شانزدهمین کنگره علوم خاک ایران

دانشگاه زنجان، ۵ تا ۷ شهریور ۱۳۹۸

محور مقاله: شیمی خاک

تخمین انرژی جذب سطحی سرب در خاک توسط همدمای دوبینین رادشکویچ

احسان اله قاسمی[۱*]، امیر فتوت[۲]، رضا خراسانی[۳]، حجت امامی[۳]

[۱] دانشجوی دکترای شیمی خاک، گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

[۲] استاد گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

[۳] دانشیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد

چکیده

خاک از مهم ترین بخش های اکوسیستم های موجودات زنده می باشد که توسط عوامل مختلفی از جمله فاضلاب های شهری و صنعتی، مواد دفعی صنعتی و زباله های شیمیایی به دلیل حضور فلزات سنگین خطرناک در آنها می تواند آلوده شود. از انواع فلزات سنگین سمی می‌توان به سرب اشاره کرد. سرب یکی از سمی ترین فلزات سنگین می‌باشد که می‌تواند وارد چرخه غذایی انسان ها و جانوران شود و از این طریق در زندگی جانداران زنده اختلال ایجاد کند. لذا مطالعه ای با هدف تخمین انرژی جذب سطحی فلز سرب در خاک انجام شد. این مطالعه شامل شش سطح غلظت فلز سنگین سرب (۰، ۲۵۰، ۵۰۰، ۷۵۰، ۱۰۰۰، ۲۰۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم) بود. سپس داده ها با استفاده از همدمای دوبینین رادشکویچ برازش داده شدند تا انرژی جنبشی جذب فلز سرب را بدست آوریم. نتایج نشان داد که مقدار انرژی جنبشی جذب فلز سرب ۷/۱۴ کیلو ژول بر مول بوده و لذا نوع جذب سطحی در این مطالعه از نوع جذب فیزیکی می‌باشد و بطور برگشت پذیر انجام می شود.

کلمات کلیدی: فلز سنگین، ایزوترم، خاک

مقدمه

خاک به عنوان یکی از عناصر مهم طبیعت محسوب می‌شود که نیاز به توجه ویژه ای دارد. برخی عوامل همچون فلزات سنگین می‌توانند باعث آلودگی خاک شوند. فعالیت های مختلف انسانی از جمله استخراج معادن و ذوب فلزات، مصرف سوخت های حاوی سرب، کود شیمیایی، کاربرد لجن فاضلاب، انهدام باطری و ورقه های سربی از جمله منابع ایجاد آلودگی به فلزات سنگین محسوب می‌شود (Adriano، ۲۰۰۱). میزان ورود این فلزات به محیط زیست، بسیار فراتر از میزانی است که به وسیله فرایندهای طبیعی برداشت می‌شوند، بنابراین تجمع فلزات سنگین در محیط زیست قابل ملاحظه است (Januz و همکاران، ۱۹۹۴). مطالعه جذب فلزات سنگین می تواند باعث بهبود اطلاعات ما از این آلاینده ها شود و باعث افزایش احتمال موفقیت در پاکسازی خاک ها شود. جذب فلزات سنگین بر روی خاک‌ها می‌تواند فیزیکی و یا شیمیایی باشد که بسیار متفاوت از هم هستند. از مهم ترین تفاوت های بین جذب فیزیکی و شیمیایی می‌توان به تک لایه ای بودن جذب شیمیایی و چند لایه ای بودن جذب فیزیکی و همچنین به گرمای بیش از ۲۰ کیلوژول بر مول و برگشت ناپذیر بودن جذب سطحی شیمیایی اشاره کرد(Erbil, 2006). یکی از راه‌های بدست آوردن اطلاعات جذب سطحی فلزات بر روی خاک ها استفاده از همدماهای جذب می‌باشد. همدماهای مختلفی از جمله، لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، دوبینین رادشکویچ و ... برای برازش داده های حاصل از پدیده ی جذب در مطالعات به کار برده می‌شود. ایزوترم دوبینین رادشکویچ با توجه به پارامتر هایی که دارد، توانایی تخمین انرژی جنبشی حاصل از جذب سطحی را دارد و با استفاده از این پارامتر می‌توان نوع جذب سطحی را از نظر فیزیکی یا شیمیایی بودن مشخص نمود (Dubinin، ۱۹۶۰). در مطالعه‌ی حاضر، سعی شده است تا انرژی جنبشی جذب سطحی فلز سرب بر روی یک خاک آهکی را تخمین زده و در نهایت نحوه اتصال فلز از نظر فیزیکی و شیمیایی بدست آورده شود.

