

محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی

مطالعه سینتیکی و تعادلی جذب سرب از محلول‌های آبی بوسیله لئوناردیت

مرضیه پیری^{۱*}، ابراهیم سپهر^۲، عباس صمدی^۳، خلیل فرهادی^۴، محمد علیزاده خالد آباد^۵^۱دانش آموخته دکتری گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه^۲دانشیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه^۳استاد گروه علوم خاک، دانشگاه ارومیه^۴استاد گروه شیمی، دانشگاه ارومیه^۵استاد گروه صنایع غذایی، دانشگاه ارومیه

چکیده

لئوناردیت یک ماده آلی طبیعی با مقدار زیاد مواد هومیکی است. جذب یکی از روشهای موثر در حذف سرب از محلول‌های آبی می‌باشد. در این مطالعه، سینتیک جذب سرب از محلول‌های آبی با استفاده از لئوناردیت مورد بررسی قرار گرفت. آزمایشی به صورت پیمانه‌ای با غلظت‌های اولیه سرب (۲۰۰-۰ میلی‌گرم بر لیتر) با محلول زمینه ۰/۰۳ مولار NaNO_3 انجام گرفت. جذب سرب در زمان‌های مختلف بر روی مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم، ایلوویچ و تابع توانی برآزش داده شدند. مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین برای برآزش داده‌های جذب بکاربرده شدند. نتایج نشان داد با افزایش زمان تماس جذب سرب به وسیله لئوناردیت بیشتر شد، جذب سرب در زمان‌های مختلف با مدل شبه درجه دوم برآزش بهتری نشان داد ($R^2=0/99$) و مدل فروندلیچ برآزش بهتری با داده‌های جذب سرب به وسیله لئوناردیت دارد. حداکثر میزان جذب سرب به وسیله لئوناردیت ۴۴ میلی‌گرم بر گرم بدست آمد. بنابراین، لئوناردیت می‌تواند به عنوان یک جاذب موثر برای حذف سرب از منابع آب آلوده استفاده شود.

کلمات کلیدی: لئوناردیت، سرب، سینتیک، مدل‌های جذب

مقدمه

سرب عنصری فوق العاده سمی می‌باشد این عنصر به طور طبیعی در محیط زیست وجود دارد ولی در اکثر موارد حاصل فعالیت‌های بشری از جمله باطری‌سازی، صنایع سرامیک و کاشی، ساخت لاستیک‌ها و حشره کش‌ها و غیره می‌باشد. متابولیسم سرب از نظر ذخیره و انتقال در استخوان‌ها مشابه کلسیم می‌باشد. مطالعات نشان می‌دهد استخوان‌ها، کبد و کلیه‌ها دارای بیشترین مقدار سرب هستند (نیک آذر و همکاران، ۱۳۸۵). حداکثر غلظت مجاز سرب در حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA) ۰/۱۵ میلی‌گرم در لیتر می‌باشد (Cechinel و همکاران، ۲۰۱۴). در پساب‌های صنعتی غلظت سرب بین ۲۵۰-۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد.

به دلیل پیامدهای منفی فلزات سنگین بر سلامت انسان در سال‌های اخیر زوددن آن‌ها از منابع آبی آلوده و خاک مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. مطالعات زیادی در رابطه با جذب فلزات سنگین با استفاده از جاذب‌های مختلف صورت گرفته است که از آن جمله می‌توان به تأثیر کاربرد مواد آلی (Basta و همکاران، ۲۰۰۱)، اکسیدهای آهن و منگنز (Chlopecka و Adriano، ۱۹۹۷)، کانی‌های رسی (Alvarez-Ayuso و Garcia-Sanchez، ۲۰۰۳) و پلیمرها (Lindim و همکاران، ۲۰۰۱) اشاره نمود. یکی از جاذب‌های پرکاربرد در این زمینه کربن فعال می‌باشد اما هزینه بالای مراحل فعال‌سازی و کم بودن قابلیت احیاء کاربرد این ماده را در مقیاس‌های بزرگ محدود کرده است، به‌طوریکه صاحبان صنایع تمایل چندانی جهت تهیه و استفاده از آن نشان نمی‌دهند (Dae و Young، ۲۰۰۵). در سال‌های اخیر استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت و فراوان برای حذف آلاینده‌ها از محلول‌های آبی و خاک، به طور چشم‌گیری افزایش یافته است.

