رفتار جذبی روی بر هومین-همدماهای جذب سطحی مختلف

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

یکی از روش‌های مورد توجه پژوهشگران برای حذف فلزات سنگین استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت و طبیعی می‌باشد. به منظور ارزیابی رفتار جذبی عنصر روی بر سطح هومین به عنوان بخش نامحلول مواد هومیکی پژوهش حاضر انجام گرفت. برای این منظور از همدماهای جذب سطحی برای تحلیل جذب روی بر هومین استخراج شده از پیت استفاده شد. نتایج نشان داد که همدمای فروندلیچ (R^2=0.9942) برای توصیف فرآیند جذب مناسبتر از دیگر همدماها می‌باشد. مطابق این همدما، جذب چند لایه‌ای از روی (Zn) در سطح ناهمگن از جاذب رخ می‌دهد. همچنین حداکثر میزان جذب روی بر هومین توسط همدمای لانگمویر ۸۲/۶۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم بدست می‌آید. بر طبق نتایج این پژوهش، هومین توانایی جذب موثر روی را دارد و می‌تواند به عنوان یک جاذب موثر و کارآمد مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: جذب سطحی روی، فروندلیچ، لانگمویر، همدما، هومین

مقدمه

جذب سطحی یکی از فرآیندهای اصلی تجمع فلزات سنگین در خاک است. بنابراین مطالعه فرایندهای جذب سطحی بیشترین اهمیت را برای درک مکانیسم انتقال این یون‌ها از فاز محلول متحرک به سطوح فازهای جامد دارد (Sposito, 1989). مهمترین سطوح درگیر در جذب سطحی یون‌های فلزی در خاک‌ها عمدتا رس‌ای معدنی، اکسیدها و هیدروکسیدهای فلزی (MacBride, 1994; Bradl, 2004) کربنات‌ها و فسفات‌ها می‌باشد. همچنین مواد آلی کلوئیدی با منشاء تخریبی (Stevenson, 1994) و یا میکروارگانیسم‌ها مانند باکتری‌ها سطوحی را برای جذب یون‌های فلزی فراهم می‌کند (Fein et al., 1999). جذب سطحی یون‌ها بر این سطوح غلظت محلول آن‌ها را تنظیم می‌کند که این خود تحت تاثیر لیگاندهای آلی و غیرآلی آن‌هاست. لیگاندهای آلی می‌تواند منشاء زیستی داشته باشد مانند لیگاندهای موجود بر مواد هومیکی (Stevenson, 1994) و یا اینکه مانند EDTA، NTA و غیره منشاء مصنوعی داشته باشد که اغلب در خاک‌ها و فاضلاب‌های آلوده یافت می‌شود (Zachara et al., 1995). جاذب‌های آلی طبیعی به دلیل فراوانی و قابلیت دسترسی آن‌ها و همچنین قیمت خیلی کم آن در مقایسه با جاذب‌های مصنوعی سزاوار توجه خاص است. از مهمترین این جاذب‌ها می‌توان مواد هومیکی را نام برد. مواد هومیکی شامل مخلوطی از مولکول‌های پیچیده آلی است که وزن مولکولی آن از ۰/۵ تا ۳۰۰ کیلو دالتون متغیر است (Calace et al., 2007). این مواد بطور کاربردی و بر اساس حلالیت آن‌ها در محلول‌های آبی تعریف می‌شود؛

۱-فولویک اسید: بخشی از مواد هومیکی که وزن مولکولی کمی داشته و در تمامی pHها در آب محلول است.

۲-هومیک اسید: این بخش از مواد هومیکی دارای وزن مولکولی بیشتری از فولویک اسید بوده و اغلب کلوئیدی بوده و در تمامی pHها بجز pH های کمتر از ۲ محلول می‌باشد.

۳-هومین: حداکثر وزن مولکولی و مقدار کربن را در بین مواد هومیکی داشته که بطور بسیار قوی به بخش معدنی خاک پیوسته بوده و در تمامی pHهای آب نامحلول است.

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). هومین خالص اضافه شده به محیط‌های آبی حلالیت یون‌های فلزی را تحت تاثیر قرار می‌دهد. گروه‌های عامل کربوکسیل (-COOH) و هیدروکسی فنول (-OH) مکان‌های فعال در جذب سطحی Cd(II) بر هومین است. مکانیسم‌های جذب سطحی برهمکنش بین Cd(II) و هومین بیشتر از طریق پیوند هیدروژنی (۵۲ ٪) و تبادل یونی (۲۵ ٪) می‌باشد (Andreas and Zhang, 2014).

