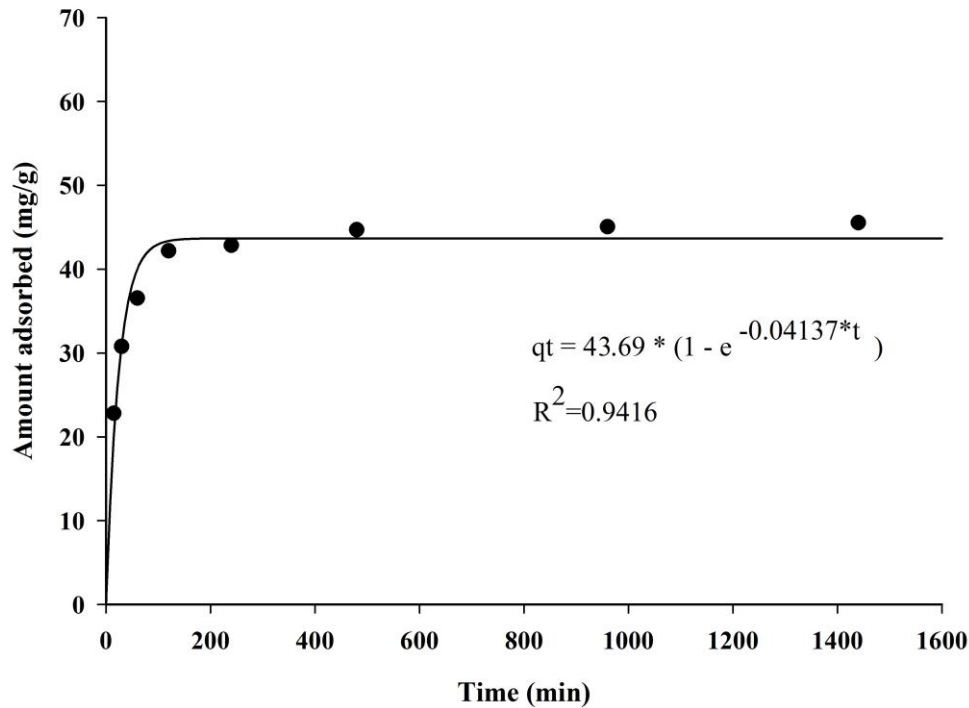
سینتیک جذب مسیر انجام واکنش و زمان تعادل را توصیف می‌کند، در حالیکه تعادل شیمیایی درباره مسیر واکنش و سرعت آن اطلاعاتی نمی‌دهد. به منظور بررسی سازوکار جذب، ثابت‌های جذب را می‌توان با استفاده از معادله لاگرگن (Lagergren, 1898) برای مکانیسم شبه مرتبه اول (رابطه ۲) و معادله هو و مک کی (Ho and Mckay, 2000) برای مکانیسم شبه مرتبه دوم (رابطه ۳) محاسبه کرد. در بین مدل‌های تعیین کننده سینتیک جذب این دو مدل بیشترین کاربرد را دارند. شکل کلی این دو مدل در رابطه ۲ و ۳ نشان داده شده است.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad [2]$$

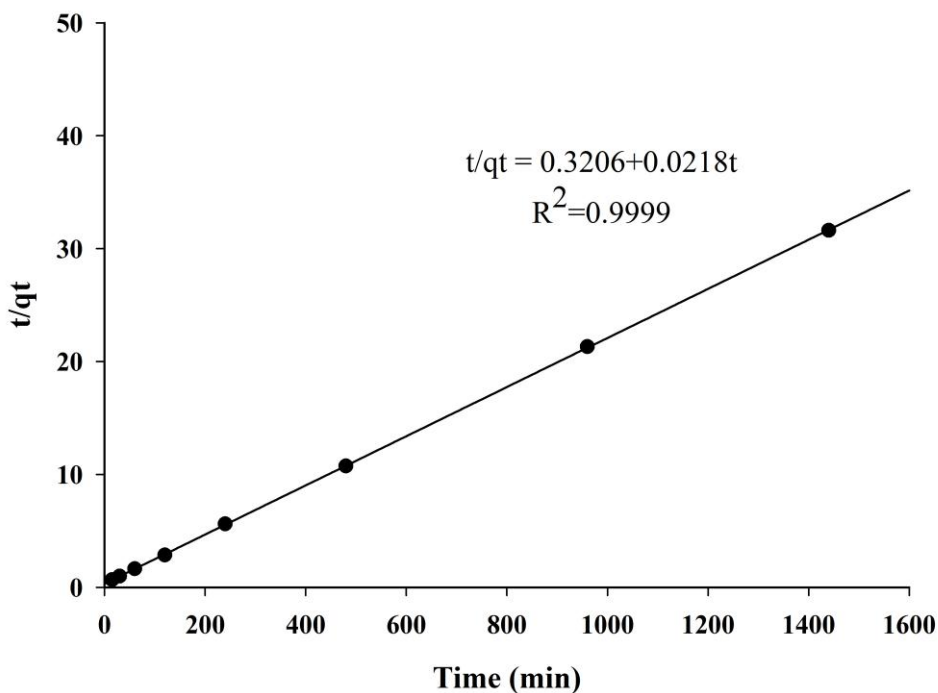
$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad [3]$$

q_t مقدار روی جذب شده در زمان t بر حسب (mg/g) و k_1 ثابت سرعت تعادل جذب شبه مرتبه اول (min^{-1}) می‌باشد. همچنین k_2 ثابت سرعت تعادل جذب شبه مرتبه دوم (g/mg.min) می‌باشد.