لئوناردیت گونه‌ای از لیگنیت هوادیده شده حاوی مقادیر زیادی از کربن و گروه‌های عامل (کربوکسیل، هیدروکسیل، فنلی و کربونیل) بوده که در جذب فلزات سنگین در محیط‌های آبی بسیار موثر می‌باشد (Machovic و همکاران، ۲۰۰۰). لئوناردیت به عنوان زغال نارس توانایی بالایی در حذف موثر آلاینده‌های محیط زیست دارد. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی لئوناردیت موجب شده که به عنوان ماده موثر در حذف آلاینده‌های میکرو

* ایمیل نویسنده مسئول: ma.piri@urmia.ac.ir

¹ Environmental Protection Agency

آلی (Zeledom و همکاران، ۲۰۰۷) و فلزات سنگین (Sole و همکاران، ۲۰۰۵) از محلول‌های آبی بکار برده شود. لئوناردیت دارای فولویک و هومیک و گروه‌های عاملی زیادی شامل الکل، آلدئیدها، کربوکسیلیک اسید، کتون و هیدروکسید فنول است (Olivella و همکاران، ۲۰۱۱). این گروه‌های عاملی نقش موثری در تبادل یون و تشکیل کمپلکس در طول تثبیت یون‌های فلزی از محلول دارند. همچنین زیست تخریب پذیر و سازگاری آن با محیط زیست می‌تواند فاکتور مهم در انتخاب ماده برای حذف فلزات سنگین باشد. Leo-Luque و همکاران (۲۰۱۴) گزارش کردند که جذب کروم از محلول‌های آبی توسط لئوناردیت شدیداً به pH وابسته بوده و بیشترین حذف کروم در محدوده pH ۴-۵، ۷۵/۱۲ میلی‌گرم بر گرم بدست آمد. Sole و همکاران (۲۰۰۳) در بررسی زدودن روی از محلول‌های آبی گزارش کردند که بیشترین جذب روی در محدوده pH ۶-۵ بوده و حداکثر ظرفیت لئوناردیت برای جذب روی را ۲۷/۲ میلی‌گرم بر گرم بدست آوردند.

هدف این مطالعه بررسی سینتیک و ظرفیت جذب سرب بوسیله لئوناردیت از محلول‌های آبی با استفاده از مدل‌های سینتیک جذب شبه درجه اول، شبه درجه دوم، ایلوویج و دوئایت و مدل‌های همدم‌های جذب شامل لانگمویر، فروندلیچ و تمکین در سیستم ناپیوسته (Batch) می‌باشد.

مواد و روش‌ها

سینتیک جذب سرب بوسیله لئوناردیت

لئوناردیت به عنوان جاذب برای جذب سرب از محلول‌های آبی از شرکت بیوتار ترکیه تهیه شد. به منظور مطالعه سینتیک جذب سرب بوسیله لئوناردیت، مقدار ۰/۱ گرم لئوناردیت توزین و در لوله‌های آزمایش ریخته و ۲۵ میلی‌لیتر از محلول‌های فلزی با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در محلول زمینه ۰/۳ مولار نیترات سدیم^۲ (به منظور ثابت نگه داشتن قدرت یونی محلول) با pH برابر ۶ ریخته شد و در زمان‌های مختلف (۰، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰، ۱۸۰، ۲۱۰، ۲۴۰، ۲۷۰، ۳۰۰، ۳۳۰، ۳۶۰، ۳۹۰، ۴۲۰، ۴۵۰، ۴۸۰، ۵۱۰، ۵۴۰، ۵۷۰، ۶۰۰، ۶۳۰، ۶۶۰، ۶۹۰، ۷۲۰، ۷۵۰، ۷۸۰، ۸۱۰، ۸۴۰، ۸۷۰، ۹۰۰، ۹۳۰، ۹۶۰، ۹۹۰، ۱۰۲۰، ۱۰۵۰، ۱۰۸۰، ۱۱۱۰، ۱۱۴۰، ۱۱۷۰، ۱۲۰۰) با استفاده از دستگاه سانتی‌فیوژ، مقدار سرب با استفاده از دستگاه جذب اتمی^۳ قرائت و مقدار جذب سرب (q_e) با استفاده از رابطه (۱) محاسبه شد:

