

محور مقاله: آلودگی خاک و آب و سلامت محصولات کشاورزی بررسی ترمودینامیک جذب روی توسط بقایای هرس درخت سیب و انگور

رقیه حمزه‌نژاد^{۱*}، ابراهیم سپهر^۲

^۱ دانش‌آموخته دکتری گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

^۲ دانشیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

چکیده

به منظور بررسی ترمودینامیک جذب روی توسط بقایای هرس انگور و سیب از محلول‌های آبی، آزمایشی به صورت بچ با غلظت‌های اولیه روی (۲۰۰-۰ میلی‌گرم بر لیتر) در چهار دما (۱۰ تا ۴۰ درجه سلسیوس) با محلول زمینه نیترات سدیم انجام گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش دما ظرفیت جذب روی افزایش یافت که نشان‌دهنده گرماگیر بودن واکنش جذب است. در بین معادلات جذب، مدل لانگمویر و فروندلیچ برازش بهتری به داده‌های جذب در مقایسه با معادلات تمکین و دوبینین-رادوشکوویچ داشتند و میزان پارامترهای ظرفیت جذب (q_D , K_F , A , q_{max}) و شدت جذب (K_T , K_L , $1/n$) در بقایای هرس انگور در مقایسه با بقایای هرس سیب بیشتر بدست آمد. مقادیر انرژی آزاد جذب (E) محاسبه شده از طریق معادله دوبینین-رادوشکوویچ و پارامتر انرژی آزاد گیبس (ΔG) به ترتیب بیانگر جذب فیزیکی روی بر روی جاذب‌ها و خودبخودی واکنش جذب است. در نهایت می‌توان نتیجه گرفت بقایای هرس انگور و سیب به عنوان جاذب ارزان قیمت، کارایی بالایی در جذب روی از محلول آبی دارند.

کلمات کلیدی: بیوجاذب، ظرفیت جذب، دمای جذب.

مقدمه

آلودگی محیط زیست به فلزات سنگین در نتیجه‌ی توسعه سریع صنایع و تکنولوژی و سمیت حاصل از این مواد و تجمع زیستی آن‌ها در زنجیره غذایی تبدیل به یک تهدید جدی برای محیط زیست و سلامتی انسان شده است. روی یکی از عناصر ضروری برای گیاهان و حیوانات است، اما اگر غلظت روی در انسان از حد معمول آن که ۲ میلی‌گرم در روز است، فزونی یابد در کوتاه مدت پیامدهایی مانند دل پیچه، تهوع و اسهال دارد و در طولانی مدت به بیماری‌های سیستم عصبی، آسیب لوزالمعده، کاهش کلسترول خوب خون، آسم و سرطان پوست منجر می‌شود. استاندارد ثانویه روی برای آب آشامیدنی ۰/۵ میلی‌گرم بر لیتر است که بیش از این مقدار باعث ایجاد رنگ گچی و مزه‌ی بد در آب می‌شود (Rahmani و همکاران، ۲۰۱۰). یکی از روش‌های مورد توجه برای حذف فلزات سنگین در چند سال نزدیک، جذب سطحی به وسیله‌ی جاذب‌های ارزان قیمت طبیعی است که به عنوان یک روش اقتصادی استفاده می‌شود تصفیه پساب با استفاده از جاذب‌های غیرمتداول از قبیل محصولات جانبی و ضایعات کشاورزی مانند شاخ و برگ حاصل از هرس درختان، پوست و سبوس برنج، خاک اره، پوست و میوه کاج، کربن فعال شده و غیره نیز به علت داشتن ترکیبات سلولزی، کربن و سیلیس در ساختمان شیمیایی خود و همچنین بدلیل کارآمدی بالا و صرفه اقتصادی بسیار توسعه یافته است (Ahmad, 2004). حذف سرب از محلول آبی با کربن فعال به دست آمده از الیاف نیشکر و خاک اره، در سال ۲۰۰۶ توسط Giraldo و همکارانش انجام شد که میزان جذب سرب در pH بهینه ۵ به ترتیب معادل ۶ و ۳/۶ میلی‌گرم سرب بر گرم جاذب در غلظت ۱۲۰ و ۵ میلی‌گرم بر لیتر و زمان تعادل ۶۰ دقیقه بدست آمد. Daifullah و همکاران (۲۰۰۳) طی مطالعه‌ای نشان دادند که مواد جاذب تهیه شده از پوست برنج توانایی حذف تقریباً ۱۰۰ درصد فلزات سرب، کادمیوم، مس، روی، منگنز و آهن را از فاضلاب‌ها دارند. فرایند جذب سطحی تحت تأثیر شرایط محلول، از جمله pH، قدرت یونی، دمای محلول و غیره دارد. هدف از این پژوهش بررسی کارایی جذب روی توسط بیوجاذب‌های بقایای هرس درخت سیب و انگور در دماهای مختلف از محلول‌های آبی و تعیین پارامترهای ترمودینامیکی است.

