

محور مقاله: رفع و یا تثبیت فلزات سنگین در آب آلوده

مقایسه توان جذب اصلاح‌کننده‌های مختلف معدنی و آلی بر حذف سرب از محلول‌های آبی

مریم شکوری^{۱*}، محمد بابا اکبری ساری^۲، اکبر حسینی^۳، سمانه عبدوسی^۴^۱ دانش آموخته دانشگاه زنجان^۲ استادیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان^۳ محقق بخش تحقیقات آب و خاک، مرکز تحقیقات و آموزش کشاورزی و منابع طبیعی استان تهران، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، ورامین، ایران

چکیده

امروزه با توجه به تاثیر آلاینده‌ها بر سلامت عمومی موجودات زنده و انسان‌ها، شناسایی و حذف آلاینده‌های سمی از آب ضروری است. استفاده از مواد جاذب در دسترس به عنوان جایگزینی مناسب روش‌های پرهزینه برای حذف فلزات سنگین از آب متداول شده است. از جمله این مواد می‌توان به جاذب‌های معدنی و آلی اشاره کرد. هدف از این پژوهش بررسی جذب سرب از محلول‌های آبی توسط ۱۰ نوع جاذب مختلف معدنی و آلی است. جاذب‌های کیتوسان، نانو ذرات سیلیس، تیتانیوم، مگنتیت، میکرو سیلیس، فروسیلیس، فروسیلیس منیزیم‌دار، خاک آهن و خاک فسفات معدن از نظر توان جذب سرب آب با یکدیگر مقایسه شدند. مطالعات جذب توسط مدل‌های همدمای لانگمویر، فروندلیچ و تمکین انجام شد. نتایج نشان داد از ۱۰ اصلاح کننده مورد آزمایش، کیتوسان (۹۴ درصد) و فروسیلیس منیزیم (۵۱ درصد) باعث بیشترین میزان حذف سرب از آب و به ترتیب ناشسته و خاک فسفات (۵ درصد) باعث کمترین میزان حذف سرب آب شدند. سایر اصلاح‌کننده‌ها (نانوسیسیلیس، میکروسیلیس، فروسیلیس، بنتونیت، مگنتیت و اکسید تیتانیوم) باعث کاهش سرب محلول در مقادیر نسبتاً یکسان (۲۵ - ۱۴ درصد) شدند.

کلمات کلیدی: اصلاح‌کننده، کیتوسان، فروسیلیس منیزیم، ایزوترم، سرب.

مقدمه

فلزات سنگین از جمله آلاینده‌های زیست محیطی هستند که در تمامی جوامع صنعتی یافت می‌شوند (Lasat, 2002). آلودگی آب توسط فلزات سنگین یک مساله زیست محیطی جهانی است که به واسطه فعالیتهایی مانند بهره‌برداری از معادن، صنعتی شدن و شهر نشینی در سرتاسر کره زمین افزایش یافته است (Barakat و همکاران ۲۰۱۶). یون‌های فلزات سنگین در محیط زیست قابلیت تجمع زیستی دارند و در طول زنجیره غذایی نیز بزرگ‌نمایی زیستی دارند، بنابراین اثر سمیت آنها در جانوران سطوح بالاتر غذایی بیشتر نمایان می‌شود (Ahluwalia & Goyal, 2007). از میان فلزات سنگین سرب دارای سمیت شدیدی است و جزء خطرناک‌ترین فلزات سنگین می‌باشد، زیرا موجب صدمات مغزی و آسیب به سیستم عصبی، کلیه و دستگاه گوارش به خصوص در کودکان می‌شود (Moore و همکاران ۱۹۸۶). دفع فلزات سنگین به محیط زیست یک تهدید جدی بر سلامت انسان و نیز اکوسیستم تلقی می‌گردد (Kumar & Bandyopadhyay, 2006). برای پاکسازی و کاهش عناصر سنگین از فاضلاب روش‌های مختلفی استفاده می‌شود که از میان آنها میتوان به روشهایی نظیر اسمز معکوس^۱، اکسیداسیون شیمیایی^۲ یا احیاء^۳ کربن فعال^۴، انعقاد^۵ ته‌نشینی، تبادل یونی، فرآیندهای غشایی^۶، تکنیک‌های الکترولیتی^۷، تصفیه الکتروشیمیایی^۸ و جذب سطحی نام برد (Yunus Pamukoglu & Kargi, 2006). روش جذب سطحی به دلیل عملکرد آسان، مصرف انرژی کم، نگهداری ساده، ظرفیت جذب زیاد و کارایی بالا برای تصفیه آب و فاضلاب به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته است (Zhou و همکاران ۲۰۰۴). بررسی منابع علمی نشان می‌دهد که کاربردهای فلزات آهن و سایر نانو ذرات فلزی، نسل جدید تکنولوژی پاکسازی محیط زیست است و می‌تواند برخلاف روش‌های سنتی راه حل اقتصادی برای برخی مشکلات ناشی از آلاینده‌ها باشد. مکانیسم حذف کاتیون‌های فلزی توسط نانو ذرات آهن تا حدودی پیچیده است و هنوز به درستی شناخته نشده است (Zhang, 2003). تاکنون نانو جاذب‌های فلزی و غیر