$$q_e = (C_i - C_e) \times \left(\frac{V}{m}\right) \quad [1]$$

داده‌های جذب هر یک از عناصر بر روی معادلات شبه درجه اول، شبه درجه دوم، ایلوویج و تابع توانی برآزش داده شد (جدول ۱).

جدول ۱- مدل‌های سینتیک

مدل	معادله	پارامترها
شبه درجه اول	$\log(q_e - qt) = \log q_e - \frac{kt}{2.303}$	k ₁ : ثابت سرعت درجه اول (min ⁻¹)
شبه درجه دوم	$\frac{t}{qt} = \left(\frac{1}{k_2 q_e^2}\right) + \left(\frac{t}{q_e}\right)$	k ₂ : ثابت سرعت درجه دوم (g ⁻¹ .min ⁻¹)
ایلوویج	$qt = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t$	α: ثابت سرعت جذب اولیه (mg g ⁻¹) β: ثابت سرعت جذب (1.min ⁻¹)
تابع توانی	$\ln qt = \ln a + b \ln t$	a: ثابت سرعت جذب اولیه (mg g ⁻¹ .min ⁻¹) b: ثابت سرعت جذب (mg g ⁻¹)

q_e و q_t به ترتیب مقدار فلز جذب شده در زمان تعادل و در زمان t می‌باشد.

² NaNO₃

³ Shimadzu 6300 AA

همدمای جذب سرب به وسیله لئوناردیت

آزمایش‌های جذب در محلول سرب با غلظت اولیه (۰، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰، ۱۴۰، ۱۶۰، ۱۸۰، ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر) در قدرت یونی ۰/۰۳ مولار نیترات سدیم در pH برابر ۶ در دمای مختلف 20 ± 2 انجام شد. بطوریکه ۰/۱ گرم لئوناردیت در داخل ۱۲ لوله سانتیفریوژ ۵۰ میلی لیتری ریخته و به هر یک از لوله‌ها ۲۵ میلی لیتر از محلول‌هایی با سری غلظتی تعیین شده افزوده شد و به مدت ۲ ساعت در دماهای مورد مطالعه تکان داده شد. مقدار فلز جذب شده از طریق معادله ۱ محاسبه شد و ویژگی‌های جذب سرب در حضور لئوناردیت با استفاده از مدل‌های همدمای جذب غیر خطی لانگمویر (معادله ۲)، فروندلیچ (معادله ۳) و تمکین (معادله ۴) مورد بررسی قرار گرفت.

$$q_e = q_{max} \frac{K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad [2]$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad [3]$$

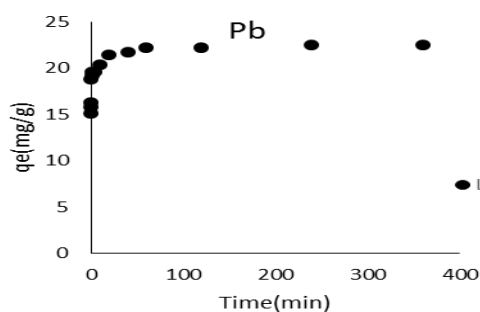
$$q_e = \frac{RT}{b} (\ln K_T C_e) \quad [4]$$

q_e وزن جذب شونده در واحد وزن جذب کننده (mg g^{-1})؛ K_L ضریب لانگمویر و نشانگر قدرت اتصال جذب شونده به ماده جاذب و q_{max} حداکثر جذب تک لایه‌ای لانگمویر (mg g^{-1})، K_F و n ضرایب معادله فروندلیچ که به ترتیب نمایانگر ظرفیت و شدت جذب می‌باشند، A و $RT/b=B$ ضرایب معادله تمکین می‌باشند. داده‌های جذب با استفاده از نرم افزار Solver بر معادلات فوق برازش داده شدند و پارامترهای هر یک از معادلات محاسبه شدند، برای رسم نمودارها از نرم افزار Excel استفاده شد.