* ایمیل نویسنده مسئول: ghasemi.eh@mail.um.ac.ir

مواد و روش‌ها

آماده سازی خاک

نمونه خاک از عمق ۰ تا ۱۵ سانتی‌متری محدوده سد طرق به مساحت ۱۳۰ کیلومتر مربع با عرض جغرافیایی ۳۶ درجه و ۶ دقیقه تا ۳۶ درجه و ۱۳ دقیقه و طول جغرافیایی ۵۹ درجه و ۱۷ دقیقه تا ۵۹ دقیقه و ۳۱ دقیقه برداشت گردید و ابتدا هواخشک شده سپس از الک ۲ میلی متری عبور داده شد. توزیع اندازه ذرات (با روش پیپت)، درصد مواد آلی (OM٪) (با روش واکلی و بلاک)، درصد کربنات کلسیم (CaCO3٪) (با روش تیتراسیون با اسید)، pH (در نسبت ۱:۳۵ خاک به محلول)، هدایت الکتریکی (EC) (در نسبت ۱:۳۵ خاک به محلول) و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) (با استفاده از (NaOAC (1M)) اندازه‌گیری شد (Usman,2007). برخی از این مشخصات در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱. برخی خصوصیات خاک مورد مطالعه

بافت خاک	CEC	رس	سیلت	شن	OM	$CaCO_3$	pH	EC
_	($cmol + kg^{-1}$)	(٪)					-	($dS\ m^{-1}$)
Silty loam	۳۱	۲۰/۳	۵۲/۸	۲۶/۹	۰/۱	۹	۷/۹	۰/۵

آماده سازی استانداردها

برای ساخت استانداردهای فلز سرب از نمک نیترات سرب ($Pb(NO_3)$) و محصول شرکت مرک (Merck) استفاده گردید. این آزمایش به صورت بتچ (Batch)، با استفاده از یک گرم خاک و ۳۵ میلی لیتر محلول فلز سرب در ۶ سطح غلظت صفر، ۲۵۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰، ۱۵۰۰و ۲۰۰۰ میلی گرم بر لیتر با ۳ تکرار انجام شد. تیوب‌های ۵۰ میلی لیتری محتوی محلول مورد نظر ابتدا توسط شیکر به مدت دو ساعت و با سرعت چرخش ۱۵۰ دور در دقیقه به تعادل رسیدند و سپس محلول رویی در دستگاه سانتریفیوژ با سرعت چرخش ۳۵۰۰ دور در دقیقه و به مدت ۲۵ دقیقه جداسازی شدند. در آخر به منظور جداسازی ذرات احتمالی معلق از محلول رویی از سانتریفیوژ با سرعت چرخش ۱۳۰۰۰ دور در دقیقه و به مدت ۵ دقیقه استفاده شد. غلظت سرب در محلول تعادلی با دستگاه جذب اتمی (AAS) اندازه گیری شد.

همدمای دوبینین-رادشکویچ

دراین همدما فرض می‌شود که ویژگی های منحنی جذب با تخلخل جاذب در ارتباط است (Sampranpiboon و همکاران، ۲۰۱۴). معادله این ایزوترم و فرم خطی آن به ترتیب به صورت رابطه‌های ۱ و ۲ می‌باشد:

رابطه ۱ $$Lnq_e = Ln\ Q_D - B_D\ [RT\ Ln\ (1+ 1/C_e)]^{\ 2}$$

رابطه ۲ $$\varepsilon^{\ 2} = [\ RT\ Ln\ (1+ 1/C_e)]$$

که Q_D ثابت ایزوترم دوبینین رادشکویچ ($mol\ g^{-1}$)، B_D (mol^2kJ^{-2}) پارامتری که با استفاده از آن می‌توان انرژی آزاد متوسط را تخمین زد (Piccin و همکاران، ۲۰۱۱). R ثابت گازها ($8/314\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$) و T دما ($K°$) می‌باشد. ایزوترم دوبینین رادشکویچ از رسم نمودار $E^{\ 2}$ در مقابل Lnq_e به دست می‌آید. با استفاده از این ایزوترم می‌توان وقوع جذب سطحی یا شیمیایی را با استفاده از مقدار انرژی آزاد متوسط (E) تشخیص داد. ($E\ (kJ\ mol^{-1})$ مقدار متوسط انرژی مورد نیاز برای انتقال هر مولکول جذب شونده از فاصله بی‌نهایت به سطح جامد در محلول می‌باشد (Brdar و همکاران، ۲۰۱۱) و می‌تواند از رابطه ۳ به دست آید:

