

شبررسی جذب سرب از محلولهای آبی توسط جاذبهای آلی اصلاح شده

جواد عبدالهی قره‌کند^۱، ابراهیم سپهر^۲
 ۱- دانشجوی دکتری خاکشناسی دانشگاه ارومیه، ۲- دانشیار گروه علوم خاک دانشگاه ارومیه

چکیده

این تحقیق با هدف افزایش میزان حذف سرب از محلولهای آبی (۰ تا ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر) توسط جاذبهای آلی اصلاح شده ساقه آفتابگردان، کاه گندم و ساقه ذرت با بیکربنات سدیم و بررسی همدماهای جذب سرب انجام شد. برآزش داده‌های آزمایشی جاذبهای اصلاح شده با مدل‌های جذب نشان داد که مدل لانگمویر و فروندلیچ نسبت به مدل تمکین برآزش بهتری داشتند. حداکثر جذب تک لایه‌ای لانگمویر (q_{max}) ساقه آفتابگردان، کاه گندم و ساقه ذرت اصلاح شده نسبت به نوع اصلاح نشده آنها به ترتیب حدود ۲۹۳، ۳۰۵ و ۳۹۴ درصد بیشتر بود. با اصلاح جاذبهای آلی فاکتور جداسازی (R_L) از ۰/۷۳ تا ۰/۱۶ برای جاذبهای اصلاح نشده به ۰/۹۳ تا ۰/۰۷ (جذب مطلوب تر سرب) رسید. همچنین با اصلاح جاذبهای آلی کارایی حذف سرب نیز افزایش یافت. بطور کلی اصلاح شیمیایی این جاذبهای آلی با بیکربنات سدیم توانست کارایی و ظرفیت آنها را در حذف سرب از محلولهای آبی بالا ببرد.

واژه‌های کلیدی: سرب، بیکربنات سدیم، لانگمویر، جاذبهای آلی، اصلاح شده

مقدمه

آلودگی ناشی از سرب در اثر فرایندهای ذوب و گداخت استخراج معدن و فعالیت‌های دیگر به وجود می‌آید. سرب در صنایع مختلفی از جمله صنایع تولید باطری، فعالیت‌های معدنی، تولید رنگ، رادیاتورسازی و بلورسازی بکار می‌رود و به همین دلیل مقدار زیادی از آن از طریق پساب این واحدها به محیط زیست افزوده می‌شود (Babarinde et al, ۲۰۰۶). استفاده از ترکیبات ارزان قیمت بویژه بقایای محصولات کشاورزی می‌توانند پتانسیل قابل توجهی برای حذف فلزات سنگین داشته باشند و از نظر محیط زیست نیز شرایط مساعدی را ایجاد نمایند (Kumar, ۲۰۰۶). با توجه به فراهمی بالای انواع بقایای گیاهی و هزینه کم این بقایا استفاده از آنها در حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی بسیار مهم است. بقایای گیاهی اصلاح شده نسبت به بقایای گیاهی خام از ظرفیت و کارایی جذب بیشتری برای عناصر سنگین برخوردار هستند. Cesar و همکاران (۲۰۰۴) استفاده از پوسته سبوس اصلاح شده را به عنوان یک جاذب طبیعی برای فلزات کادمیوم و سرب مورد مطالعه قرار دادند و مشاهده کردند که پوسته سبوس اصلاح شده با هیدروکسید سدیم ۷۵/۰ مولار در مقایسه با سبوس خام از ظرفیت جذب بیشتری برای هر دو کاتیون برخوردار بود. Upendra و Manas (۲۰۰۶) کادمیوم را توسط سبوس برنج اصلاح شده توسط کلروهیدرین، هیدروکسید سدیم و بیکربنات سدیم را مطالعه کردند و بیکربنات سدیم را با توجه به کارایی بالای آن در اصلاح شیمیایی سبوس و با توجه به هزینه‌های کم تهیه آن به عنوان محلول اصلاحی ارجح پیشنهاد دادند. این تحقیق با هدف اصلاح شیمیایی جاذبهای آلی (ساقه آفتابگردان، کاه گندم و ساقه ذرت) توسط بیکربنات سدیم و مقایسه میزان حذف سرب از محلولهای آبی توسط این جاذبهای اصلاح شده و اصلاح نشده (خام) انجام شد.

