

مقاله پژوهشی

مطالعه همدماهای جذب سطحی رقابتی و غیررقابتی روی توسط گل سرشور در حضور و عدم حضور

مس و هیومیک اسید

پویا استوار^۱، رضا قاسمی فسایی^{۲*} و زهرا زیبایی^۳

تاریخ دریافت: ۹۷/۱/۲۷ تاریخ پذیرش: ۹۹/۱۰/۲۲

۱- دانشجوی دکتری بخش علوم خاک، دانشکده کشاورزی دانشگاه شیراز

۲- دانشیار بخش علوم خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه شیراز

۳- دانش آموخته دکتری بخش علوم خاک، دانشکده کشاورزی دانشگاه شیراز

*مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: ghasemif@shirazu.ac.ir

چکیده

روی از جمله عناصر کم‌مصرف است که در غلظت‌های بالا ایجاد سمیت می‌کند. یکی از روش‌های حذف فلزات سنگین از آبها و پساب‌ها، استفاده از پدیده جذب سطحی در سطح جاذب است. بخش اعظم گل سرشور از کانی‌های انبساط‌پذیر است؛ از این رو می‌تواند در حذف فلزات سنگین نظیر روی از آب‌های سطحی، مورد استفاده قرار گیرد. به منظور بررسی وضعیت جذب غیر رقابتی و رقابتی روی در حضور مس بوسیله گل سرشور، آزمایشی با غلظت‌های مختلف این عنصر در حضور و عدم حضور هیومیک‌اسید انجام شد. نتایج نشان داد به ترتیب همدماهای جذبی فروندلیچ $(R^2=0/98-0/99)$ و $(SE=0/07-0/04)$ و پس از آن لانگمویر $(R^2=0/85-0/90)$ و $(SE=0/02-0/06)$ و ردلیچ - پیترسون $(R^2=0/98-0/99)$ و $(SE=0/10-0/17)$ بهترین مدل‌ها در توصیف روند جذب رقابتی و غیر رقابتی روی بر سطح گل سرشور در حضور و عدم حضور مس و هیومیک اسید بودند. اگر چه همدمای لانگمویر یک‌سطحی به‌خوبی با داده‌های جذب روی برازش شد اما، همدمای لانگمویر دو سطحی بهتر توانست روند جذب روی توسط گل سرشور را توضیح دهد. در تمام تیمارها مقدار KL' ثابت معادله در رابطه با انرژی جذب مربوط به مکان جذبی اول، چندین برابر بزرگتر از KL ثابت معادله در رابطه با انرژی جذب مربوط به مکان جذبی دوم بود؛ در حالی که مقادیر b حداکثر مقدار جذب تک‌لایه مربوط به مکان جذبی دوم، بزرگتر از b' حداکثر مقدار جذب تک‌لایه بر روی مکان جذبی اول بود. این بدان معنی است که اگر چه تمایل مکان جذبی اولیه برای جذب عنصر روی بیشتر بود، اما به‌سرعت توسط روی اشباع شد. میزان ظرفیت جذب روی در حالت غیر رقابتی $7/69$ ، $73/6$ و $100/9$ درصد بیشتر از ظرفیت جذب این فلز به ترتیب در حضور هیومیک اسید، مس و حضور همزمان هیومیک اسید و مس بود. حضور اسید هیومیک و مس به‌عنوان رقابت کننده به ترتیب سبب کاهش $7/14$ و $42/4$ درصدی ظرفیت جذب گل برای فلز روی گردید. با توجه به قیمت پایین گل سرشور، معادن فراوان در ایران و ظرفیت بالای آن در جذب روی، لازم است استفاده از این ماده در حذف فلزات سنگین مورد توجه قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: روی، گل سرشور، مس، همدماهای جذب سطحی، هیومیک اسید

Investigation of Isotherms of Competitive and Non-competitive Zinc Adsorption Using Gel-E-Sarshour in Presence and Absence of Copper and Humic Acid

P Ostovar¹, R Ghasemi-Fasaei^{2*}, Z Zibaei³

Received: 27 September 2015

Accepted: 10 January 2021

¹Ph.D. Student, Dept. of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shiraz University, Iran

²Assoc. Prof., Dept. of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shiraz University, Iran

³Former Ph.D. Student, Dept. of Soil Science, Faculty of Agriculture, Shiraz University, Iran