رابطه ۳ $$E = \frac{1}{\sqrt{2B_D}}$$

آنالیز خطا

روش رایج تعیین برازش خوب داده‌ها توسط همدماها، استفاده از ضریب تبیین (R^2) است و گفته می‌شود که هر چه این ضریب عدد بالاتری باشد، داده‌ها بهتر برازش یافته اند. ضریب تبیین نمی‌تواند خطا را در همدماهای جذب نشان دهد. به همین منظور از خطای ریشه میانگین مربعات خطا (RMSE) (رابطه ۴)، مجموع مربعات خطا (SSE) (رابطه ۵)، استاندارد خطای تخمین (SEE) (رابطه ۶) و آزمون مجذور کی (X2) (رابطه ۷) در این مطالعه استفاده شده است (Hararah و همکاران، ۲۰۱۲).

$$RMSE = \sqrt{\left(\frac{1}{m-2}\sum_{i=1}^{m}(Q_i - q_i)^2\right)}$$ رابطه ۴

$$SSE = \sum_{i=1}^{m}(Q_i - q_i)^2$$ رابطه ۵

$$SEE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{m}(Q_i - q_i)^2}{Q_i}}$$ رابطه ۶

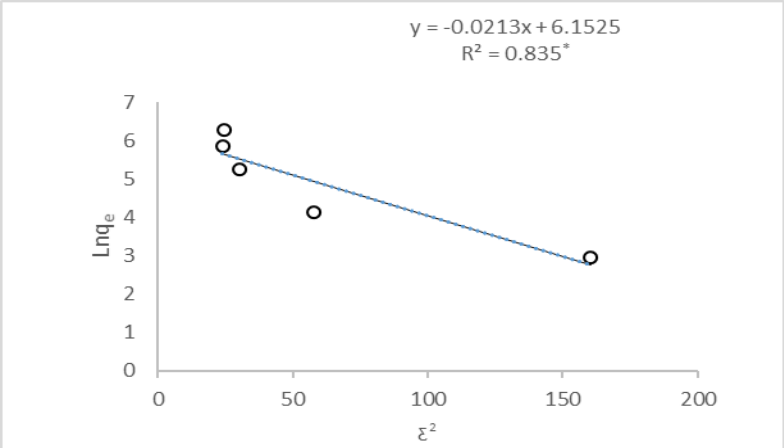
$$X^2 = \sum_{i=1}^{m}\frac{(Q_i - q_i)^2}{Q_i}$$ رابطه ۷

که درآن‌ها Q_i میزان جذب به دست آمده از نتایج آزمایشگاهی، q_i میزان جذب محاسبه شده از همدمای مربوطه و m تعداد نمونه‌ها برای هر تیمار است. با توجه به مقادیر R^2، RMSE، SSE، SEE و X^2 می‌توان ایزورترم مناسب جهت برازش خوب با داده‌ها را انتخاب کرد. عموما به منظور یافتن بهترین برازش همدماها از پارامتر ضریب تبیین (R^2) استفاده می‌گردد (Kumar and Sivansen, 2005).

نتایج و بحث

مطالعه جذب سطحی

همدمای دوبینین- رادشکویچ



شکل ۱. برازش داده‌های جذب سطحی فلز سرب توسط همدمای دوبینین- رادشکویچ.

جدول۲. پارامترهای مدل‌های همدمای جذب دوبینین- رادشکویچ

فلز	Q_D	E	R^2	B_D	RMSE	SSE	SEE	Chi-square
سرب	۴۶۸	۷/۱۴	۰/۸۳*	۰/۰۱	۰/۶۳	۱/۲	۰/۴۳	۰/۲۶۶

*در سطح پنج درصد معنی دار می‌باشد.

با توجه به شکل ۱، مقدار R^2 برای این مطالعه ۰/۸۳ و در سطح ۵٪ معنی‌دار شد که نشان‌دهنده‌ی برازش خوب داده ها با همدمای دوبینین-رادشکویچ می‌باشد. متوسط انرژی آزاد (E)، با استفاده از رابطه ۳ به دست آمد و می‌تواند تعیین کند کدام یک از فرایندهای جذب شیمیایی، جذب فیزیکی یا تبادل یونی در حال انجام است. با توجه به جدول ۲ مشاهده می شود که مقدار انرژی جنبشی بدست آمده برای فلز سرب ۷/۱۴ کیلو ژول بر مول بوده و در نتیجه جذب سطحی واکنش از نوع جذب فیزیکی می باشد (Jain و همکاران، ۲۰۰۹)، لذا می‌توان گفت که جذب فلز سرب روی فاز جامد به صورت لایه ای و برگشت پذیر بوده و فرایند جذب بیشتر از جسم جذب کننده تابع جسم جذب شونده خواهد بود (Erbil, 2006).

