مطالعه سینتیک جذب مستوسطبقایای هرس درخت سیب و انگور

رقیه حمزه نژاد*[1] و ابراهیم سپهر [2]
دانشجوی دکتری گروه علوم خاک، دانشگاه ارومیه ۲- دانشیار گروه علوم خاک، دانشگاه ارومیه

چکیده
به منظور بررسی تاثیر زمان تماس بر کارایی حذف مس توسط بقایای هرس درخت سیب و انگور و بیوچار آن‌ها از محلول‌های آبی، آزمایشی بصورت بچ با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم برلیتر کادمیوم در زمان‌های مختلف (۰تا ۲۴۰دقیقه) انجام گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس، کارایی حذف و ظرفیت جذب مس افزایش یافت. برازش داده‌های آزمایشی با مدل‌های شبه‌درجه‌اول، دوم و ایلویچ نشان داد که مدل شبه‌درجه‌دوم (R^2=۹۹/۰) نسبت به دو مدل دیگر برازش بهتری داشت و ظرفیت جذب مس مدل شبه‌درجه‌دوم برای بیوچار انگور و سیب به ترتیب ۱۰ و ۹ میلی‌گرم‌برگرم محاسبه گردید. مقایسه‌ی مقادیر ضرایب سرعت جذب k_1 و k_2 برای شبه‌درجه‌اول و دوم نشان داد که سرعت جذب مس بر روی جاذب انگور و بیوچار انگور سریعتر از جاذب سیب و بیوچار سیب می‌باشد.
واژه‌های کلیدی: بیوچار درخت سیب و انگور، سینتیک جذب، مس.

مقدمه
افزایش فلزات سنگین به محیط زیست در نتیجه توسعه سریع صنایع و تکنولوژی روز به روز در حال افزایش است و سمیت حاصل از این مواد و تجمع زیستی آن‌ها در زنجیره غذایی، تبدیل به یک تهدید جدی برای محیط زیست و سلامت بشر شده است. مس یکی از عناصر ضروری برای گیاهان و حیوانات است که مقدار زیاد آن برای تمامی موجودات زنده ایجاد سمیت می کند (Xu و همکاران، ۲۰۰۶). اگر مس بیش از حد نیاز به بدن برسد، با ایجاد اختلال در جذب آهن و روی، باعث کم خونی و فقر آهن می‌شود و بر باروری تاثیر منفی می‌گذارد. مقدار مجاز مس در آب شهری ۳/۱ ppm تعیین شده است (Zhuang et al., ۲۰۰۸). 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. از مزایای این روش، امکان جذب انتخابی، امکان احیاء و بازیابی فلزات، بالا بودن نسبی سرعت فرایند عدم تولیدنشدن لجن است (El-Said, ۲۰۱۰). جذب فلزات سنگین توسط مواد لیگنوسلولزی ممکن است به علت وجود کربوهیدرات‌ها و ترکیبات فنلی بوده که با داشتن گروه‌های کربوسیل، هیدروکسیل، سولفات، فسفات و آمینی در ساختار خود با یون‌های فلزی پیوند تشکیل داده و منجر به حذف این عناصر از پساب میگردند (Bulut and Tez, ۲۰۰۶). حذف سرب از محلول آبی با کربن فعال به دست آمده از الیاف نیشکر و خاك اره، در سال ۲۰۰۶ توسط Giraldo و همکارانش انجام شد که میزان جذب سرب در pH بهینه ۵ به ترتیب معادل ۶ و ۶/۳ میلی گرم سرب بر گرم جاذب در غلظت ۱۲۰ و ۵ میلی‌گرم بر لیتر و زمان تعادل ۶۰ دقیقه به دست آمد. هدف از این پژوهش مطالعه سینتیک جذب مس توسط دو جاذب درخت سیب و انگور و بیوچار آن‌ها و تعیین اثر زمان تماس بر ظرفیت جذب مس از محلول های آبی است.