* ایمیل نویسنده مسئول: M_shakoori@znu.ac.ir

¹ Magnify bio² Reverse Osmosis³ Chemical Oxidation⁴ Reduction⁵ Activated Carbon⁶ Coagulation⁷ Membrane Processing⁸ Electrolytic Technologies⁹ Electrochemical Treatment

فلزی مختلفی برای کاهش فراهمی عناصر سنگین استفاده شده‌اند که عبارتند از: نانو لوله^۱، نانو صفحه و نانو ذرات کربنی^۲، نانو ذرات سیلیسی^۳ علاوه بر آن از انواع نانو رس‌های پلیمری و اصلاح شده برای حذف عناصر سنگین استفاده شده است. اکسیدهای فلزی مختلف مانند آهن، منیزیم، منگنز، سیلیس و ترکیبات اصلاح شده آن‌ها نیز برای کاهش فراهمی عناصر استفاده شده است (El sabily و همکاران ۲۰۰۸). در این تحقیقات، پارامترهای مختلفی مانند اندازه، شیمی سطح، ساختار بلوری، پایداری و انحلال‌پذیری و استحکام اصلاح‌کننده‌ها در میزان جذب آلاینده موثرند به طوری که اندازه کوچک، سطح ویژه بالا و فعالیت و بار سطحی مهمترین عوامل در جذب آلاینده‌ها هستند (Diallo and Savage, 2005). مهمترین شاخص برای انتخاب جهت اصلاح‌کننده‌ها، قیمت مناسب، دسترسی آسان و زیست‌سازگار بودن جاذب‌ها برای انتخاب بهترین آن مدنظر است (Diallo and Savage, 2005). در این تحقیق جاذب‌های متفاوتی مورد استفاده قرار گرفته‌اند که عبارتند از نانوسیلیس، میکروسیلیس، فروسیلیس، فروسیلیس منیزیم، مگنتیت، اکسید تیتانیوم، کیتوسان، خاک فسفات و نشاسته ذرت.

مواد و روش‌ها

به منظور ارزیابی توانایی جذب سرب توسط برخی از اصلاح‌کننده‌های معدنی از محیط آبی، آزمایشی به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با ۳ تکرار در شرایط آزمایشگاه انجام گردید. عوامل آزمایشی شامل اصلاح‌کننده کیتوسان^۴، نانوسیلیس^۵، میکروسیلیس^۶، فروسیلیس^۷ و فروسیلیس منیزیم^۸ که از شرکت فرو سیلیس ایران تهیه شد و آلودگی سرب در ۶ سطح صفر، ۰/۵، ۱/۵، ۲/۵، ۵، ۲۵، ۷۵، ۱۰۰ میلی گرم سرب در لیتر بود. کلرید کلسیم و نیترات سرب جهت تهیه سطوح آلودگی از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. محلول‌های یون‌های فلزی سرب با رقیق‌سازی محلول ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر از نیترات سرب در کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار شده تهیه شد. ۰/۲ گرم از هر کدام از اصلاح‌کننده‌ها را همراه ۲۵ میلی لیتر از محلول سرب که در غلظت‌های ۰، ۰/۵، ۲/۵، ۵، ۲۵، ۷۵ و ۱۰۰ میلی گرم در لیتر از محلول ۰/۰۱ مولار کلسیم کلرید تهیه شده به فالكون‌ها اضافه شد و با دور RPM ۲۰۰ (دور متوسط) به مدت هشت ساعت، شیک شد. سپس فالكون‌ها سانتریفیوژ و محلول رویی را صاف نموده و غلظت سرب آن با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. میزان جذب سرب توسط جاذب‌ها با فرمول شماره (۱) محاسبه شد. جذب تعادلی سرب توسط ۱۰ اصلاح‌کننده مورد نظر با استفاده از ایزوترم‌های لانگمیر، فروندلیچ و تمکین محاسبه شد.