*Corresponding Author, Email: ghasemif@shirazu.ac.ir

Abstract

Zinc (Zn) is one of the micronutrients that is toxic in high concentrations. One of the best ways for removing heavy metals (HMs) from water and waste water is the adsorption of HMs by using different adsorbents. The main component of Gel-E-Sarshour (GES) is expandable minerals. Therefore it can be used for removal of HMs such as Zn from surface water. A trial with different concentrations of Zn in the absence or the presence of humic acid (HA) was conducted to study the competitive and non-competitive retention characteristics of Zn onto GES. The Freundlich model ($R^2=0.98-0/99$ and $SE= 0.04-0.07$), followed by Langmuir ($R^2=0.85-0.90$ and $SE= 0.002-0.006$) and Redlich-Peterson ($R^2=0.98-0.99$ and $SE= 0.10-0.17$) models the best fitted to Competitive and non-competitive zinc adsorption data onto GES in presence and absence of copper (Cu) and HA. The fit of two surfaces Langmuir was more desirable as compared to conventional form of the Langmuir to Zn adsorption data. In all treatments, the equation constant regarding to bonding energy of the first adsorption site (KL') was several times greater than bonding energy of the second adsorption site (KL''), while, adsorption maxima for the second site (b'') were higher than that of the first site (b'). This means that although, the first site had a much greater tendency for Zn adsorption, it was rapidly saturated with Zn. The amount of Zn adsorption capacity in non-competitive state were 7.69, 73.6, and 100.9 percent more than in the presence of HA and Cu alone and together, respectively. The presence of HA and Cu as a competitor reduced 7.14 and 42.14 percent Zn adsorption capacity of GES, respectively. Since, GES has a low price, being natural and abundant in Iran and due to its high adsorption capacity for the removal of Zn, application of this substance is promising for the removal of HMs.

Keywords: Adsorption isotherms, Cu, Gel-E-Sarshour, Humic acid, Zn

مقدمه

در خاکها 50 mg kg^{-1} است (لیندزی ۱۹۷۹). قابلیت استفاده روی برای گیاهان عمدتاً به وسیله حلالیت کانی-های حاوی آن، روی جذب سطحی شده در سطوح رسها و مواد آلی خاک تعیین می‌شود. کانی‌های اولیه و ثانویه حاوی روی حل شده و فرم محلول را تامین کرده که این فرمها، بر سطح CEC جذب شده، جزئی از وزن زنده میکروبی می‌شوند و یا با ماده آلی خاک در محلول خاک تشکیل کمپلکس می‌دهند. یکی از عوامل کنترل کننده قابلیت استفاده روی خاک، جذب سطحی آن بر روی کانی‌ها است. سایر کاتیون‌های فلزی، شامل مس، آهن و منگنز دوظرفیتی، جذب روی را محدود می‌کنند که علت

عناصر کم‌مصرف از نظر تغذیه گیاهی ارزش یکسانی نسبت به عناصر پرمصرف دارند. آنها صرفاً در گیاهان و خاکها در غلظت‌های کمتر یافت می‌شوند. عناصر کم‌مصرف در خاک به شکل‌های (۱) موجود در کانی‌های اولیه و ثانویه (۲) جذب سطحی روی کانی‌ها و مواد آلی (۳) داخل ساختمان ریزجانداران و مواد آلی (۴) محلول در محلول خاک، وجود دارند (هاولین و همکاران ۲۰۰۶). روی (Zn) از جمله این عناصر کم‌مصرف است. مقدار روی در لیتوسفر حدود 80 mg kg^{-1} و متوسط آن

شده به وسیله ذرات خاک و مقدار آن عنصر در محلول خاک در حال تعادل، در دمای ثابت را بیان می‌کنند (هارتر ۱۹۹۱). الیس و نزنک (۱۹۷۲) و همچنین الکساندر و همکاران (۲۰۱۸) گزارش کردند که رس‌ها قابلیت بالایی در جذب فلزات سنگین دارند که یکی از دلایل آن مقدار بالای ظرفیت تبادل کاتیونی آن‌ها می‌باشد.