مواد و روش‌ها
در این آزمایش بقایای هرس سیب و انگور جمع آوری و پس از هواخشک نمودن به قطعات یک سانتی متری خرد و توسط آون در دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد 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 الك با مش های ۳۵ (کمتر از نیم میلی‌متر) عبور داده شدند. 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 الك با مش‌های ۳۵ (کمتر از نیم میلیمتر) عبور داده شدند. برای تهیه بیوچار درخت سیب و انگور، بقایای هرس بعد از خشک شدن در آون، در کوره بدون حضور اکسیژن در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴ ساعت به بیوچار تبدیل شدند. سپس با آسیاب آزمایشگاهی آسیاب شده و ذرات از الك با مش های ۳۵ (کمتر از نیم میلیمتر) عبور داده شدند.

برای بررسی سینتیک جذب فلز مس بر روی درخت سیب و انگور و بیوچار آن‌ها، مقدار ۱/۰ گرم از پودر درخت سیب و انگور و بیوچار آن‌ها را در لوله‌های آزمایش ریخته و ۱۰ ml از محلول ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر مس با قدرت یونی ۰/۰۳ مولار $NaNO_3$ به آن افزوده و در زمان‌های مختلف (۰، ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰ ثانیه و ۱، ۲، ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۹۰، ۲۴۰، ۱۲۰ دقیقه) شیک گردیدند. پس از جداسازی محلول رویی توسط سانتریفیوژ، مقدار مس با استفاده از دستگاه جذب اتمی قرائت شد. کارایی حذف کادمیم توسط نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی، در زمان‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. درصد حذف کادمیوم (RE) و ظرفیت جذب(q) به ترتیب با استفاده از روابطه (۱) و (۲) بدست می آید:

$$q_e=(C_i-C_e)\times 100/m \times V \quad (1)$$

$$RE=(C_i-C_e/C_i) \quad (2)$$

C_i و C_e به ترتیب غلظت اولیه و غلظت نهایی کادمیوم ($mg\ L^{-1}$)، q مقدار یون جذب شده ($mg\ g^{-1}$)، m جرم جاذب (گرم) و v حجم محلول(لیتر) است. سپس نتایج بر روی معادلات شبه درجه اول، شبه درجه دوم و ایلویچ برازش داده شد.

معادله شبه درجه اول:

$$Log(q_e-q_t)=Logq_e-k_1t/2.303 \quad (3)$$

معادله شبه درجه دوم:

$$t/q_t=(1/K_2q_e^2)+t/q_e \quad (4)$$

معادله ایلویچ:

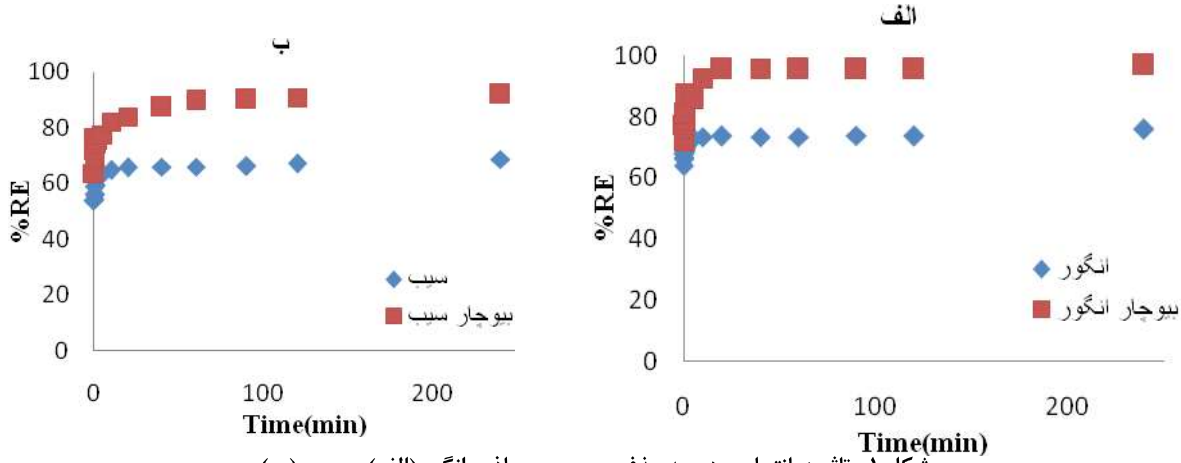
$$q_t=(1/\ )Ln(\ )+(1/\ )Lnt \quad (5)$$

که k_1 و K_2، ثابت‌های سرعت جذب (گرم بر میلی‌گرم بر دقیقه)، q_e و q_tبه ترتیب ظرفیت جذب در زمان تعادل و زمان t (میلی‌گرم بر گرم)، α (میلی‌گرم بر گرم بر دقیقه) و β/۱(میلی‌گرم بر گرم)، ظرایب معادله ایلویچ می‌باشند.