جذب سطحی مس بر هومین استخراج شده از خاک نشان داد که داده‌های جذب و واجذب بر معادلات فروندلیچ و لانگمویر بطور مناسبی برازش یافت. بر اساس معادله لانگمویر حداکثر جذب مس بر هومین ۱۱۱/۱ میلی‌گرم بر گرم بدست آمد. همچنین، جذب مس بر هومیک اسید نسبت به هومین غیرقابل برگشت تر است (Zhang et al., 2013).

نتایج جذب سطحی و آزاد سازی عناصر بر هومین نشان داده است که هومین مواد امید بخشی برای جذب و آزاد سازی کنترل شده عناصر می‌باشد. با این وجود پژوهش‌های بسیار اندکی در رابطه با نقش هومین در جذب فلزات سنگین انجام شده است که نیازمند توجه بیشتری به این موضوع می‌باشد. بنابراین پژوهش حاضر با هدف بررسی رفتار جذبی عنصر روی بر سطوح هومین انجام گرفت. همچنین مکانیسم جذب و حداکثر جذب نیز توسط همدماهای جذب سطحی مطالعه می‌شود.

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 ۱:۱۰ 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 کاملا 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 میلی لیتر از محلول کلرید روی در غلظت‌های ۰، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار به آن اضافه شد. برای رسیدن به حالت تعادل به مدت ۲۴ ساعت در شیکر-انکوباتور با دمای ۲۵±۰/۲ درجه سانتیگراد تکان داده شد و بعد از زمان معین، محلول رویی آن توسط سانتریفوژ کردن در دور ۸۰۰۰ دور و ۱۵ دقیقه 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:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{M} \qquad [۱]$$

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 محلـول (mg/l)، غلظـت تعادلی روی (mg/l)، جرم جذب کننده (هومین) (g) و حجم محلول (l).

نتایج و بحث

همدماهای جذب سطحی یکی از عوامل مهم در طراحی سیستم‌های جذبی است. همدمای جذب رابطه‌ی بین میزان جذب حل شونده توسط جاذب و غلظت حل شونده در محلول به تعادل رسیده می‌باشد و تاییدی بر کارایی جذب در یک فرآیند می‌باشد. مدل‌های همدمای فروندلیچ، لانگمویر، تمکین و دوبنین-رادوشکویچ از متداول‌ترین مدل‌ها برای مطالعه رفتار جذبی

آلاینده‌های زیست محیطی هستند (Wang et al., 2016) (روابط ۵-۲). پارامترهای این مدل‌ها می‌تواند اطلاعاتی مانند مکانیسم جذب، خواص سطحی و میل ترکیبی جاذب را مشخص کنند.

$$\log C_{ads} = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right)\log C_e$$ مدل فروندلیچ [۲]

$$\left(\frac{C_e}{C_{ads}}\right) = \frac{1}{bQ_{max}} + \frac{C_e}{Q_{max}}$$ مدل لانگمویر [۳]

$$C_{ads} = B_T \ln A_T + B_T \ln C_e$$ مدل تمکین [۴]

$$\ln C_{ads} = \ln Q_{max} - K_{D-R}\varepsilon^2$$ مدل دوبنین-رادوشکویچ [۵]

که در آن K_f ضریب توزیع و n فاکتور تصحیح و پارامترهای C_e و C_{ads} به ترتیب غلظت تعادلی موجود در محلول و مقدار جذب شده بر فاز جامد است. b ثابتی که قدرت پیوند جذب شونده با جاذب را نشان می‌دهد و فقط به دما بستگی دارد. Q_{max} حداکثر مقدار جذب سطحی شونده (یک پوشش تک لایه از جذب شونده)، در مدل تمکین A_T(L/g) ثابت پیوند بوده که حداکثر انرژی پیوند را نشان می‌دهد، B_T=(RT)/b ثابت تمکین، R ثابت جهانی گازها، T دمای مطلق به کلوین و ثابت b در ارتباط با گرمای جذب سطحی می‌باشند. K_{D-R} یک ثابت در ارتباط با انرژی جذب سطحی می‌باشد. در مدل D-R، ε پتانسیل پولانی می‌باشد و از رابطه ۶ محاسبه می‌گردد. مقدار KD-R ($mol^2(KJ^2)^{-1}$) می‌تواند از شیب نمودار $\ln C_{ads}$ در برابر ε^2 بدست آید و Q_{max} نیز از عرض از مبدا آن حاصل می‌شود.