مواد و روش‌ها

بقایای گیاهی شامل کاه گندم، ساقه ذرت، ساقه آفتابگردان از استانهای آذربایجان شرقی و غربی انتخاب شدند. تمامی نمونه‌های گیاهی پس از شستشو و خشک شدن در دمای ۶۵ درجه سانتیگراد به مدت ۴۸ ساعت، آسیاب شده و در ظروف پلی‌اتیلنی نگهداری شدند. پارامترهای بیوشیمیایی و شیمیایی این بقایای گیاهی اندازه‌گیری شد. مقدار خاکستر (ash) نمونه‌های گیاهی به روش سوزاندن در کوره، کربن آلی به روش اکسیداسیون مرطوب در مجاورت بی‌کرومات پتاسیم و اسید سولفوریک غلیظ (Nelson and Summers, ۱۹۸۲) و نیتروژن کل آنها پس از هضم به روش کج‌دال (Bremner and Mulvaney, ۱۹۸۲) اندازه‌گیری شد. برای تعیین همی سلولز، سلولز و لیگنین بقایا از روش مرحله‌ای Van Soest and Wine (۱۹۶۸) استفاده شد. به منظور تهیه جاذب اصلاح شده (خام) بقایای گیاهی با اندازه قطر (۵/۰ تا ۱ میلی‌متر) جداسازی شده و بعد از شستشو با آب مقطر و خشک کردن در آن مورد استفاده قرار گرفت. برای تهیه جاذبهای اصلاح شده از این بقایای گیاهی مقدار ۱۰۰ گرم از جاذب اصلاح نشده به ۲ لیتر محلول بیکربنات سدیم ۵/۰ نرمال اضافه شد و بعد از مخلوط کردن به مدت ۴ ساعت، مازاد بیکربنات سدیم با آب مقطر شستشو گردید و سپس خشک گردید (Upendra and Manas, ۲۰۰۶). آزمایش جذب بصورت سیستم ناپیوسته در غلظتهای مختلف سرب (۰ تا ۱۰۰ mg L⁻¹) بطور همزمان بر روی ۲۰/۰ g از این سه جاذب آلی اصلاح شده و اصلاح نشده انجام گرفت. در انتهای آزمایش غلظت سرب باقیمانده در محلول با استفاده از دستگاه جذب اتمی (AA-۶۳۰۰ Shimadzu) اندازه‌گیری شد. مقدار سرب جذب شده بر روی جاذب (mg g⁻¹) توسط معادله (۱) محاسبه شد.

$$q_e = (C_i - C_e) * V / m$$

معادله (۱)

چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران - شیمی حاصلخیزی و تغذیه گیاه

در این معادله C_i و C_e به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی سرب ($mg L^{-1}$) و m وزن جاذب مورد استفاده (g)، V حجم محلول (L) و q_e نشاندهنده میزان جذب سرب در واحد وزن جذب کننده ($mg g^{-1}$) است. معادلات جذب شامل معادله‌های لانگمویر (۲)، فروندلیچ (۳) و تمکین (۴) از طریق نرم‌افزار ۱.۰۴ CurvrExpert با داده‌های حاصل از آزمایش برآزش داده شد.