$$q_e = \frac{(C-C_e)v}{m} \quad (1)$$

نتایج و بحث

بررسی درصد حذف سرب توسط اصلاح‌کننده‌های مختلف

اثر نوع اصلاح‌کننده بر میزان جذب سرب آب در شکل ۱ نشان داده شده است. کیتوسان (۹۴ درصد) و فروسیلیس منیزیم (۵۱ درصد) باعث بیشترین میزان حذف سرب از آب و به ترتیب نشاسته و خاک فسفات (۵ درصد) باعث کمترین میزان حذف سرب آب شدند. سایر اصلاح‌کننده‌ها (نانوسیلیس، میکروسیلیس، فروسیلیس، بنتونیت، مگنتیت و اکسید تیتانیوم) باعث کاهش سرب محلول در مقادیر نسبتاً یکسان (۱۴ - ۲۵ درصد) شدند.

¹ Nano tube

² Carbon nanoparticles

³ Silica nanoparticles

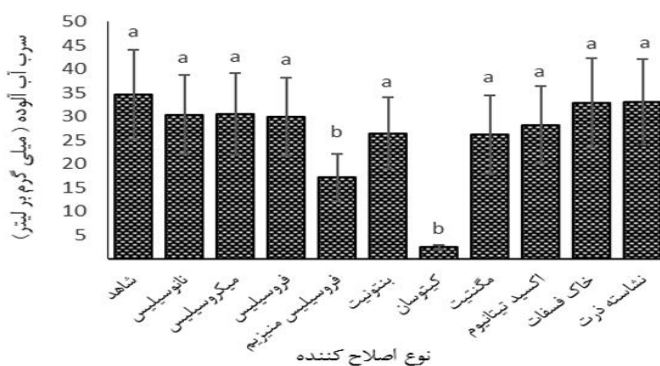
⁴ Chitosan

⁵ Nano silica

⁶ Micro silica

⁷ Ferrosilicon

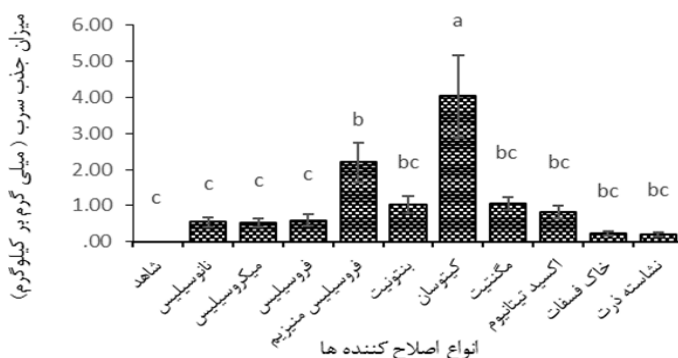
⁸ Magnesium ferrosilicon



شکل ۱ - تاثیر نوع اصلاح کننده بر غلظت سرب قابل جذب آب آلوده

مقدار جذب سرب توسط جاذبها (qe)

میانگین مقدار جذب سرب توسط جاذبهای مختلف در شکل ۲ ارایه شده است. بیشترین میانگین میزان جذب مربوط به کیتوسان (۳/۴۶ میلی گرم بر کیلوگرم) و فروسیلیس منیزیم (۱/۸۸ میلی گرم بر کیلوگرم) و کمترین میزان جذب به نشاسته (۰/۱۷ میلی گرم بر کیلوگرم) و خاک فسفات (۰/۱۹ میلی گرم بر کیلوگرم) تعلق داشت. سایر اصلاح کنندهها (نانوسیلیس، میکروسیلیس، فروسیلیس، بنتونیت، مگنتیت و اکسید تیتانیوم) در مقادیر نسبتاً یکسان (۰/۴۶ - ۰/۸۸ میلی گرم بر کیلوگرم) سرب محلول را جذب کردند.