مواد و روش‌ها

در این آزمایش بقایای هرس سیب و انگور جمع‌آوری و پس از هواخشک نمودن به قطعات یک سانتی متری خرد و توسط آون در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد رطوبت آنها گرفته شد. سپس با آسیاب آزمایشگاهی آسیاب شدند. از آنجایی که سطح تماس ذرات در جذب فلزات سنگین موثر است، به منظور کنترل اثر این متغیر، ذرات از الک با مش‌های ۳۵ (کمتر از نیم میلی‌متر) عبور داده شدند. سپس با آسیاب آزمایشگاهی آسیاب شدند.

* ایمیل نویسنده مسئول: r.hamzenejad@urmia.ac.ir

به منظور بررسی تاثیر دما بر میزان جذب بر روی ۰/۰۵ گرم از جاذبها، ۲۵ میلی لیتر از محلول های روی با غلظت اولیه ۰، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی گرم در لیتر در دماهای مختلف (۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سلسیوس) ریخته شده و به مدت بیست و چهار ساعت شیک شدند تا سوسپانسیون به تعادل برسد. برای جداسازی محلول روئی، نمونه ها را به مدت ده دقیقه با دور ۷۰۰۰ در دقیقه در سانتریفیوژ کرده و مقدار فلز در محلول زلال حاصل از سانتریفیوژ با استفاده از دستگاه جذب اتمی (AA- 6300 Shimadzu) اندازه گیری گردید. سپس برازش غیر خطی داده های جذب با معادلات لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، ایلویچ و دوینین-رادیشکویچ با برنامه Excel-SOLVER انجام گرفت:

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

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

$$q_e = A + K_T \ln C_e \quad (3)$$

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2), \quad \varepsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{C_e}) \quad (4)$$

q_e : مقدار ماده جذب شده بر روی جاذب در حالت تعادل (mg g^{-1})، q_{max} : حداکثر ظرفیت جذب توسط جاذب (mg g^{-1})، C_e : غلظت تعادلی محلول (mg L^{-1})، K_L : ثابت تعادل معادله لانگمویر (L mg^{-1})، K_F : ثابت معادله فروندلیچ (L mg^{-1})، n : پارامتر شدت جذب معادله فروندلیچ، A و K_T به ترتیب برابر است با عرض از مبدا و شیب معادله تمکین، β ثابت دوینین-رادیشکویچ مربوط به انرژی جذب ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$) و ε پتانسیل (پولانی) R . polanyi ثابت گازها ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)، T دما (298 K). متوسط انرژی آزاد فرآیند جذب (E) بر حسب (kJ mol^{-1}) از طریق رابطه زیر تعیین شد.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (5)$$

پارامترهای ترمودینامیکی فرآیند از رسم منحنی $\ln(q_e/C_e)$ در مقابل $1/T$ محاسبه شد.

$$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (6)$$

که در آن ΔH آنتالپی فرآیند بر حسب کیلوژول بر مول، ΔS آنتروپی فرآیند جذب بر حسب ژول بر کلوین مول است. شیب خط حاصل، نشان دهنده مقدار ΔH و عرض از مبدا، نشان دهنده پارامتر ΔS است. ظرفیت جذب روی (q_e) به ترتیب با استفاده از روابط زیر بدست آمد:

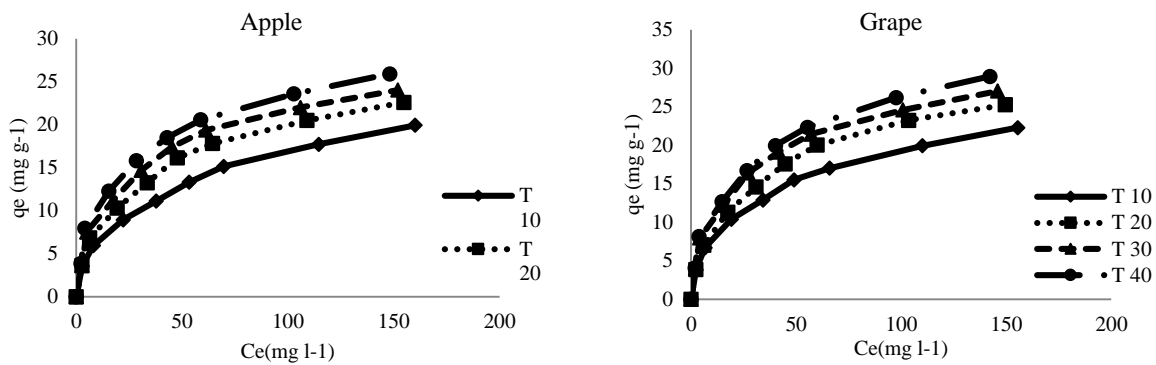
$$q_e = (C_i - C_e) \times \left(\frac{V}{m}\right) \quad (7)$$

C_i و C_e به ترتیب غلظت اولیه و غلظت نهایی روی (میلی گرم در لیتر)، q مقدار یون جذب شده (میلی گرم بر گرم)، m جرم جاذب (گرم) و V حجم محلول (لیتر) است.

نتایج و بحث

تاثیر دما بر میزان جذب روی

با افزایش دما، میزان جذب روی افزایش یافت، بطوریکه با افزایش دمای محیط از ۱۰ به ۴۰ درجه سلسیوس، میزان جذب روی توسط بقایای هرس انگور ز ۲۲ به ۲۹ میلی گرم بر کیلوگرم و بقایای هرس سیب از ۲۰ به ۲۶ میلی گرم بر کیلوگرم افزایش یافت (شکل ۱). بیشترین جذب عناصر در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد و به ترتیب بقایای هرس انگور < بقایای هرس سیب صورت گرفت.



شکل ۱. مقدار روی جذب شده توسط بقایای هرس انگور (Grape) و بقایای هرس سیب (Apple) در دماهای مختلف

برازش غیرخطی داده‌های آزمایشی جذب روی توسط بیوجاذب‌ها با معادلات جذب لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوبینین-رادوشکوویچ با استفاده از برنامه SOLVER انجام گرفت. در جدول ۱ نیز ضریب تبیین و پارامترهای مدل‌های مذکور آورده شده است. نتایج حاصل از بررسی رگرسیونی (R^2) مدل‌های جذب نشان داد که معادلات لانگمویر و فروندلیچ برازش بهتری بر داده‌های جذب روی داشت (جدول ۱) ضرایب معادلات لانگمویر (K_L و q_{max}) و فروندلیچ (n و K_F) با افزایش دما در هر دو جاذب آلی افزایش یافت که این ضرایب در بقایای هرس انگور بیشتر از بقایای هرس سیب بود. بیشترین مقدار q_{max} در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد و به میزان ۳۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم برای بقایای هرس انگور و به میزان ۲۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم برای بقایای هرس سیب بدست آمد. همچنین پارامتر K_T و B در معادله تمکین که به ترتیب مربوط به ظرفیت و شدت جذب می‌باشند، با افزایش دمای محلول افزایش یافت و برای بقایای هرس انگور بیشتر از سیب بدست آمد.