$$q_e = q_c (1 + K_L C_e) / (K_L C_e q_{max}) \quad \text{معادله (۲)}$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{معادله (۳)}$$

$$q_e = A + K_T \ln C_e \quad \text{معادله (۴)}$$

کارایی روش مذکور (RE) و فاکتور جداسازی لانگ مویر (R_L) با استفاده از روابط زیر محاسبه گردید:

$$RE = (C_i - C_e) / C_i * 100$$

$$R_L = 1 / (1 + K_L C_i)$$

نتایج و بحث

ترکیب شیمیایی و بیوشیمیایی بقایای گیاهی مورد استفاده در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱ - ترکیب شیمیایی و بیوشیمیایی بقایای گیاهی مورد استفاده

C/N	Total N	Total C	(خاکستر Ash)	لیگنین	سلولز	همی سلولز	بقایای گیاهی
(%)							
۶/۵۹	۷۵/۰	۵/۴۴	۵/۴	۲/۱۰	۵/۳۱	۲/۲۵	ذرت
۲/۳۸	۰۵/۱	۱/۴۰	۱/۱۴	۱/۱۴	۳۹	۹/۲۰	آفتابگردان
۳/۶۱	۷/۰	۹/۴۲	۲/۱۰	۱۲	۲۳	۱/۳۰	گندم

ترتیب برآزش غیرخطی داده‌ها با ایزوترمهای جذب برای ساقه آفتابگردان و ذرت اصلاح نشده به صورت مدل فروندلیچ < لانگمویر < تمکین و برای کاه گندم اصلاح نشده به صورت مدل لانگمویر < تمکین < فروندلیچ بود (جدول ۲). بررسی ضرایب رگرسیونی (R^2) لانگمویر (۹۸/۰)، فروندلیچ (۹۶/۰-۹۷/۰) و تمکین (۹۶/۰-۸۸/۰) نشان داد که این معادلات واکنش جذب سرب روی جاذبه‌های آلی اصلاح شده را می‌توانند توصیف کنند و در این میان معادله لانگمویر بالاترین میزان برآزش را داشت (جدول ۳). در ساقه آفتابگردان اصلاح شده و اصلاح نشده پارامترهای ظرفیت جذب (K_F , A , q_{max}) و شدت جذب (K_T , $1/n$) در مقایسه با کاه گندم و ساقه ذرت بیشتر بود (جدول ۲ و ۳). همچنین تمامی این ضرایب برای جاذبه‌های آلی اصلاح شده بیشتر از جاذبه‌های آلی اصلاح نشده بودند که نشان از افزایش ظرفیت و کارایی حذف سرب توسط جاذبه‌های مورد مطالعه بعد از اصلاح شیمیایی آنها می‌باشد. ضریب K_L برای ساقه آفتابگردان و کاه گندم اصلاح شده نسبت به نوع اصلاح نشده آنها کاهش پیدا کرد. حداکثر جذب تک لایه‌ای لانگمویر (q_{max}) ساقه آفتابگردان اصلاح شده (۸۱/۳۹ گرم بر کیلوگرم) نسبت به کاه گندم اصلاح شده (۷۲/۳۰ گرم بر کیلوگرم) و ساقه ذرت اصلاح شده (۸۳/۲۴ گرم بر کیلوگرم) به ترتیب حدود ۲۶ و ۶۰ درصد بیشتر بود. حداکثر جذب تک لایه‌ای لانگمویر (q_{max}) ساقه آفتابگردان اصلاح شده (۸۱/۳۹ گرم بر کیلوگرم) نسبت به حداکثر جذب تک لایه‌ای ساقه آفتابگردان اصلاح نشده (۱۲/۱۰ گرم بر کیلوگرم) حدود ۲۹۳ درصد بیشتر بود. حداکثر جذب تک لایه‌ای لانگمویر (q_{max}) کاه گندم اصلاح شده (۷۲/۳۰ گرم بر کیلوگرم) و ساقه ذرت اصلاح شده (۸۳/۲۴ گرم بر کیلوگرم) نسبت به کاه گندم اصلاح نشده (۵۹/۷ گرم بر کیلوگرم) و ساقه ذرت اصلاح نشده (۰۳/۵ گرم بر کیلوگرم) به ترتیب حدود ۳۰۵ و ۳۹۴ درصد بیشتر بود. این موضوع نشان می‌دهد که با اصلاح شیمیایی این جاذبه‌های آلی با بیکربنات سدیم، ظرفیت جذب سرب توسط این جاذبه‌ها بشدت افزایش یافته است. نتایج مطالعات Tarley و همکاران (۲۰۰۴) نشان داد که پوسته شلتوک اصلاح شده نسبت به پوسته شلتوک خام از ظرفیت بیشتری برای جذب سرب برخوردار است و همچنین مطالعات ایزوترم جذب نشان داد که معادله لانگمویر نسبت به معادله فروندلیچ دارای برآزش بیشتری بود. کارایی حذف سرب توسط ساقه آفتابگردان اصلاح نشده ۹۹-۹۴ درصد و برای کاه گندم اصلاح نشده ۹۷-۸۵ درصد و برای ساقه ذرت اصلاح نشده ۹۵-۵۵ درصد بود. در حالیکه کارایی حذف سرب توسط ساقه آفتابگردان اصلاح شده به ۹۹-۹۷ درصد و برای کاه گندم اصلاح شده ۹۸-۹۶ درصد و برای ساقه ذرت اصلاح شده ۹۷-۹۵ درصد رسید. با توجه به محاسبات انجام شده بر اساس معادله لانگمویر، فاکتور جداسازی (R_L) برای جاذبه‌های آلی اصلاح نشده بین ۰۱۶/۰-۷۳/۰ بدست آمد در حالیکه مقدار این فاکتور برای جاذبه‌های آلی اصلاح شده بین ۰۰۷/۰-۹۳/۰ بدست آمد که نشان‌دهنده افزایش جذب مطلوب سرب بر روی جاذبه‌های اصلاح شده مورد بررسی می‌باشد. بطور کلی با توجه به نتایج حاصل از این تحقیق، فعال‌سازی شیمیایی یا اصلاح شیمیایی این جاذبه‌های آلی با بیکربنات سدیم توانست کارایی آنها را در حذف سرب از محلولهای آبی بالا ببرد.