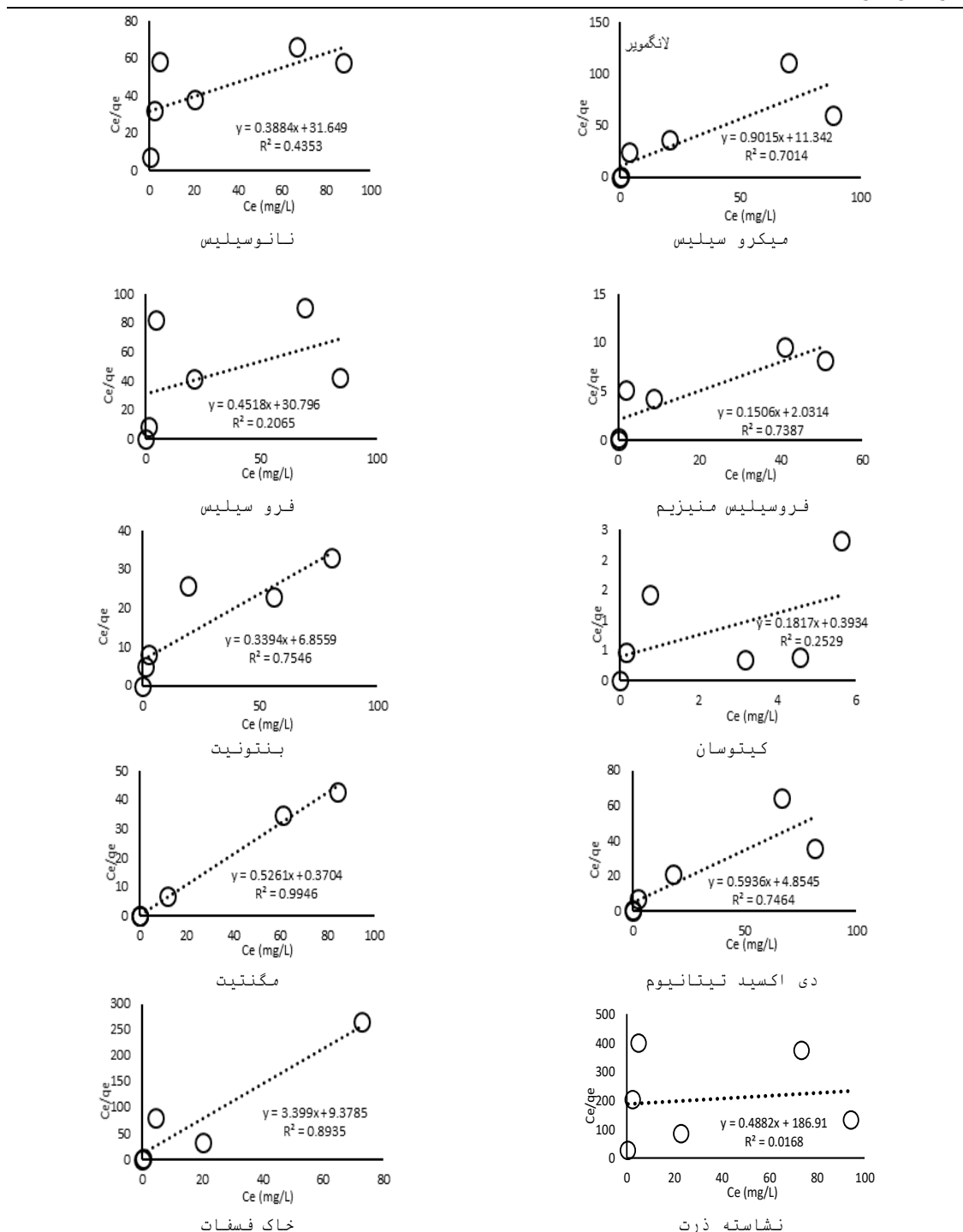
شکل ۲ - تاثیر نوع اصلاح کننده بر میزان جذب سرب آب آلوده