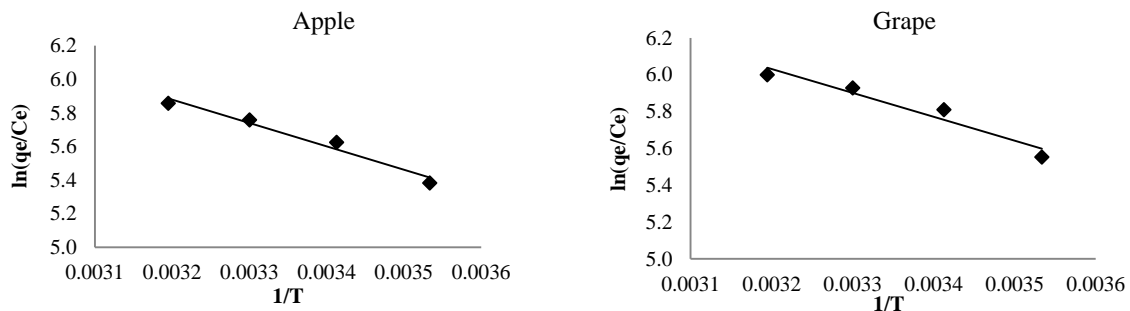
متوسط انرژی آزاد جذب (E) با کمک ضریب β معادله دوبینین-رادوشکوویچ بدست می‌آید که مقدار E برای جذب روی توسط بیوجاذب‌ها کمتر از ۸ کیلو ژول بر مول بدست آمد. حال در صورتیکه در یک فرآیند جذب مقدار E بین ۸ تا ۱۶ کیلو ژول بر مول باشد چنین استنباط می‌گردد که جذب از یک فرآیند شیمیایی تبادل یونی پیروی می‌کند و در صورتیکه مقدار E کمتر از ۸ کیلو ژول بر مول باشد، جذب فیزیکی فرایند غالب در جذب محسوب می‌شود (Gupta, 2001). بنابراین جذب روی توسط بقایای هرس سیب و انگور در این مطالعه تحت تاثیر مکانیسم جذب فیزیکی انجام گرفت.

جدول ۱. پارامترهای مدل‌های ایزوترمی جذب روی توسط بقایای هرس انگور (Grape) سیب (Apple) در دماهای مختلف

Apple				Grape				ظرایب ثابت مدل	مدل ایزوترمی
T=۴۰ °C	T=۳۰ °C	T=۲۰ °C	T=۱۰ °C	T=۴۰ °C	T=۳۰ °C	T=۲۰ °C	T=۱۰ °C		
۲۸	۲۶	۲۵	۲۳	۳۱	۲۹	۲۸	۲۵	$q_{max}(mg\ g^{-1})$	لانگمویر
۰/۰۶	۰/۰۵	۰/۰۴	۰/۰۳	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۴	۰/۰۴	$K_L (L\ mg^{-1})$	
۰/۹۸	۰/۹۸	۰/۹۹	۰/۹۸	۰/۹۸	۰/۹۸	۰/۹۹	۰/۹۸	R^2	
۳/۸	۳/۳	۲/۹	۲/۴	۴/۲	۴/۰	۳/۵	۲/۸	$K_F (mg^{1-1/n} L^{1/n} g^{-1})$	فروندلیچ
۰/۴۰	۰/۴۱	۰/۴۲	۰/۴۲	۰/۴۰	۰/۴۰	۰/۴۱	۰/۴۲	$1/n$	
۰/۹۸	۰/۹۸	۰/۹۹	۱/۰۰	۰/۹۹	۰/۹۸	۰/۹۹	۰/۹۹	R^2	
۵/۱	۴/۹	۴/۷	۴/۱۷	۵/۶	۵/۳	۵/۳	۴/۴	B	تمکین
۰/۹۴	۰/۷۳	۰/۶۴	۰/۵۸	۰/۹۶	۰/۹۴	۰/۶۸	۰/۷۴	$K_T (L\ mg^{-1})$	
۰/۹۷	۰/۹۷	۰/۹۸	۰/۹۶	۰/۹۸	۰/۹۹	۰/۹۸	۰/۹۷	R^2	
۰/۲۸	۰/۲۴	۰/۱۹	۰/۱۷	۰/۳۰	۰/۲۶	۰/۲۲	۰/۲۰	$q_D (mmol\ g^{-1})$	دوبینین-رادوشکوویچ
۰/۰۳	۰/۰۳	۰/۰۴	۰/۰۵	۰/۰۳	۰/۰۳	۰/۰۴	۰/۰۴	$\beta (mol^2\ J^{-2})$	
۴/۱	۳/۸	۳/۵	۳/۲	۳/۹	۴/۰	۳/۴	۳/۶	$E (KJmol^{-1})$	
۰/۹۴	۰/۹۴	۰/۹۳	۰/۹۱	۰/۹۳	۰/۹۴	۰/۹۴	۰/۹۲	R^2	