کاباتا پندیاس و پندیاس (۱۹۸۴) نشان دادند که توانایی کانی‌های خاک برای انتقال مس از محلول خاک به میزان بار سطحی کانی بستگی دارد. آنان همچنین بیان داشتند که ظرفیت تبادل کاتیونی با جذب مس و روی همیشه رابطه مستقیم ندارد. فراح و همکاران (۱۹۸۰) ترتیب نگهداری روی و مس به وسیله رس‌ها را به صورت مونت موریلونیت < ایلیت < کائولینیت و کاباتا پندیاس (۱۹۸۰) این ترتیب را به صورت مونت موریلونیت < کائولینیت < ایلیت گزارش کردند. اوکازاکی و همکاران (۱۹۸۹) ارتباط مستقیمی بین نسبت SiO_2/Al_2O_3 موجود در آلومینوسیلیکات‌های مصنوعی و جذب مس و روی به دست آوردند. باتاکاریا و سن گوپتا (۲۰۰۸) جذب سطحی تعدادی از فلزات سنگین از جمله آرسنیک، کادمیم، کرم، کبالت، مس، آهن، سرب، منگنز، نیکل و روی را روی کائولینیت و مونت موریلونیت طبیعی و تغییرشکل یافته بررسی کردند و به این نتیجه دست یافتند که مونت موریلونیت و شکل‌های تغییرشکل یافته آن ظرفیت جذب سطحی بیشتر فلزات را در مقایسه با کائولینیت و فرم تغییر شکل یافته آن دارد. ماده جاذب باید ارزان قیمت، در دسترس و از نظر زیستی غیر مضر بوده و توانایی مناسبی برای جذب فلزات سنگین داشته باشند.

در تحقیق حاضر از گل سرشور، که به صورت گسترده و به شکل سنتی به عنوان یک نوع شامپو در ایران استفاده می‌شده است استفاده شد. به دلیل خاصیت تورم پذیری و استفاده‌های تجاری و داروسازی از آن، این فرض شده است که گل سرشور جز کانی‌های رس انبساط پذیر گروه اسمکتیت‌ها است (مهجوری ۱۹۹۶).

آن احتمالاً رقابت آنها برای ناقل‌های یکسان در نوار کاسپاری یا پلاسما می‌باشد (هاولین و همکاران ۲۰۰۶).

علاوه بر کمبود روی در خاک‌ها، سمیت آن نیز اتفاق می‌افتد. غلظت‌های بالای روی قابل دسترس در خاک‌ها معمولاً توسط منابع مختلف آلودگی ایجاد می‌شود؛ شامل، بارش‌های جوی در نزدیکی مناطق صنعتی، غرقاب کردن خاک‌های آبرفتی توسط آب رودخانه عبور کرده از مناطق آلوده به روی مانند نقاطی که توسط کودهای مرغی غنی شده از روی تغذیه شدند یا از لجن-های فاضلاب به‌عنوان اصلاح کننده خاک استفاده شده و یا توسط زه‌آب‌های صنعتی آلوده به این فلز آبیاری شده است (هاولین و همکاران ۲۰۰۶). حداکثر غلظت روی موجود در لجن فاضلاب به عنوان اصلاح کننده خاک در pH ۶-۷ در چند کشور اروپایی از جمله انگلستان، دانمارک، فرانسه، ایتالیا و اسپانیا بین ۱۰۰ تا ۳۰۰ میلی-گرم در کیلوگرم خاک تعیین شده است (آلوی ۲۰۰۸). سمیت روی زمانی که غلظت آن در برگ از 400 mg kg^{-1} تجاوز کند اتفاق می‌افتد که باعث محدود شدن رشد ریشه گیاه یا توقف آن شده و همچنین در مواردی باعث ایجاد برگ‌های زرد و حتی مرگ گیاه می‌شود. بادام‌زمینی و سویا به غلظت‌های بالای روی حساس‌اند (هاولین و همکاران ۲۰۰۶). بنابراین بهتر است به دنبال راه‌حلی برای حذف این فلز از آب و خاک آلوده بود.