رسم همدماهای جذب سطحی جاذبهای مورد بررسی

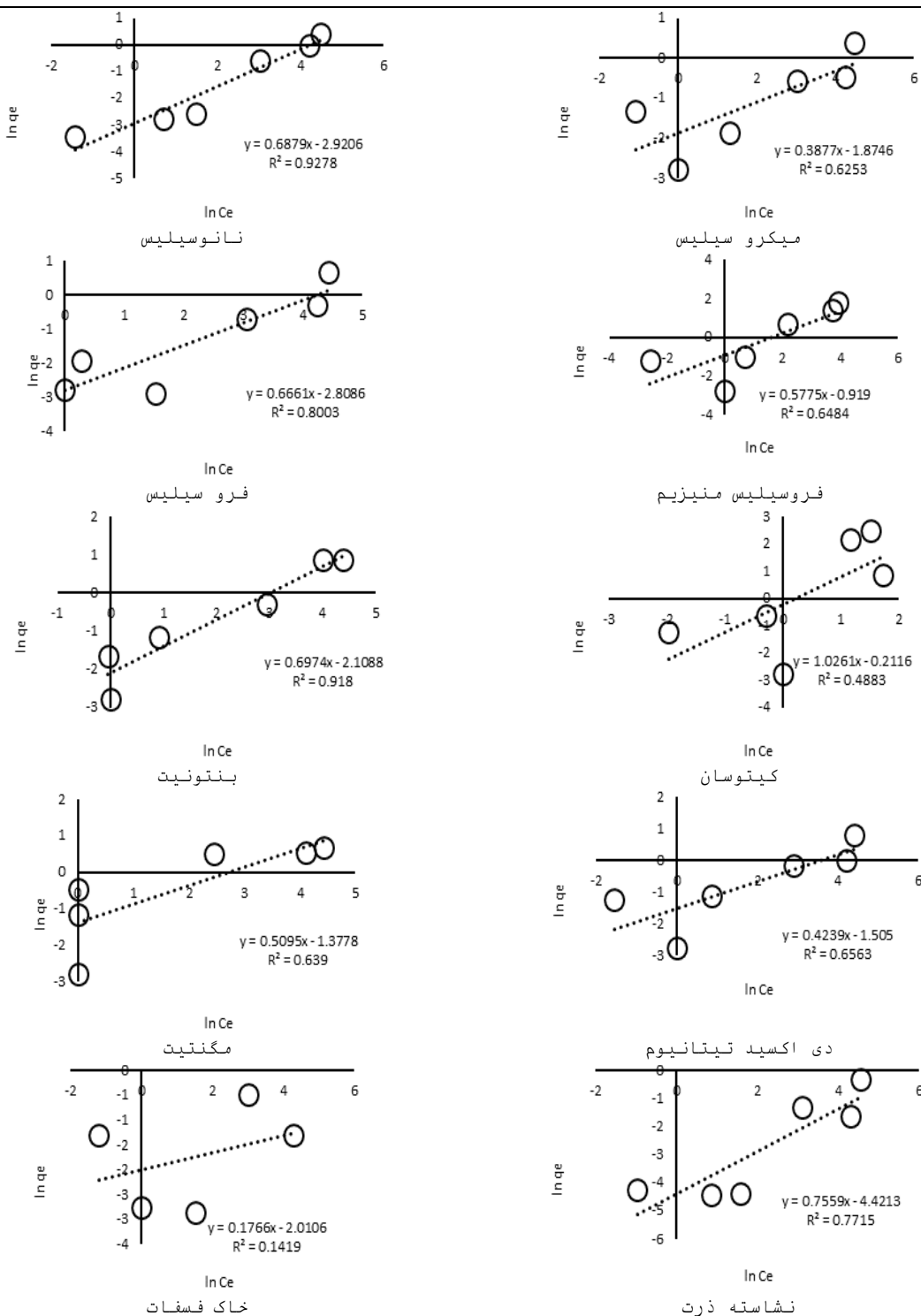
جدول ۲ - پارامترهای ایزوترمهای جذب جذب سطحی لانگمویر، فرنلیدج و تمکین