تعیین پارامترهای ترمودینامیکی جذب عناصر

شکل ۲ نمودار $\ln(q_e/C_e)$ در مقابل $1/T$ در غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر روی را نشان می دهد که تغییرات آنتالپی (ΔH) و آنتروپی (ΔS) به ترتیب شیب خط و عرض از مبدا منحنی هستند. داده های ترمودینامیکی جذب روی توسط جاذبها در جدول ۲ ارائه شده است. مقدار مثبت ΔH نشان دهنده گرماگیر بودن فرآیند جذب و مکان اتصال محکم بین یون فلزی و جاذب است، در حالیکه مقدار منفی ΔH بیانگر گرمازا بودن فرآیند جذب یون فلزی توسط جاذب است. مقادیر مثبت ΔH برای بقایای هرس انگور (۰/۱۶) و بقایای هرس سیب (۰/۱۷) نشان دهنده گرماگیر بودن فرآیند جذب روی توسط جاذبها می باشد. همچنین مقدار مثبت ΔS نمایانگر تمایل جاذب به ماده جذب شونده در محلول و برخی تغییرات ساختاری در جاذب و جذب شونده است. مقادیر منفی ΔG ماهیت خود به خودی بودن فرآیند جذب را نشان می دهد (Gautam و همکاران، ۲۰۱۴). تغییرات انرژی آزاد گیبس واکنش نشان داد که واکنش جذب روی توسط هر دو جاذبهای آلی به صورت خودبخودی است و با افزایش دما انرژی آزاد گیبس منفی تر شده است. در صورتی که در یک فرآیند جذب مقدار ΔG بین ۰ و -۲۰ کیلو ژول بر مول باشد، چنین استنباط می گردد که جذب از یک فرآیند فیزیکی پیروی می کند و در صورتیکه مقدار ΔG بین -۸۰ و -۴۰۰ کیلو ژول بر مول باشد، جذب شیمیایی فرآیند غالب در جذب محسوب می شود. مقادیر انرژی آزاد گیبس مابین صفر و -۲۰ کیلوژول بر مول بود که بیانگر جذب فیزیکی عناصر بر روی جاذبهای آلی است (Sun و همکاران، ۲۰۱۴). نتایج مشابهی توسط Sun و همکاران (۲۰۱۴) برای جذب روی توسط بیوجار ساقه گیاهان مختلف بدست آمد.



شکل ۲. نمودار $\ln K$ در مقابل دما در غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر روی

جدول ۲. پارامترهای ترمودینامیکی جذب روی توسط بیوجاذبها

ΔG (kJ mol ⁻¹)				ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	جاذب
۴۰°C	۳۰°C	۲۰°C	۱۰°C			
-۱۶	-۱۵	-۱۴	-۱۳	۰/۰۰۱	۰/۱۶	بقایای هرس انگور
-۱۵	-۱۵	-۱۴	-۱۳	۰/۰۰۱	۰/۱۷	بقایای هرس سیب