یکی از روش‌های حذف فلزات سنگین از آب‌ها و پساب‌ها، استفاده از پدیده جذب سطحی بر روی جاذب است. جذب سطحی در خاک فرآیندی است که طی آن مولکول‌ها یا یون‌های یک ماده به سطح ذرات خاک متصل می‌شوند. به علت اینکه واکنش جذب سطحی سریعتر از فرایند رسوب صورت می‌گیرد، جذب سطحی در حدفاصل مرز جامد و محلول، فرایند غالبی است که غلظت عناصر کم مصرف در محلول خاک از جمله روی را کنترل می‌کند. همدماهای جذب سطحی عبارتند از نمودارها یا توابع ریاضی که رابطه‌ی مقدار عنصر جذب

(مس از منبع نیترات مس سه آبه) با غلظتهای ۰/۲، ۰/۳، ۰/۵، ۱، ۱/۷، ۲/۸ و ۴ میلی مولار افزوده شد. برای ثابت نگه داشتن تقریبی قدرت یونی، محلول‌های ذکر شده در کلسیم کلرید ۰/۰۱ مولار تهیه شدند. به منظور رسیدن به تعادل، نمونه‌ها به مدت یک ساعت در دستگاه تکان دهنده با دور متوسط تکان داده شدند. پس از ۲۲ ساعت ساکن ماندن، مجدداً به مدت یک ساعت تکان داده شدند و سپس نمونه‌ها به مدت ۱۵ دقیقه با دور ۲۵۰۰ در دقیقه سانتریفیوژ گردیدند. محلول زلال رویی از کاغذ صافی عبور داده شده و غلظت روی در محلول صاف شده به وسیله دستگاه جذب اتمی مدل Shimadzu AA-670G تعیین شد. برای ساخت محلول‌های روی حاوی هیومیک اسید، مقدار ۰/۲ گرم اسید هیومیک در هر لیتر محلول حاوی کلرید کلسیم ۰/۰۱ مولار مصرف شد. تفاوت بین غلظت روی در محلول اولیه و نهایی به عنوان روی جذب سطحی شده در نظر گرفته شد که از طریق فرمول زیر محاسبه شد (سیپوس ۲۰۰۹).

$$Q = (C_i - C) V / W$$

Q: مقدار فلز جذب شده در واحد جرم جامد (mmol kg^{-1})

C: غلظت تعادلی فلز در محلول (mmol L^{-1})

C_i : غلظت اولیه فلز در محلول (mmol L^{-1})

V: حجم محلول (ml)

W: جرم گل سرشور هوا خشک (g)

داده‌های حاصل با استفاده از شکل خطی همدماهای جذب سطحی لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، ادی هافستی و ردلیچ - پیترسون برآزش شد و ضرایب مربوطه محاسبه گردیدند (هارتر ۱۹۹۱). شکل خطی این معادله‌ها در زیر شرح داده شده است:

۱- معادله خطی فروندلیچ (باقرنژاد و همکاران ۲۰۱۵):

$$\log X = \log K_F + (1/n) \log C$$

X: مقدار مس و روی جذب شده به ازای واحد جرم ماده

جذب کننده (mg kg^{-1})

n و K_F (mg kg^{-1}): ثابت‌های تجربی معادله که به ترتیب با

شدت و ظرفیت جذب همبستگی دارند.

C: غلظت مس و روی در محلول تعادل (mg L^{-1})

علت احتمالی توانایی بالای گل سرشور در جذب فلزات سنگین از جمله روی این است که بخش اعظم آن را اسمکتیت تشکیل می‌دهد.

اهداف تحقیق حاضر عبارت بودند از:

۱- بررسی امکان استفاده از گل سرشور در حذف

فلز سنگین روی ضمن مطالعه همدماهای جذب سطحی

۲- بررسی اثر هیومیک اسید و رقابت مس بر

رفتار جذب سطحی عنصر روی توسط گل سرشور.

مواد و روش‌ها

در این آزمایش گل سرشور از معدنی واقع در ۳۲

کیلومتری غرب شهرستان جهرم واقع در استان فارس

تهیه شد و تجزیه آن توسط پراش پرتو ایکس (XRD)

نشان داد که بخش عمده کانی‌های آن را بنتونیت حاوی

کاتیون‌های کلسیم و سدیم و مقدار کمی کوارتز تشکیل

داده است. مهجوری (۱۹۹۶) به وسیله آنالیزهای

شیمیایی، مادون قرمز (IR) و پراش پرتو ایکس XRD

نشان داد که ترکیب اصلی گل سرشوری که از جنوب

ایران واقع در ۱۵۰ کیلومتری غرب شیراز برداشت شده

بود (۸۳ درصد آن)، یک اسمکتیت دی اکتاهدرال با بار لایه

ای بالا و مقدار کمی میکا، ورمیکولیت و کوارتز است.