نتایج و بحث

سینتیک جذب سرب

نتایج حاصل از جذب سرب به وسیله لئوناردیت در زمان‌های مختلف در شکل ۱ نشان داده شده است. با افزایش زمان تماس میزان جذب سرب توسط لئوناردیت افزایش پیدا کرد. زمان لازم برای ایجاد تعادل میان فلز جذب شده روی سطح جامد و کسر باقی مانده در محلول برای سرب ۲۰ دقیقه بدست آمد. بعد از این زمان، مقدار یون‌های جذب شده بر روی جاذب با افزایش زمان تغییر قابل توجهی پیدا نکرد.



شکل ۱- تاثیر زمان تماس بر مقدار جذب (qe) سرب (Pb)

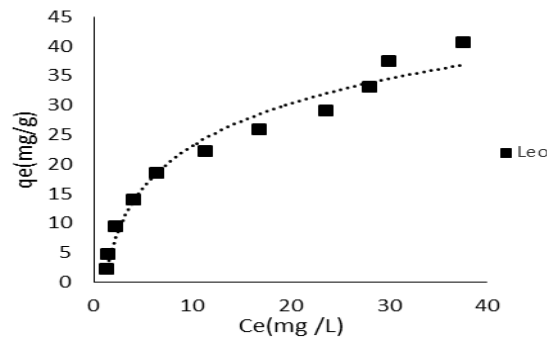
پارامترهای سینتیک جذب سرب بوسیله لئوناردیت در جدول ۲ نوشته شده است. در مقایسه چهار مدل سینتیکی مورد مطالعه، معادله مرتبه دوم ظرفیت جذب سرب توسط جاذب مورد مطالعه را در مقایسه با مدل‌های سینتیکی مرتبه اول، ایلوویچ و دوئالته بهتر و نزدیک‌تر به مقدار مشاهده شده در طی آزمایش تخمین می‌زند و دارای ضرایب تبیین ($R^2=0.99$) بزرگی است (جدول ۳). در اکثر مطالعات، مدل شبه درجه اول برازش خوبی از داده‌های آزمایش را نمی‌دهد و مقدار q_e را کم‌برآورد می‌کند، در حالیکه مدل شبه درجه دوم برخلاف سایر معادلات، برازش خوبی برای طیف وسیعی از مطالعات ارائه می‌نماید (Reddad و همکاران، ۲۰۰۲).

جدول ۳. پارامترهای معادلات سینتیک جذب سرب از محلول های آبی بوسیله لئوناردیت

دوئایته			ایلوویج			شبه درجه دوم			شبه درجه اول		
R ²	b	a	R ²	β	α	R ²	q _e (mg/g)	k ₂ (g/mg.min)	R ²	q _e (mg/g)	k ₁ (g/mg.min)
۰/۹۰	۰/۰۹	۱۷/۳۴	۰/۹۲	۱/۲۲	۴/۵E+۰۹	۰/۹۵	۲۰/۳۷	۰/۸۰	۰/۷۹	۹/۹۴	۱۹/۸۹

همدماهای جذب سرب بوسیله لئوناردیت

میزان جذب سرب بوسیله لئوناردیت در شکل ۲ نشان داده شده است با افزایش غلظت تعادلی میزان جذب افزایش یافته است. همدمای جذب سرب براساس منحنی Giles و همکاران (۱۹۷۴) از نوع L شکل می باشند، در این حالت با افزایش غلظت میزان جذب با شیب ثابت افزایش می یابد و ماده جذب شونده بین فاز جامد و فاز محلول توزیع می شود (Giles و همکاران، ۱۹۷۴). برای بررسی بیشتر نتایج آزمایش جذب، ارزیابی تئوری داده های جذب، قابل تفسیر کردن و نتیجه گیری از آنها از مدل های همدماهای جذب لانگمویر (R²=۰/۹۵)، فروندلیچ (R²=۰/۹۷) و تمکین (R²=۰/۹۱) بهره گرفته شد (جدول ۴).