نتایج و بحث

تاثیر زمان تماس

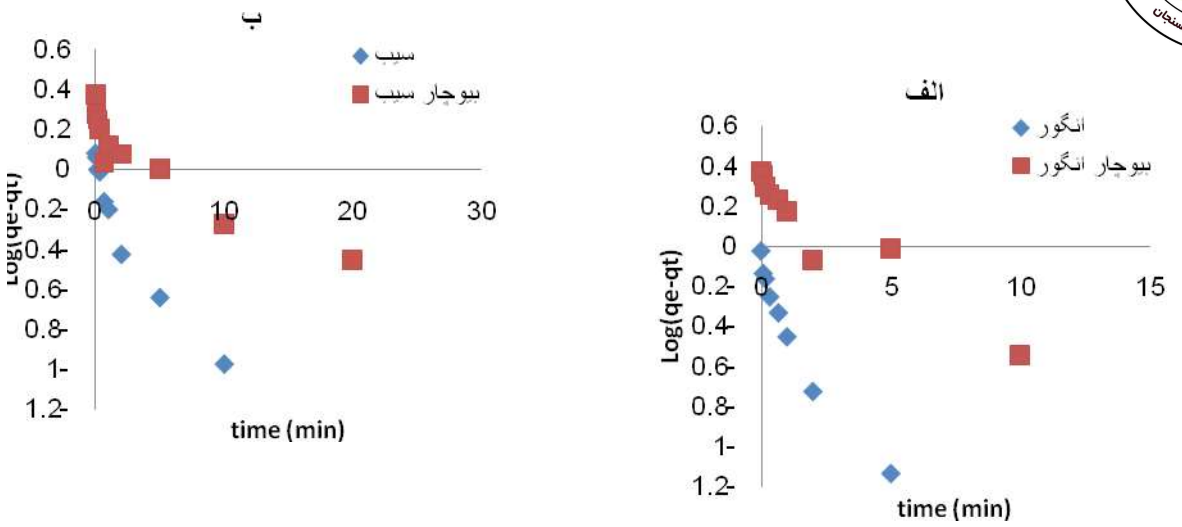
شکل (۱) کارایی حذف مس در زمان‌های مختلف توسط جاذب‌های سیب و انگور و بیوچار آن‌ها را نشان می‌دهد. کارایی حذف مس توسط بیوجاذب‌ها با افزایش زمان تماس افزایش و در یک زمان مشخص ثابت ماند. با افزایش زمان تماس از ۰ به ۲۰ دقیقه در بیوچار انگور، کارایی حذف از ۷۲% به ۹۶% افزایش یافت و پس از گذشت ۲۰ دقیقه، کارایی فرایند تغییر چندانی نکرد، همچنین در بیوچار سیب با افزایش زمان تماس از ۰ به ۴۰ دقیقه، کارایی حذف از ۶۴% به ۸۸% افزایش یافت و پس از گذشت ۴۰ دقیقه، تعادلی بین یون‌های مس و جاذب ایجاد گردید که نتیجه کاهش سایت‌های فعال با گذشت زمان میباشد. به طور کلی با افزایش زمان واکنش، زمان تماس میان یون‌های آلاینده و جاذب افزایش یافته و یون‌ها زمان بیشتری را برای اتصال مکان‌های جذب موجود بر سطوح ذرات دارند. زمان تعادل برای جاذب انگور و سیب نیز به ترتیب در زمان ۱۰ و ۲۰ دقیقه بدست آمد. برای بیوچار انگور در مقایسه با بیوچار سیب زمان تعادل کمتر و کارایی حذف بالا بود. El-Said (۲۰۱۰) در زمان تعادل ۲ ساعت، بیشینه میزان حذف ۲۰ میلی گرم بر لیتر سرب را ۸۷ درصد به وسیله‌ی شلتوك برنج و ۹۵ درصد به وسیله‌ی بیوچار آن گزارش کرد. همچنین Ghasemi و همکاران (۲۰۱۳) در مطالعه‌ای از بیوچار درخت انگور برای حذف نیکل از محلول‌های آبی استفاده کردند و مشاهده نمودند که در ابتدای آزمایش با افزایش زمان تماس، میزان حذف نیکل به شدت افزایش یافت و پس از گذشت ۲۰ دقیقه از آزمایش، میزان حذف تغییر چندانی نکرد و به تعادل رسید.