مطالعه دانه سنجی گل سرشور منطقه تفرش استان

مرکزی که توسط رفیعی و امینی منش (۱۳۸۵) انجام شد،

نشان داد که ۹۲/۳ درصد از نمونه حاوی ذرات کوچکتر

از ۲ میکرون است. همچنین تجزیه های شیمیایی، XRD

و IR این بخش از نمونه بیانگر وجود حدود ۹۱ درصد

مخلوط لایه نامنظم ایلیت-اسمکتیت دی اکتاهدرال با

بار لایه ای بالا و ۹ درصد کائولینیت بود. همچنین برای

تهیه محلول حاوی هیومیک اسید از مارک تجاری

Humax 95-WSG ساخت کشور آمریکا که کاملاً محلول

در آب بود، استفاده شد. ابتدا دو گرم از گل سرشور (سه

تکرار) توزین و در لوله سانتریفیوژ ریخته شد و سپس

۳۰ میلی لیتر از محلول حاوی روی از منبع نیترات روی

شش آبه و محلول حاوی همزمان دو عنصر روی و مس

بیشترین مقدار ضریب تبیین و کمترین خطای استاندارد بود به عنوان معادله‌های برتر جهت توصیف جذب سطحی روی انتخاب شدند. در نهایت ضرایب مربوط به هر معادله محاسبه و اثر تیمارهای اعمال شده بر ثابت-های معادله‌های مورد مطالعه بررسی شد.

نتایج و بحث

با افزایش غلظت تعادلی روی در محلول، میزان غلظت جذب سطحی شده این عنصر چه به صورت تنها و چه به صورت رقابتی افزایش یافت (شکل ۱). بالاترین غلظت روی جذب سطحی شده در تیمار روی تک عنصری^۱ مشاهده شد و میزان جذب در حضور هیومیک اسید و مس کاهش یافت و کمترین مقدار آن، در حضور هم‌زمان مس و هیومیک اسید مشاهده شد. مارگارت و همکاران (۲۰۱۲) در آزمایشی جذب روی در خاکهای پیت گرمسیری مالزی را بررسی کردند. تیمار روی شامل سطوح صفر تا ۲/۵ میلی‌گرم در گرم خاک در نمونه شاهد (pH=۳/۳) و صفر تا ۱۲/۵ گرم در گرم خاک در نمونه‌ی خاک آهک داده شده (pH=۵/۵) از منبع نیترات روی بود. آنان به این نتیجه رسیدند که جذب روی توسط خاک به-تدریج با افزایش سطوح روی چه در تیمار شاهد و چه در تیمار آهک داده شده، افزایش یافت.

۲- معادله خطی لانگمویر (باقرنژاد و همکاران ۲۰۱۵):

$$C/X = 1/(K_L b) + C/b$$

K_L : ضریب توزیع که مقدار آن برابر است با $K_L b$ و K_L :

ثابت معادله وابسته به انرژی جذب ($L \text{ mg}^{-1}$)

b : حداکثر مقدار جذب مس و روی (mg kg^{-1}). X و C قبلاً

تعریف شده‌اند.

۳- معادله تمکین (مفتون و همکاران ۲۰۰۲):

$$X = RT/b \ln K_T + RT/b \ln C$$

b : ثابت تمکین مرتبط با انرژی جذب ($J \text{ mol}^{-1}$), K_T : ثابت

تمکین ($L \text{ kg}^{-1}$)

R : ثابت جهانی گازها و T : درجه حرارت برحسب کلونین

$RT/b \ln K_T$ همان عرض از مبدا و RT/b شیب خط که به

ترتیب به ظرفیت جذب و شدت نگهداری یون بستگی

دارند (دیانا و همکاران ۲۰۱۰). X و C قبلاً تعریف شده‌اند.

۴- معادله ادی هافستی (دیانا و همکاران ۲۰۱۰):

$$X = b_E - X/K_E C$$

b_E : حداکثر میزان جذب و K_E : ثابت معادله ادی هافستی.

X و C قبلاً تعریف شده‌اند.