نتیجه گیری

به طور کلی جاذبهای بقایای هرس انگور و سیب کارایی نسبتاً بالایی در جذب و حذف روی از محلول های آبی را داشتند و کارایی حذف روی توسط بقایای هرس انگور بیشتر از بقایای هری سیب بدست آمد که می توان به سطح ویژه بالای بیوجار بقایای هرس انگور نسبت داد ولی اظهار نظر دقیق تر، به مطالعات بیشتر و شناسایی گروه های عاملی با FTIR یا NMR نیاز دارد. با افزایش دما، راندمان جذب افزایش یافت و بیشترین جذب در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد بدست آمد. بنابراین، در تصفیه آب و فاضلاب اقدامات اولیه مانند افزایش دما می تواند بر کارایی تصفیه بیفزاید. همچنین در بین معادلات جذب، معادلات لانگمویر و فروندلیچ برآزش بهتری با داده های آزمایش یافتند. نتایج حاصل از این آزمایش بیانگر آن است که استفاده از این جاذبها برای حذف روی از محلول های آبی مناسب و کارآمد است.



منابع

- Ahmad, R. 2004. Sawdust: cost effective scavenger for the removal of chromium (iii) ions from aqueous solutions. *Water, Air and Soil Pollution*, 83, 163-169.
- Daifullah, A. A. M., Girgis, B. S. and Gad., H. M. H. 2003. Utilization of agro-residues (rice husk) in small waste water treatment plants. *Materials Letters*, 57, 1723-1731.
- Gautam, R. K. Mudhoo, A. Lofrano, G. and Chattopadhyaya, M. C. 2014. Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 239-259.
- Giraldo, L. and Moreno, J. C. 2008. Pb (II) and Cr (VI) adsorption from aqueous solution on activated carbons obtained from sugar cane husk and sawdust, *Analytical and Applied Paralysis*, 81, 278-284.
- Gupta, V. K. Gupta, M. and Sharma, S. 2001. Process Development for the Removal of Lead and Chromium from Aqueous Solution Using Red "Mud- An Aluminium Industry Waste". *Journal Water Research*, 35(5), 1125-1134.
- Rahmani, A. Zavvar Mousavi, H. and Fazli, M. 2010. Effect of nanostructure alumina on adsorption of heavy metals. *Desalination*, 253, 94-100.
- Sun, J. Lian, F. Liu, Z. Zhu, L. and Song, Z. 2014. Biochars derived from various crop straws: characterization and Cd (II) removal potential. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 106, 226-231.



16th Iranian Soil Science Congress

University of Zanjan, Iran, August 27-29, 2019



Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health

Study of zinc adsorption thermodynamics by grape and apple pruning residue

Hamzenejad¹, R., Sepehr², E.

¹ PhD Graduated, Department of Soil Science, Urmia University, Urmia

² Associate Prof., Department of Soil Science, Urmia University, Urmia

Abstract

In order to study the thermodynamic of zinc (Zn) adsorption by grape and apple pruning residues, batch experiments carried out with different initial concentration of Cd (0 to 200 mg/L) at four temperature (10, 20, 30, 40 °C) with 0.03 M NaNO₃ as a background solution. The results showed that the adsorption capacity of adsorbents increased with increasing temperature, indicating the endothermic nature of the Zn adsorption process. Among adsorption models, Langmuir and Freundlich models were better fitted for experimental data compared to Temkin and Dubinin-Radushkevich models and the sorption capacity factors (q_{max} , K_F , K_T , q_D) and sorption energy factors (n , K_L , B) of grape pruning residue was more than apple pruning residue. The sorption energy parameter (E) of Dubinin-Radushkevich isotherm and Gibbs free energy change (ΔG) indicated that the Cd adsorption processes were physical and spontaneous. This study demonstrated the feasibility of the grape and apple pruning residues to be as a potential low-cost adsorbent for Zn removal from aquatic systems.

Keywords: Bioadsorbent, adsorption capacity, adsorption temperature.

* Corresponding author, Email: r.hamzenejad@urmia.ac.ir