شکل ۲- جذب (q_e) سرب (Pb) بوسیله لئوناردیت (Leo)

جدول ۴. پارامترهای معادلات لانگمویر، فروندلیچ و تمکین جذب سرب توسط لئوناردیت

تمکین			فروندلیچ			لانگمویر		
R ²	B	A	R ²	1/n	K _F (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} /kg)	R ²	q _m (mg/g)	K _L (L/mg)
۰/۹۱	۱۰/۳۷	۰/۹۳	۰/۹۷	۰/۵۵	۵/۴۸	۰/۹۵	۴۴/۱۰	۰/۱۰

در مدل لانگمویر فرض بر این است که جذب در سایت های همگن بر روی جاذب اتفاق می افتد و در واقع بطور موفقیت آمیزی برای توصیف جذب تک- لایه ای بکار می رود. ضریب q_{max} (mg/g) همدمای لانگمویر، بیان کننده بیشترین مقدار جذب تک لایه ای در شرایط اشباع کامل سطوح ماده جاذب است. مقدار ضریب q_{max} برای جذب سرب به وسیله لئوناردیت ۴۴ (mg/g) و مقادیر ضریب تمایل جذب لانگمویر نیز (K_L) ۰/۱ (L/mg) بدست آمد (جدول ۴).

از سایر مدل ها می توان به مدل جذب چندلایه ای جذب اشاره کرد که در سال ۱۹۰۶ توسط فروندلیچ برای تشریح سیستم های ناهمگون بیان گردید. ضرایب مدل فروندلیچ K_F و n به ترتیب ظرفیت جذب و تمایل ماده جاذب و تمایل یون های فلزی هستند. مقادیر K_F برای جذب سرب ۵/۴۸ (mg^(1-1/n)L^{1/n}/kg) و ثابت (1/n) فروندلیچ ۰/۵۵ دست آمد. مقدار 1/n کمتر از ۱ (یا n بین ۱ تا ۱۰) نشان دهنده جذب مطلوب و سودمند است



Naiya و همکاران، ۲۰۰۸). همچنین پارامتر A و B در معادله تمکین به ترتیب مربوط به ظرفیت جذب و انرژی جذب که مقدار این پارامترها به ترتیب ۰/۹۳ و ۱۰/۳۷ بدست آمد.

نتیجه‌گیری

یکی از فاکتورهای موثر در میزان جذب فلز به وسیله جاذب پارامتر زمان می‌باشد بطوریکه با افزایش زمان تماس میزان جذب سرب به وسیله لئوناردیت بیشتر شد، در ارزیابی مدل‌های سینتیکی معادله مرتبه دوم در توصیف فرایند جذب تخمین بهتر و قابل قبول تری ارائه می‌دهد ($R^2=0.99$). با توجه به حداکثر ظرفیت جذب سرب برابر ۴۴ (mg/g) می‌توان گفت لئوناردیت جاذب مناسبی برای حذف سرب از محلول‌های آبی می‌باشد.

منابع

نیک آذر، م. و نوربخش، ن. ۱۳۸۵. حذف فلزات سنگین کادمیوم، سرب، کروم از محلول‌های آبی توسط کربن اکتیو تهیه شده از ضایعات کشاورزی (سبوس، برنج، سبوس گندم، کاه)، فصلنامه علوم و تکنولوژی محیط زیست، جلد ۲۸، شماره ۳۵.