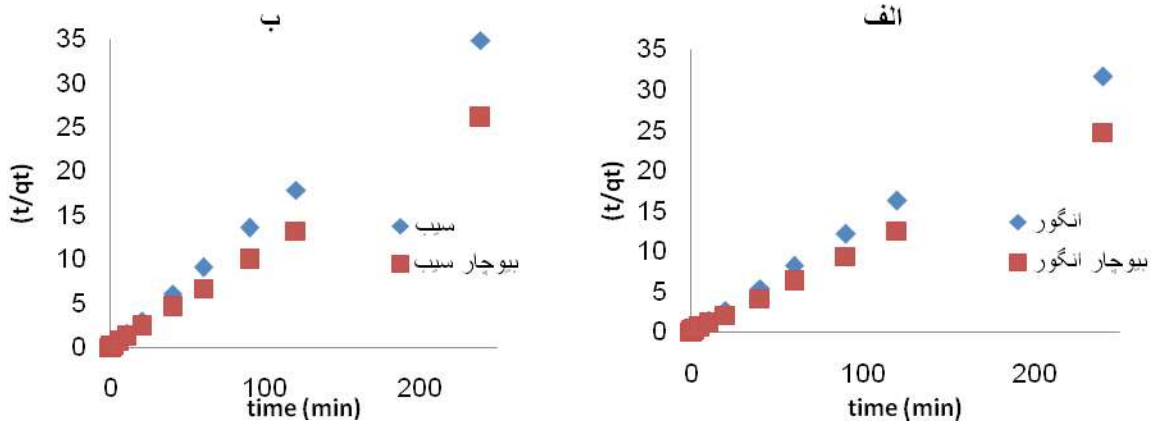
شکل ۱- تاثیرزمانتماسبردرصدحذفمس بر روی جاذب انگور (الف) و سیب (ب)

سینتیک جذب

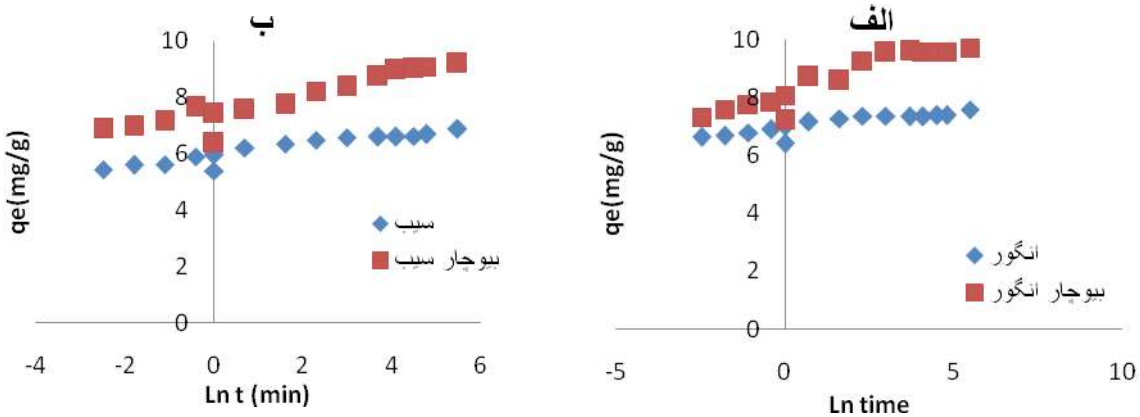
معادلات سینتیکی شبه درجه اول و دوم و ایلویچ با داده‌های حاصل از آزمایش‌های سینتیک جذب در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر مس برازش داده شد. شکل های ۲، ۳ و ۴ به ترتیب نتایج مطالعه سینتیکی شبه درجه اول و دوم و ایلویچ را در فرایند جذب در حضور جاذب انگور و سیب و بیوچار آن‌ها نشان می‌دهد. در جدول ۱ نیز نتایج حاصل از برازش داده‌ها بر روی مدل‌های سینتیکی ارائه شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود، مدل‌های شبه درجه دوم (R^2=۹۹/۰) نسبت به شبه درجه اول (R^2=۸۶/۰ -۹۴/۰) و ایلویچ (R^2=۷۸/۰ -۸۹/۰) برازش بهتری یافته اند و فرایند جذب از مدل شبه مرتبه دوم تبعیت کرد.