ایزوترم تمکین		ایزوترم فرنلیدج			ایزوترم لانگمویر			نوع اصلاح کننده	
Bt	At	R ²	Kf	n	R ²	qmax	B		R ²
۰/۲۳۴	۱/۲۶	۰/۷۶	۰/۰۵۴	۱/۴۵	۰/۹۲۷	۲/۵۷	۰/۰۱۲	۰/۴۳۵	نانوسیلیس
۰/۱۷۴۳	۲/۷۴	۰/۶۰۹	۶/۴	۲/۵۸	۰/۶۲۵	۱/۱۱	۰/۰۷۹	۰/۷۰۱	میکروسیلیس
۰/۳۰۶۲	۰/۷۱	۰/۶۴۲	۰/۰۶	۱/۵	۰/۸	۲/۲۱	۰/۰۱۵	۰/۲	فروسیلیس
۰/۱۸۶۲	۳/۴۴	۰/۷۲۹	۰/۳۹۸	۱/۷۳	۰/۶۴۸	۶/۶۴	۰/۰۷۴	۰/۷۴	فروسیلیس منیزیم
۰/۵۱۴	۰/۹۵	۰/۱۸۶۵	۰/۱۲۱	۱/۴۳	۰/۹۱۸	۲/۹۵	۰/۰۵	۰/۷۵۴	بنتونیت
۲/۳۶۹	۳/۸۴	۰/۴۲	۰/۸۰۹	۰/۹۷	۰/۴۸۸	۵/۵	۰/۴۶۲	۰/۲۵۲	کیتوسان
۰/۳۶۹	۲/۸۳	۰/۹	۳/۹۶۶	۱/۹۶	۰/۶۳۹	۱/۹	۱/۴۲	۰/۹۹۴	مگنتیت
۰/۲۷۵	۳/۱۱	۰/۶۶۱	۰/۲۲۲	۲/۳۶	۰/۶۵۶	۱/۶۸	۰/۱۲۲	۰/۷۴۶	دی اکسید تیتانیوم
۰/۰۴۲	۹۴/۸۳	۰/۱۶۹	۰/۱۳۳	۵/۶۶	۰/۱۴	۰/۲۹	۰/۳۶۲	۰/۱۸۹۴	خاک فسفات
۰/۰۹۶	۰/۸۶	۰/۵۷۳	۰/۱۲	۱/۳۲	۰/۷۷۱	۲/۰۵	۰/۰۰۳	۰/۰۱۶	نشاسته ذرت

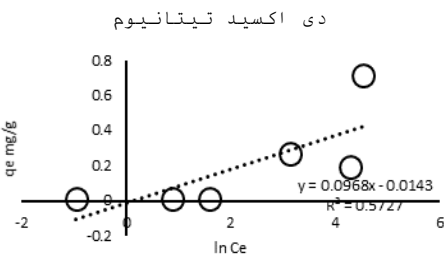
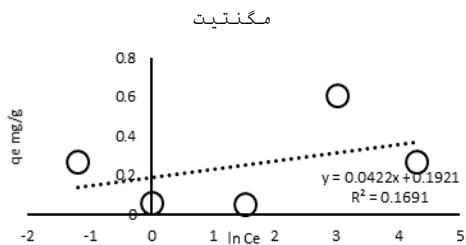
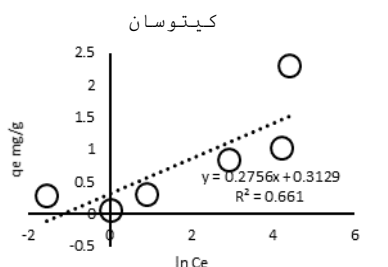
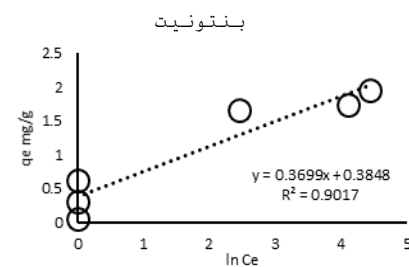
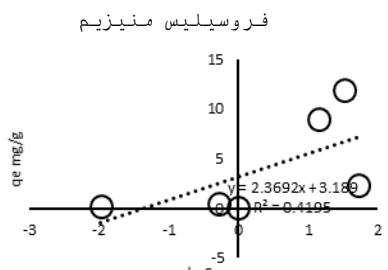
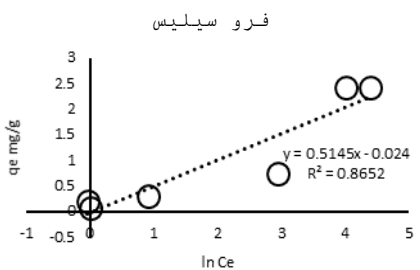
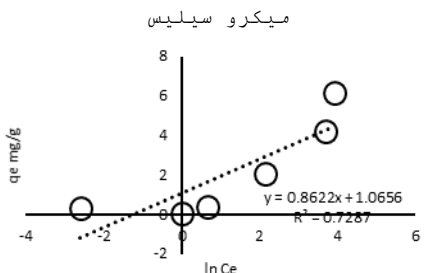
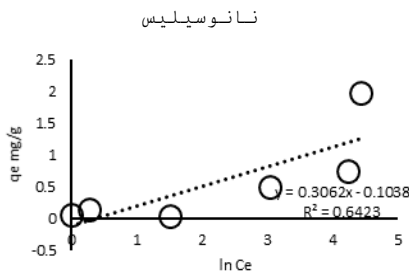
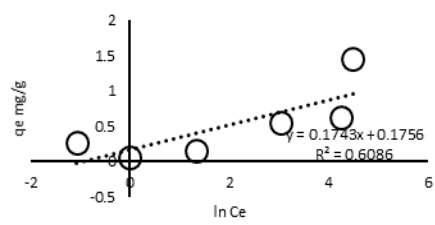
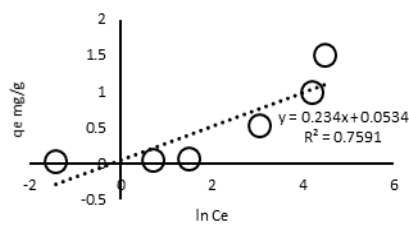
ایزوترم لانگمویر جذب سرب برای انواع جاذب‌های معدنی و آلی در شکل ۳ همدمای جذب سطحی فرندلیچ سرب در شکل ۴ و همدمای جذب سطحی تمکین سرب در شکل ۵ رایه شده است.