۵- معادله ردلیچ - پیترسون (شاه‌بیگ و همکاران ۲۰۱۳):

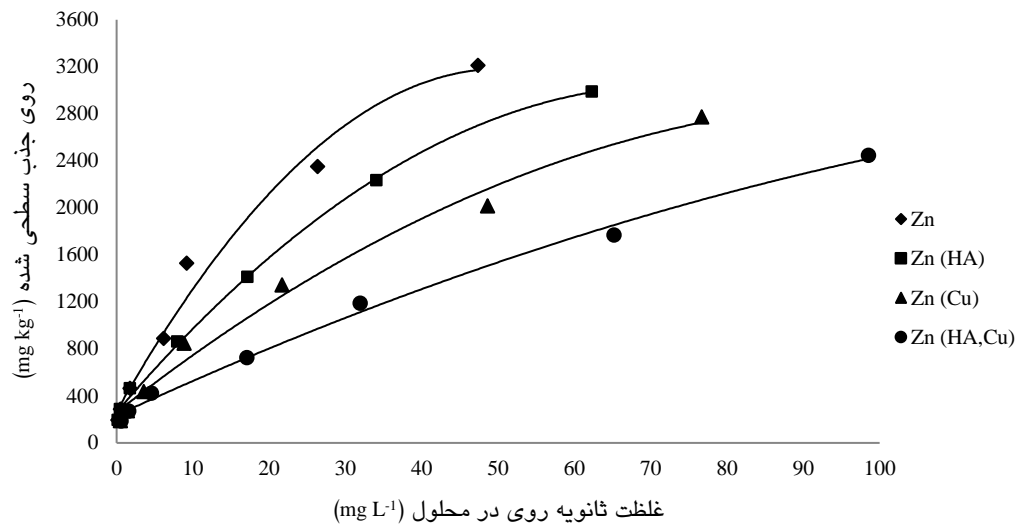
$$\ln C/X = \ln 1/k_{RP} + n \cdot a_{RP}/k_{RP} \ln C$$

n و K_{RP} و a_{RP} ثابت‌های ردلیچ-پیترسون

به منظور ارزیابی معادله‌های همدمای جذب سطحی

مقادیر ضریب تبیین (R^2) و خطای استاندارد (SE)

محاسبه و معادله همدمای جذب سطحی که دارای



شکل ۱- رابطه بین غلظت ثانویه روی در محلول و مقدار جذب سطحی شده آن توسط گل سرشور.

بالا بودن مقدار ضریب تبیین و کم بودن خطای استاندارد معلوم می‌گردد. البته همدمای جذب تمکین با وجود ضریب تبیین نسبتاً بالا، دارای مقدار خطای استاندارد زیادی نیز است. اگر تنها ملاک انتخاب همدمای مناسب ضریب تبیین زیاد باشد، این همدمای نیز مناسب شناخته می‌شود ولی با تعیین خطای استاندارد همدمای جذبی، مشخص می‌شود که این همدمای برای توصیف جذب سطحی روی بر سطح کانی گل سرشور مناسب نمی‌باشد.

برای مطالعه و تعیین همدمای مناسب جذب سطحی روی، ضریب‌های تبیین (R^2) و خطای استاندارد (SE) پنج همدمای جذب سطحی شامل فروندلیچ، لانگمویر، تمکین، ادی هافستی و ردلیچ - پیترسون محاسبه شدند. مقادیر ضریب تبیین و خطای استاندارد در جدول ۱ آمده است. از بین همدمای جذبی مورد مطالعه، همدمای جذبی فروندلیچ، لانگمویر و ردلیچ - پیترسون بهترین توصیف را از جذب روی بر سطح کانی گل سرشور نشان دادند، که مناسب بودن این همدمای از

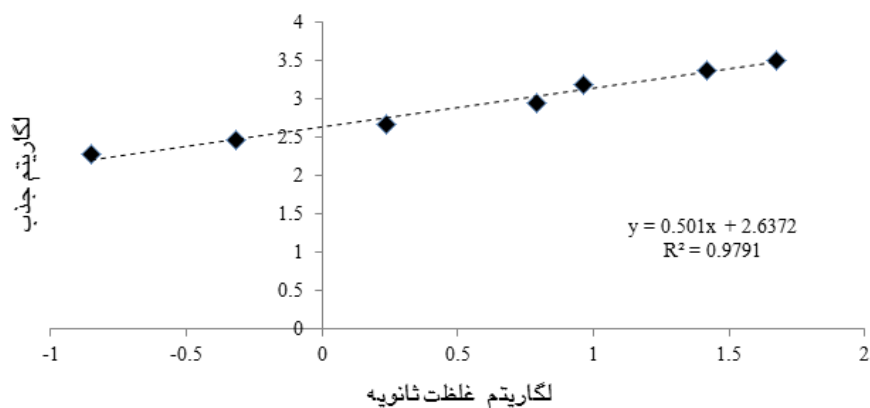
جدول ۱- ضریب‌های تبیین (R^2) و خطای استاندارد (SE) شش همدمای مختلف جذب سطحی روی.