با توجه به شکل‌های ۱ و ۲، نتایج نشان داد که مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم برازش بهتری بر نتایج جذب سطحی داشت و از این سینتیک پیروی می‌کند. وقتی جذب سطحی توسط نفوذ از داخل یک لایه اتفاق می‌افتد سینتیک از نوع شبه مرتبه اول و اگر جذب شیمیایی مرحله کند کننده سرعت واکنش باشد و فرآیند جذب سطحی را کنترل کند سینتیک از نوع شبه مرتبه دوم است. سینتیک شبه مرتبه اول بر اساس ظرفیت فاز جامد و سینتیک شبه مرتبه دوم بر مبنای جذب فاز جامد است.



شکل ۱- سینتیک جذب سطحی روی بر سطح هومین (مدل شبه مرتبه اول)



شکل ۲- سینتیک جذب سطحی روی بر سطح هومین (مدل شبه مرتبه دوم)



جدول ۱- پارامترهای سینتیکی جذب سطحی روی توسط هومین

| شبه مرتبه اول | | | شبه مرتبه دوم | | |
|---------------|-------------------------|----------------|---------------|---------------------------------|----------------|
| qe(mg/kg) | K1 (min ⁻¹) | R ² | qe (mg/kg) | K2 ×10 ⁻² (g/mg.min) | R ² |
| 43.6868 | 0.04137 | 0.9416 | 45.87 | 0.15 | 0.9999 |

پارامترهای سینتیکی حاصل از بررسی فرآیند جذب در جدول ۱ نشان داده شده است. با مقایسه ضریب‌های تبیین در جدول ۱ می‌توان نتیجه گرفت که میزان پیروی تعادل جذب از سینتیک شبه مرتبه دوم بیشتر است. بنابراین، به طور کلی می‌توان این گونه نتیجه گرفت که بیشتر جذب به صورت شیمیایی و از نوع سینتیک شبه مرتبه دوم است.

منابع

- Alloway, B.J. 1995. Heavy Metals in Soils. Blackie, Glasgow.
- Alvarez-Puebla, R.A., Valenzuela-Calahorra, C. and Garrido, J.J. 2004. Modeling the adsorption and precipitation of Cu (II) on humin. *J. Colloid Interface Sci.* 277: 55-61.
- Bradl H.B. 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *J. Colloid Interface Sci.* 277:1-18.
- Calace N., Petronio B.M., Persia S., Pietroletti M. and Pacioni D. 2007. A new analytical approach for humin determination in sediments and soils. *Talanta.* 71: 1444-1448.
- De la Rosa G., Gardea-Torresdey J.L., Peralta-Videa J.R., Herrera I. and Contreras C. 2003. Use of silica-immobilized humin for heavy metal removal from aqueous solution under flow conditions. *Bioresour. Technol.* 90 (1):11-7.
- Ho Y.D. and McKay G. 2000. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Resources*, 34:735-742.
- Janos P., 2003. Separation methods in the chemistry of humic substances. *Journal of Chromatography A.*,983:1-18.
- Lagergren S.K. 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademien Handlingar*, 24:1-39.
- Rashid, M.A. 1985. *Geochemistry of Marine Humic Compounds*. Springer-verlage. New York.
- Wang Y., Li L., Zou X. Shu R., Ding L., Yao K., Lv W. and Liu G. 2016. Impact of humin on soil adsorption and remediation of Cd(II), Pb(II), and Cu(II). *Soil and Sediment Contamination*, 25: 700-715.
- Zhang J., Wang Sh., Wang Q., Wang N., Li, C. and Wang L. 2013. First determination of Cu adsorption on soil humin. *Environ. Chem. Lett.* 11: 41-46.

Kinetic Adsorption of Zinc by Humin Extracted from Peat

M. Bahemmat¹, M. Farahbakhsh¹, M. Kianirad²

¹Department of Soil Science, Faculty of Agricultural Engineering and Technology, University of Tehran and

²Department of Biotechnology, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), Tehran

Abstract

Knowing the controlling mechanisms of metal ions concentration in soil solution is very important in terms of both agriculture and the environment. In this study, the kinetic parameters of Zn adsorption on the humin extracted from Peat were evaluated. The results of the study of the effect of time on zinc adsorption on humin showed that the equilibrium was reached after 180 minutes. The zinc adsorption by the humin was in good agreement with the pseudo-second-order model ($R^2 = 0.9999$) and follows this kinetics. According to this model, the equilibrium adsorption (q_e) is obtained to be 45.87 mg/g. Therefore, according to the results of this study, humin, as one of the most important components of humic substances, showed a great efficient for zinc adsorption.

Key words: Zinc, Adsorption, Kinetics, Pseudo-Second-Order, Humin