$$\varepsilon = RT\left(1+\frac{1}{C_e}\right)$$ [۶]

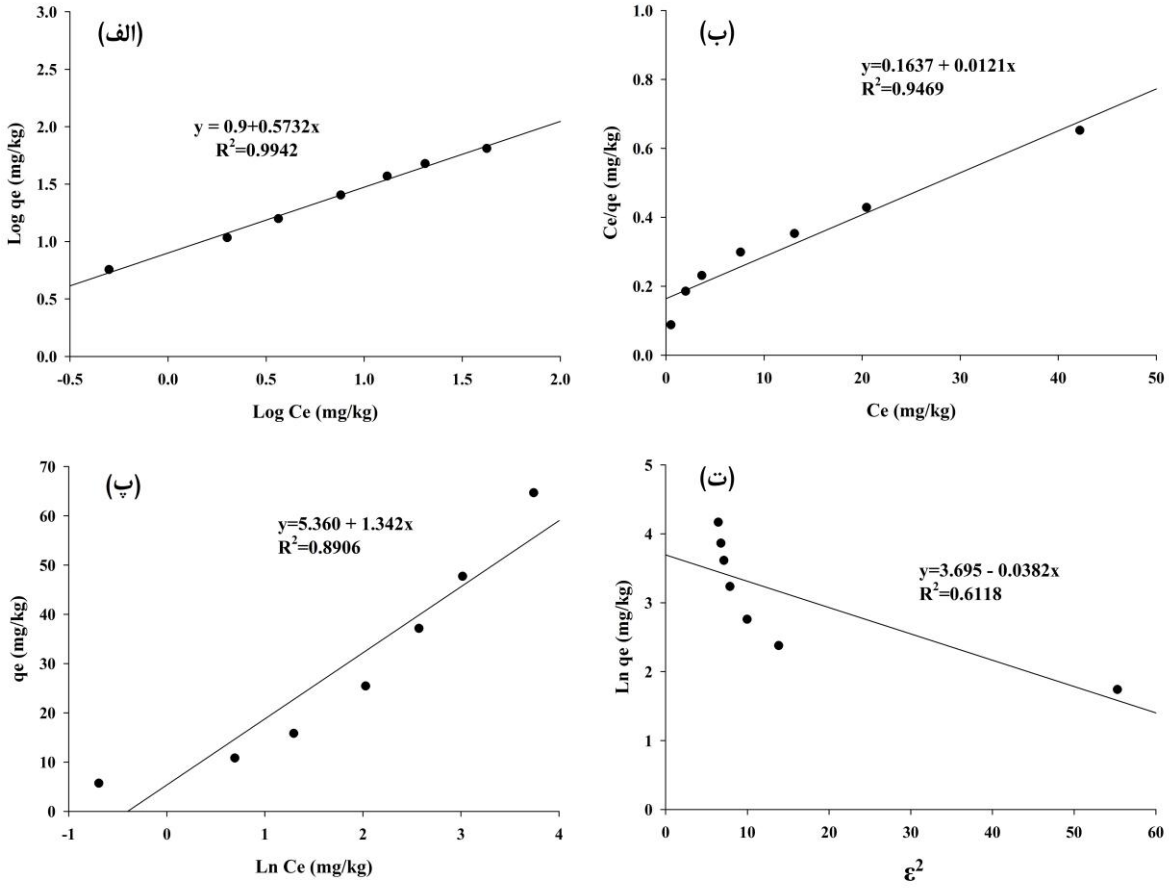
مشخصه اساس همدمای لانگمویر، ثابت بدون بعدی به نام پارامتر تعادل و یا فاکتور جدایی (R_L) است که توسط معادله زیر تعریف می‌شود (Mohan et al., 2006).

$$R_L = \frac{1}{(1+bC_e)}$$ [۷]

مقدار R_L نشان‌دهنده شکل همدما و یا وضعیت جذب سطحی می‌باشد که شامل شرایط نامساعد برای جذب ($R_L>1$)، نشان‌دهنده جذب خطی ($R_L=1$)، شرایط جذب مطلوب و مساعد ($0< R_L<1$) و یا جذب برگشت ناپذیر ($R_L= 0$) است. با توجه به رابطه ۷ مقدار محاسبه شده R_L برای روی کمتر از یک (۰/۵۷۵ – ۰/۰۸۳) می‌باشد که نشان می‌دهد شرایط جذب سطحی روی بر سطح هومین مساعد است.