جدول ۲- پارامترهای همدمای جذب سرب برای جاذبه‌های آلی اصلاح نشده (خام)



چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران - شیمی حاصلخیزی و تغذیه گیاه

تمکین				فروندلیچ				لانگمویر				نوع جاذب		
SE	R ²	K _T	A	SE	R ²	K _L (L g ⁻¹)	1/n	SE	R ²	K _L (L g ⁻¹)	q _{max} (mg g ⁻¹)			
۷۶/۰	۰	۹۵/۰	۶۲/۱	۸۱/۰	۴	۳۵/۰	۹۹/۰	۸۹/۳	۵۱۴/۰	۴۰/۰	۹۸/۰	۷۱۷/۰	۱۲/۱۰	افتابگردا ن
۵۶/۰	۰	۹۶/۰	۴۷/۱	۳۱/۰	۳	۶۷/۰	۹۵/۰	۸/۲	۳۹۵/۰	۴۹/۰	۹۷/۰	۷۰۱/۰	۵۹/۷	گندم
۵۰/۰	۰	۸۸/۰	۵۹۵/۰	۱۱/۰	۱	۲۴/۰	۹۸/۰	۷۹/۰	۳۸۱/۰	۴۰/۰	۹۳/۰	۰۷۷/۰	۰۳/۵	ذرت