- Alvarez-Ayuso, E., Garcia-Sanchez, A. 2003. Palygorskite as a feasible amendment to stabilize heavy metal polluted soils. *Environmental Pollution*, 125, 337-344.
- Basta. N.T., Gradwohl. R., Sneten, K.L., Shroder, J.L. 2001. Chemical immobilization of zinc, lead and cadmium in smelter contaminated soils using biosolids and rock phosphate. *Journal of Environmental Quality*, 30, 1222-1230.
- Cechinel, M.A.P., Souza, S.M.A.G.U., Souza, A.A.U. 2014. Study of lead (II) adsorption onto activated carbon originating from cow bone. *Journal of Cleaner Production*, 65, 342 - 349.
- Chlopecka, A., Adriano, D.C. 1997. Influence of zeolite, apatite, and Fe-oxide on Cd and Pb uptake by crops. *The Science of the Total Environment*, 207, 195-206.
- Dae, W.C., Young, H.K. 2005. Chromium (VI) removal in a semi continues process of hallow fiber membrane with organic extractants. *Journal of Chemical Engineering*, 22 (4), 894-898.
- Giles, C.H., Smith, D. and Huitson, A. 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47, 755-765.
- Lao-Luque C. Sole M. X.G., Valderrama, C.S. D., Dorado, A. 2014. Characterization of chromium (III) removal from aqueous solutions by an immature coal (leonardite) toward a better understanding of the phenomena involved. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 16, 127-136
- Lindim, C., de Varennes, A., Torres, M.O., Mota, A.M. 2001. Remediation of sandy soil artificially contaminated with cadmium using a polyacrylate polymer. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 32, 1567-1574.
- Machovic, V., Mizera, J., Sykorova, I., Borecka, L. 2000. Ion-exchange properties of Czech oxidized coals, *Acta Mont, IRSM AS CR Ser. 10* (117), 15-26.
- Naiya, T. K., Bhattacharya, A. K. and Das, S. K. 2008. Removal of Cd (II) from aqueous solutions using clarified sludge. *Journal of Colloid and Interface Science*, 325, 48-56.
- Olivella, M.A., Sole, M., Gorche, R., Lao, C. and De Las Heras F.X.C. 2011. Geochemical characterization of a Spanish leonardite coal. *Archives of Mining Sciences*, 56(4), 789-804.
- Reddad, Z., Gerente, C., Andres, Y. and le Cloirec, P. 2002. Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies. *Environmental Science and Technology*, 36(9), 2067-2073.
- Sole, M., Casas, J.M. and Lao, C. 2003. Removal of Zn from aqueous solution by low-rank coal. *Water, Air, and Soil Pollution*, 144, 57-65.
- Zeledom, Z., Lao, C., de Las Heras, F.X.C., Sole, M. 2007. Removal of PAHs from water using an immature coal (leonardite). *Chemosphere*, 67, 505-512.



Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health

Kinetic and isothermal studies of Pb sorption from aqueous solutions using leonardite

M Piri^{1*}, E Sepehr², A Samadi³, Kh Farhadi⁴, M Alizadeh Khaledabad⁵

¹Ph.D Graduate Dept. of Soil Sci., Faculty of Agric., Univ. of Urmia

² Assoc. Prof., Dept. of Soil Sci., Faculty of Agric., Univ. of Urmia

³ Prof., Dept. of Soil Sci., Faculty of Agric., Univ. of Urmia

⁴ Prof., Dept. of Chemistry Sci., Faculty of Chem., Univ. of Urmia

⁵ Prof., Dept. of Food Sci. and Techno., Faculty of Agric., Univ. of Urmia

Abstract

Leonardite is a natural raw material containing a high content of humic matter. Adsorption is one of the important techniques in Pb removal from aqueous solutions. In this study, the kinetic Pb sorption from aqueous solutions by leonardite was studied. Batch experiments were carried out with different initial concentration of the metals (0 to 200 mg L⁻¹) with 0.03 M NaNO₃ as a background solution. Kinetic sorption data were analyzed by pseudo-first-order, pseudo-second-order, Elovich and power functions equations. Freundlich, Langmuir and Temkin isotherm models have also been used to fit on adsorption data. The results showed that sorption of Pb intensified by increasing contact time. Kinetic data fitted well with the pseudo-second-order equation ($R^2=0.99$) and among adsorption models, Freundlich equations well fitted on sorption of Pb by leonardite. The monolayer maximum sorption (q_{max}) of Pb by leonardite was calculated as $q_{max}=44$ mg/g. Therefore, leonardite could be used as an efficient sorbent for the removal of Pb from wastewater.

Keywords: leonardite, Pb, kinetic, sorption models

* Corresponding author, Email: ma.piri@urmia.ac.ir