نتیجه‌گیری

در این مطالعه جذب فلز سرب بر روی فاز جامد یک خاک آهکی مورد مطالعه قرار گرفت و در نهایت با استفاده از اطلاعات بدست آمده مقدار انرژی جنبشی فرایند تخمین زده شد تا نحوه جذب از نظر فیزیکی و شیمیایی بودن مشخص شود. نتایج نشان داد که مقدار R^2 برای داده های آزمایش در سطح ۵٪ معنی دار شد و این به معنی برازش خوب داده ها با این همدما می‌باشد. همچنین با استفاده از این همدما، مقدار انرژی جنبشی جذب سطحی سرب ۷/۱۴ بدست آمد که با استفاده از نتایج دیگر مطالعات مشابه، نشاندهنده‌ی جذب سطحی فیزیکی می‌باشد و می‌توان گفت که جذب سطحی در این فرایند سریع و بطور برون کره ای اتفاق می‌افتد و برگشت پذیر می‌باشد.

منابع

Adriano, D. C. 2001. Trace element in the terrestrial Environments: Biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals. Springer-verlag, New York.

Brdar, M., Šćiban, M., Takači, A., & Došenović, T. 2012. Comparison of two and three parameters adsorption isotherm for Cr (VI) onto Kraft lignin. Chemical Engineering Journal, 183, 108-111.

Dubinin, M. M. 1960. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically non-uniform surface, Chem. Rev. 60: 235–266.

Erbil, H.Y., 2006. Solid and liquid interfaces. Blackwell Publishing, Oxford.

Hararah, M.A., Al-Nasir, F., El-Hasan, T. and Ala'a, H., 2012. Zinc adsorption–desorption isotherms: possible effects on the calcareous vertisol soils from Jordan. Environmental Earth Sciences, 65(7), pp.2079-2085.

Jain, M., Garg, V. K., & Kadirvelu, K. 2009. Chromium (VI) removal from aqueous system using Helianthus annuus (sunflower) stem waste. Journal of Hazardous Materials, 162، 365-372.

Kannan, N., & Sundaram, M. M. 2001. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study. Dyes and pigments, 51(1): 25-40.

Kumar, K. V., Sivansen, S. 2005. Comparison of linear and non-linear method in estimating the sorption isotherm parameters for safranin onto activated carbon. Journal of Hazardous Materials B123: 288–292.

Piccin, J. S., Dotto, G. L., & Pinto, L. A. A. 2011. Adsorption isotherms and thermochemical data of FD&C Red n 40 binding by Chitosan. Brazilian Journal of Chemical Engineering. 28(2): 295-304.

Sampranpiboon, P. A. N. I. D. A., Charnkeitkong, P. I. S. I. T., & Feng, X. I. A. N. S. H. E. (2014). Equilibrium isotherm models for adsorption of zinc (II) ion from aqueous solution on pulp waste. WSEAS Trans. Environ. Dev. 10: 35-47.

Usman, A. R. A., Kuzyakov, Y., & Stahr, K. 2008. Sorption, desorption, and immobilization of heavy metals by artificial soil. Institute of Soil Science and Land Evaluation, University of Hohenheim, Stuttgart.

Januz M, Danutra W, Jerzy K, Robart R, Krysztof L, Jerzy C. 1994. The occurrence of Pb, Cd, Cu, Mn, Ni, Co and Cr in selected species of medicinal plants in Poland. Bromatol Toksypol. 28: 363-368.

Kandah, M. I., & Meunier, J. L. 2007. Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes. Journal of hazardous materials. 146(1): 283-288.

16th Iranian Soil Science Congress

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

Topic for submission: Soil chemistry

Estimation of Pb adsorption energy by Dubinin-Radushkevich in soil

Ghasemi*[1], E., Fotovat, A[2]., Khorasani, R.[3] Emami, H. [1]

[1] Ph.D. Student, Soil Science Department, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Iran

[2] Full Prof., Soil Science Department, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Iran

[3]Associate Prof., Soil Science Department, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Iran

Abstract

Soil is one of the most important parts of living organism's ecosystems that can be contaminated by various factors including urban and industrial wastewater, industrial waste and chemical waste because of the presence of heavy metals in them. Pb is a variety of toxic heavy metals. Lead is one of the most toxic metals that can enter the food cycle of humans and animals and thus disrupt the life of living organisms. Therefore, a study was conducted to estimate the absorption energy of Pb metal in soil. This study included six concentrations levels of heavy metal (Pb) (0, 250, 500, 750, 1000, 2000 $mg.Kg^{-1}$). Then, the data were fitted with Dubinin-Radushkevich isotherm to obtain the energy of adsorption of Pb. The results showed that the amount of energy of lead metal adsorption was 14.7 $kJ.mol^{-1}$ and therefore, in this study the Pb adsorption was a physical absorption or physisorption and was reversible.

Keywords: Heavy metal, Isotherm, Soil

* Corresponding author, Email: Ghasemi.eh@mail.um.ac.ir