شکل ۳- همدمای جذب سطحی لانگمویر سرب برای جاذب‌های مختلف



شکل ۴- هم‌دماهای جذب سطحی فروندلیچ سرب برای جاذب‌های مختلف



شکل ۵- هم‌دماهای جذب سطحی تمکین سرب برای جاذب‌های مختلف

براساس ضریب همبستگی ایزوترمها R^2 به ترتیب اصلاح کننده‌های نانوسیلیس ($R^2 = 0.927$)، فروسیلیس ($R^2 = 0.8$)، بنتونیت ($R^2 = 0.918$)، کیتوسان ($R^2 = 0.488$) و نشاسته ذرت ($R^2 = 0.771$) بهترین همبستگی را با ایزوترم فرندلیچ و اصلاح کننده‌های میکروسیلیس ($R^2 = 0.701$)، فروسیلیس منیزیم ($R^2 = 0.74$)، مگنتیت ($R^2 = 0.990$)، دی‌اکسید تیتانیوم ($R^2 = 0.746$) و خاک فسفات ($R^2 = 0.894$) بهترین همبستگی را با ایزوترم لانگمیر نشان دادند (جدول ۲). در برخی جاذب‌ها همچون کیتوسان ضریب همبستگی (R^2) در هر سه مدل پایین بوده که با حذف نقاط با غلظت‌های پایین ضریب همبستگی برای ایزوترم فرندلیچ به 0.74 می‌رسد. ضریب همبستگی ایزوترم لانگمیر برای دی‌اکسید تیتانیوم در صورت حذف غلظت 100 میلی گرم در لیتر 0.99 خواهد شد. در مطالعه گارسیا و همکاران (2010) تحت عنوان جذب زیستی نیکل بر روی پوست میوه گونه‌های بلوط، داده‌های جذب با ایزوترم فرندلیچ تطابق بیشتری داشت. اما در مطالعات مالارویزی و همکاران (2013) داده‌های حاصل با ایزوترم لانگمیر مطابقت بیشتری نشان داد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، اصلاح کننده‌های موثر بر جذب فلز سرب از محلول‌های آبی بررسی و مقایسه شدند. نتایج نشان می‌دهد که کیتوسان به عنوان جاذب آلی با کاهش 94 درصد و فروسیلیس منیزیم به عنوان جاذب معدنی با کاهش 51 درصد نسبت به سایر اصلاح کننده‌های آلی و معدنی مورد بررسی موثرتر بودند. در نتیجه می‌توان از دو جاذب فوق به عنوان جاذب‌های موثر برای حذف سرب در محلول‌های آبی استفاده نمود.