شکل ۲- برازشمدلسینتیک شبه درجه اولبرداده‌هایجذبمس بر روی جاذب انگور (الف) و سیب (ب)



شکل ۳- برازشمدلسینتیک شبه درجه دومبرداده‌هایجذبمس بر روی جاذب انگور (الف) و سیب (ب)



شکل ۴- برازشمدلسینتیک ایلوویچبرداده‌هایجذبمس بر روی جاذب انگور (الف) و سیب (ب)

سینتیك جذب برای تعیین مکانیسم کنترل فرایندهای جذب سطحی استفاده می شود. در مدل شبه درجه اول سرعت تغییرات برداشت جسم حل شده در زمان بطور مستقیم متناسب با تغییرات در غلظت اشباع و مقدار برداشت جاذب با زمان میباشد. در حالیکه مدل شبه درجه دوم بر اساس ظرفیت جذب فاز جامد می‌باشد و سرعت جذب را وابسته به جذب شیمیایی فرض می کند. مقایسه‌ی مقدار ضرایب سرعت k_1 و k_2 برای شبه درجه اول و دوم برای دو جاذب انگور و سیب نشان داد که سرعت جذب سطحی

مس بر روی جاذب انگور و بیوچار انگور سریعتر از جاذب سیب و بیوچار سیب می‌باشد (جدول ۱). همچنین مقدار ظرفیت جذب (q_e) از معادله شبه درجه دوم برای بیوچار انگور و سیب به ترتیب ۱۰ و ۹ میلی‌گرم بر گرم بدست آمد که بیانگر ظرفیت جذب بالای بیوچار انگور در مقایسه با بیوچار سیب می‌باشد. مقدار q_e شبه درجه اول با مقدار q_e داده‌های آزمایش هم‌خوانی ندارد که دلیل این امر را می‌توان ناتوانی معادله شبه درجه اول در برازش داده‌های آزمایش و وجود تاخیر زمانی به علت لایه پیوندی یا مقاومت خارجی در شروع فرایند جذب دانست. در اکثر مطالعات، مدل شبه درجه اول برازش خوبی از داده‌های آزمایش را نمی‌دهد و مقدار q_e را کم‌براورد می‌کند، در حالیکه مدل شبه درجه دوم برخلاف سایر معادلات، برازش خوبی برای طیف وسیعی از مطالعات ارائه می‌نماید (Reddad et al., ۲۰۰۲).