جدول ۳- پارامترهای همدمهای جذب سرب برای جاذب‌های آلی اصلاح شده با بیوکرینات سدیم

تمکین				فروندلیچ				لانگمویر				نوع جاذب		
SE	R ²	K _T	A	SE	R ²	K _L (L g ⁻¹)	1/n	SE	R ²	K _L (L g ⁻¹)	q _{max} (mg g ⁻¹)			
۱۶/۱	۸۴/۰	۸۶/۲	۰۲/۰	۵۸/۰	۰	۹۷/۰	۸۹/۴	۱۲/۰	۱	۵۴/۰	۹۸/۰	۰۱۲/۰	۸۱/۳۹	افتابگردا ن
۹۸/۰	۸۶/۰	۴۲/۲	۶۲/۰	۶۰/۰	۰	۹۷/۰	۶۹/۳	۸۷/۰	۰	۵۵/۰	۹۸/۰	۱۳۵/۰	۷۲/۳۰	گندم
۸۸/۰	۹۴/۰	۳۱/۲	۸۷/۰	۷۱/۰	۰	۹۶/۰	۱۰/۳	۸۱/۰	۰	۶۳/۰	۹۸/۰	۱۴۵/۰	۸۳/۲۴	ذرت

منابع

- Bremner J.M. and Mulvaney C.S. ۱۹۸۲. Nitrogen-total. in: A.L. Page (Ed.), Methods of Soil Analysis. American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin, Pp. ۵۹۵-۶۲۴.
- Babarinde, N. A. A., Babalola, J. O. and Sanni, R. A. ۲۰۰۶. Biosorption of lead ions from aqueous solution by maize leaf. International Journal of Physical Sciences, Vol. ۱ (۱), pp: ۲۳- ۲۶.
- Cesar, R.T.T., Sergio, L.C.F. and Marco, A.Z.A. ۲۰۰۴. Use of modified rice husks as a natural solid adsorbent of trace metals: characterisation and development of an online preconcentration system for cadmium and lead determination by FAAS. Microchemical Journal. ۷۷: ۱۶۳-۱۷۵.
- Kumar, U. ۲۰۰۶. Agricultural products and by-products as low cost adsorbent for heavy metal removal from water and wastewater: A review. Scientific Research and Essay. Vol. ۱(۲): ۳۳- ۳۷.
- Nelson D.W. and Sommers, L.P. ۱۹۸۲. Total carbon, organic carbon and organic matter. in: A.L. Page (Ed.), Methods of Soil Analysis. American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin, Pp. ۵۳۹-۵۷۹.
- Tarley, C.R.T., Ferreira, S.L.G., and Arruda, M.A.Z. ۲۰۰۴. Use of modified rice husks as a natural solid adsorption of Traka metals: Characterization and development of on-line preconcentration system for cadmium and lead Determination by FASS. J. Microchemical. ۷۷: ۱۶۳-۱۷۵.
- Upendra, K. and Manas, B. ۲۰۰۶. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. Bioresource Technology. ۹۷: ۱۰۴-۱۰۹.
- Van Soest P.J. and Wine R.H. ۱۹۶۸. Determination of lignin and cellulose in acid detergent fiber with permanganate. Journal of the AOAC. Offic. Anal. Chem. ۵۱: ۷۸۰-۷۸۵.

Abstract

To compare the removal of lead (Pb(II)) from aqueous solutions, an experiment was conducted with three unmodified biosorbents (sunflower stalks, wheat straw and corn stalks) and chemically modified of these biosorbents (with NaHCO₃) with initial concentration of Pb(II) (۰ - ۱۰۰ mg L⁻¹). Isothermal adsorption tests showed that the Langmuir and Freundlich models had a better fitness than the Temkin model for removal of lead by chemically modified biosorbents. Maximum mono layer adsorption (q_{max}) of modified sunflower stalks, wheat straw and corn stalks increased ۲۹۳, ۳۰۵ and ۳۹۴ percent compared with the unmodified biosorbents, respectively. With the modification of biosorbents separation factor of Langmuir (R_L) increased from ۰.۰۱۶- ۰.۷۳ to ۰.۰۷-۰.۹۳ and removal efficiency showed the same trend. Finally, it is concluded that the chemical modification



چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران - شیمی حاصلخیزی و تغذیه گیاه

of the biosorbents with NaHCO_3 could significantly increase the efficiency and capacity removal of lead from aqueous solutions.