جدول ۱- پارامترهای همدماهای جذب سطحی روی بر سطح هومین

Freundlich Isotherm		Langmuir Isotherm		Temkin Isotherm		D-R Isotherm	
K_f	7.9433	Q_{max}	82.6446	A_T	54.27	Q_{max}	40.2456
1/n	0.5732	b	0.0739	B_T	1.342	K_{D-R}	0.0382
R^2	0.9942	R^2	0.9469	R^2	0.8906	R^2	0.6180



شکل ۱-همدماهای جذب سطحی روی بر هومین پیت

بر اساس (الف) معادله فروندلیچ، (ب) معادله لانگویر، (پ) معادله تمکین و (ت) معادله دوبنین-رادوشکویچ

برازش معادلات همدماها با داده های جذب سطحی روی بر هومین در شکل ۱ نشان داده شده است. با توجه به ضرایب همبستگی، همدمای فروندلیچ (R^2=0.9942) برای توصیف فرآیند جذب مناسبتر از دیگر همدماها می‌باشد (جدول ۱). مطابق این همدما، جذب چند لایه‌ای از روی (Zn) در سطح ناهمگن از جاذب رخ می‌دهد. مقادیر 1/n کمتر از یک (۰/۵۷۳۲) گویای این مطلب است که همدما از نوع L بوده و جذب سطحی روی بر هومین به طور معنی‌داری در غلظت‌های بالاتر کاهش می‌یابد. همچنین برازش همدمای تمکین بر داده های جذب سطحی همبستگی خوبی (R^2=0.8906) را نشان داد (شکل ۱ پ). ولی ضریب تبیین همدمای دوبنین-رادوشکویچ در حد قابل پذیرش نمی‌باشد.

منابع

Andreas R. and Zhang J. 2014. Characteristics of adsorption interactions of cadmium (II) onto humin from peat soil in freshwater and seawater media. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 92:352-357.

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.

Janos P., 2003. Separation methods in the chemistry of humic substances. Journal of Chromatography A.,983:1-18.

MacBride M.B. 1994. Environmental Chemistry of Soils, Oxford Univ. Press, New York, USA.

Mohan D., Pittman Jr Ch. And Steele Ph. H. 2006. Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin-a biosorbent. Journal of Colloid and Interface Science, 297: 489-504.

Sposito G. 1989. The chemistry of soils. Oxford University Press, New York, USA.

Stevenson F.J. 1994. Humus chemistry. Genesis, composition, reactions. 2ed. John Wiley and Sons. New York, USA.

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.

Zachara J.M., Smith S.C. and Kuzel S. 1995. Adsorption and dissociation of Co-EDTA complexes in iron oxide-containing subsurface sands. Geochim. Cosmochim. Acta. 23: 4825-4844.

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.

Zinc Adorption Behavior on Humin - Different Adsorption Isotherms

M. Bahemmat[1], M. Farahbakhsh[1], M. Kianirad[2]
[1]Department of Soil Science, Faculty of Agricultural Engineering and Technology, University of Tehran and
[2]Department of Biotechnology, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), Tehran

Abstract

One of the considered methods by researchers to remove heavy metals is the use of cheap and natural absorbents. In order to evaluate the adsorption behavior of zinc on the surface of humin as an insoluble part of humic substances, this study was carried out. For this purpose, the adsorption isotherms were used for analyzing Zn adsorption on humin extracted from Peat. The results showed that Freundlich isotherm (R^2=0.9942) is more suitable for describing the adsorption process than other isotherms. According to this isotherm, the adsorption of multilayer zinc (Zn) occurs at a heterogeneous surface of the adsorbent. The maximum amount of Zn adsorption on humin is obtained 82.64 mg/g by Langmuir isotherm. According to the results of this study, humin has the ability to adsorb zinc effectively and can be used as an effective absorbent.

Keywords: Zinc adsorption, Freundlich, Langmuir, Isotherm, Humin