جدول ۱-نتایجحاصلازبرازشداده‌هابرروی‌مدل‌هایسینتیکیجذب

مدل سینیتیکی	ظرایب ثابت مدل	انگور	بیوچار انگور	سیب	بیوچار سیب
شبه درجه اول	K_1 ($g.mg^{-1}\ min^{-1}$)	۴۸/۰	۱۹/۰	۲۴/۰	۰۸/۰
	q_e($mg\ g^{-1}$)	۶۹/۰	۹۶/۱	۹۳/۰	۵۹/۱
	R^2	۹۴/۰	۹۱/۰	۹۲/۰	۸۶/۰
شبه درجه دوم	K_2 ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)	۳۰/۰	۳۰/۰	۲۳/۰	۱۵/۰
	q_e(mgg^{-1})	۸	۱۰	۷	۹
	R^2	۹۹/۰	۹۹/۰	۹۹/۰	۹۹/۰
ایلویچ	α ($mgg^{-1}min^{-1}$)	$۷۸/۱\times۱۰^{۲۰}$	$۳۶/۱\times۱۰^{۹}$	$۹۰/۲\times۱۰^{۱۱}$	$۰۲/۱\times۱۰^{۸}$
	β ($g\ mg^{-1}$)	۱۲/۰	۳۵/۰	۱۹/۰	۳۳/۰
	R^2	۷۸/۰	۸۸/۰	۸۹/۰	۸۷/۰

به طور کلی جاذب‌های آلی انگور و سیب و بیوچار آن‌ها کارایی نسبتا بالایی در جذب و حذف کادمیوم از محلول های آبی را داشتند و کارایی حذف انگور و بیوچار آن نسبت به سیب و بیوچار سیب بیشتر بود. با افزایش زمان تماس، راندمان جذب افزایش یافت و زمان تعادل برای جاذب انگور و سیب و بیوچار انگور و سیب به ترتیب ۱۰، ۲۰، ۲۰ و ۴۰ بدست آمد. همچنین در بین معادلات سینتیکی برازش داده شده برای جذب کادمیوم، مدل شبه درجه دوم با R^2=۹۹/۰ در مقایسه با مدلشبه درجه اولوایلویچ برازش بهتری یافت.

منابع

Bulut Y. and Tez Z. ۲۰۰۶. Removal of heavymetals from aqueous solution by sawdustadsorption. Journal of environmental Sciences, ۱۹(۲):۱۶۰-۱۶۶.

El-Said A.G. ۲۰۱۰. Biosorption of Pb (II) ions fromaqueous solutions onto rice husk and its ash.Journal of American Science, ۶(۱۰):۱۴۳-۱۵۰.

Ghasemi N., Ghasemi M. and Khosravi-Fard Y. ۲۰۱۳. The Sorption of Ni(II) by Grape Shell Ash from Aqueous Solution: Kinetic and Thermodynamic Studies. Indian Journal of Materials Science, Volume ۲۰۱۳, Article ID ۲۴۸۱۳۸, ۶ pages.

Giraldo L. and Moreno J.C. ۲۰۰۸. Pb (II) and Cr (VI)adsorption from aqueous solution on activated carbons obtained from sugar cane husk andsawdust, Analytical and Applied Paralysis,۸۱ : ۲۷۸-۲۸۴.

Reddad Z., Gerente C., Andres Y. and le Cloirec P. ۲۰۰۲. Adsorptionof several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic andequilibrium studies. Environmental Science and Technology, ۳۶(۹): ۲۰۶۷-۲۰۷۳.

Xu J., Yang L., Wang Z., Dong G., Huang J. and Wang Y. ۲۰۰۶. Toxicity of copper on ricegrowth and accumulation of copper in rice grain in copper contaminated soil. Journal of chemosphere, ۶۲: ۶۰۲-۶۰۷.

Zhuang H.L., Zheng G.P. and Soh A.K. ۲۰۰۸. Interactions between transition metals anddefectivecarbon nanotubes.Computational Materials Science, ۴۳: ۸۲۳-۸۲۸.

Abstract

To investigate theeffect of contact time on adsorption capacity and removal efficiency by grape and apple and their biocharsfrom aqueous solutions, a batch experiment was conducted with initial concentration of ۱۰۰ mg L^{-1} of cadmium at different times (۰ to ۲۴۰ minutes). The results showed thatthe removal efficiency and adsorption capacity were enhanced with increasing contact time. Among adsorption kinetics models, pseudo first order, pseudo second order and Elovich, pseudo second order model was better fitted for experimental data (R^2= ۰.۹۹)

andadsorption capacities for Cd(II) in pseudo second order model, were ۱۰ and ۹ mg $g^{-۱}$ for grape and apple biochars respectively.The $k_{۱}$and $k_{۲}$values of pseudo first order and pseudo second order models confirming that the rate of biosorption is faster at grape and its biochar compared to apple pruning residue and its biochar.