منابع

- Ahluwalia, S.S., and Goyal, D. (2007). "Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater." *J. of Bioresource Technology*, 98(12), 2243-2257.
- Aranda-García E, Cristiani-Urbina M, Pineda-Camacho G, Cristiani-Urbina E. Nickel (II) biosorption by acorn shell of *Quercus crassipes* Humb & Bonpl. *J Biotechnol* 2010; 150:233.
- Barakat, M.A. Gehany, F. Waqas, M. Miandad, R. Anjum, M. 2016. Remediation of wastewater using various nanomaterials. *Arabian Journal of Chemistry*. 2-15.
- Diallo, M.S. Savage, N. 2005. Nanoparticles and water quality. *J.Nano. Res.* Pages 325–330.
- El Saliby, I.J., Shon, H., Kandasamy, J., Vigneswaran, S., 2008. Nanotechnology for wastewater treatment: in brief. *Encyclopedia of Life Support Syst. (EOLSS)*.
- Kumar, U., and Bandyopadhyay, M. (2006). "Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk." *J. of Bioresource Technology*, 97(1), 104-109
- Lasat, M.M. 2002. Phytoextraction of toxic metals – A review of biological mechanisms. *Journal of Environmental Quality*, vol 31. Pages 109-120.
- Malarvizhi TS, Santhi T. Removal of Ni (II) ions from aqueous solution onto lignite fired fly ash. *Res J Chem Environ* 2013; 17: 10-8.
- Moore, PD. Chapman, SB. 1986. *Methods in Plant Ecology*. London: Blackwell Scientific Publication.
- Yunus Pamukoglu, M., and Kargi, F. (2006). "Removal of copper(II) ions from aqueous medium by biosorption onto powdered waste sludge." *J. of Process Biochemistry*, 41(5), 1047-1054.
- Zhang W.X. 2003. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *Journal of Nanoparticles Research*, 5:323–332.
- Zhou, D., Zhang, L., Zhou, J., and Guo, S. (2004). "Cellulose/chitin beads for adsorption of heavy metals in aqueous solution." *J. of Water Research*, 38(11), 2643-2650.



16th Iranian Soil Science Congress

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



Topic for submission: Soil and Water Pollution and Crop Health

Comparison of the absorption capacity of various mineral and organic modifiers for the removal of lead from aqueous solutions

Shakoori^{*1}, M., Babaakbari², M., Hasani, A.² Abdoosi, S.³

¹ M. Sc. Student, Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Zanjan, Iran

² Assistant Professor., Department of Soil Science, University of Zanjan, Iran.

³ Researcher for Water and Soil Research, Tehran Agricultural and Natural Resources Research and Education Center, AREOO, Varamin, Iran.

Abstract

Today, due to the impact of pollutants on the general health of living organisms and humans, identification and elimination of toxic pollutants from water is essential. The use of absorbent materials available as a convenient substitute for expensive materials for the removal of heavy metals from water is common. These materials include organic and inorganic absorbents. The purpose of this study was to investigate the absorption of lead from aqueous solutions by 10 different organic and inorganic absorbents. Chitosan adsorbents, silica nanoparticles, titanium, magnetite, microsilica, ferrosilicon, magnesium ferrocyanide, iron and soil phosphate minerals were compared in terms of water absorption capacity. Absorption studies were performed by Langmuir, Freundlich, and Tamkin companion models. The results showed that from the 10 modifiers tested, chitosan (94%) and ferrosilicemism (51 ns) caused the highest removal rate of lead from water and starch and phosphate soil (5%), respectively. Other modifiers (Nanosilica, Microsilicon, Ferrosilicon, Bentonite, Magnetite and Titanium oxide) reduced the soluble lead in relatively equal amounts (14-25%).

Keywords: Reagent, Chitosan, Magnesium Ferrocyanide, Isotherm, Lead.

* Corresponding author, Email: M_shakoori@znu.ac.ir