ردلیچ - پیترسون		ادی هافستی		تمکین		لانگمویر		فروندلیچ		تیمار
SE	R^2	SE	R^2	SE	R^2	SE	R^2	SE	R^2	
۰/۱۷	۰/۹۸	۹۶۸/۰۰	۰/۴۱	۵۲۷/۰۰	۰/۸۲	۰/۰۰۲	۰/۹	۰/۰۷	۰/۹۸	Zn
۰/۱۳	۰/۹۹	۸۲۵/۷۴	۰/۴۷	۴۹۴/۸۱	۰/۸۲	۰/۰۰۳	۰/۸۸	۰/۰۶	۰/۹۹	Zn(HA)*
۰/۱	۰/۹۹	۷۴۱/۸۴	۰/۵۲	۳۸۹/۳۲	۰/۸۷	۰/۰۰۳	۰/۹۲	۰/۰۴	۰/۹۹	Zn(Cu)
۰/۱۳	۰/۹۹	۶۶۵/۸۰	۰/۴۹	۳۹۱/۶۳	۰/۸۲	۰/۰۰۶	۰/۸۵	۰/۰۶	۰/۹۸	Zn(Cu+HA)

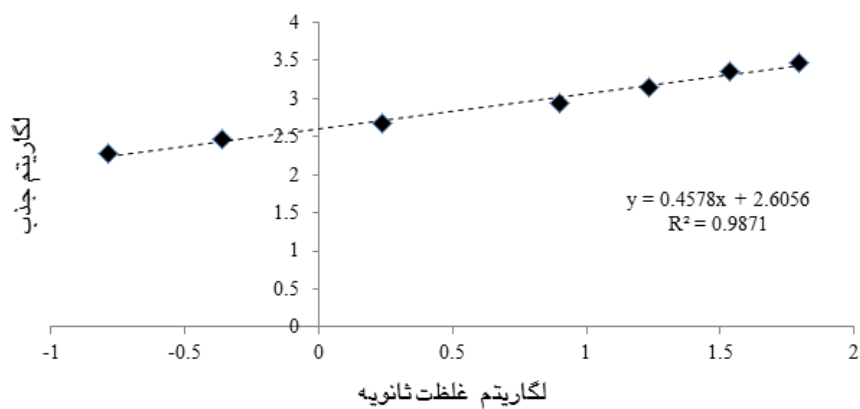
* موارد داخل پرانتز نیز علاوه بر عنصر روی در محیط حضور دارند.

و سرب در حضور کائولینیت دانستند. نمودارهای خطی مربوط به معادله فروندلیچ برای جذب عنصر روی بر سطح گل سرشور رسم شدند (شکل‌های ۲ تا ۵).

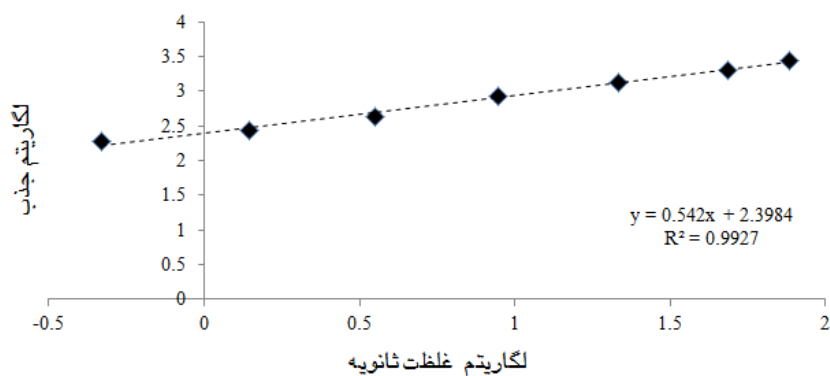
با توجه به جدول فروندلیچ به عنوان بهترین همدمای برای توصیف رفتار تعادلی روی انتخاب شد. شاه‌محمدی خلاق و همکاران (۲۰۱۱) همدمای ردلیچ پیترسون را بهترین همدمای جذب برای عناصر مس، روی



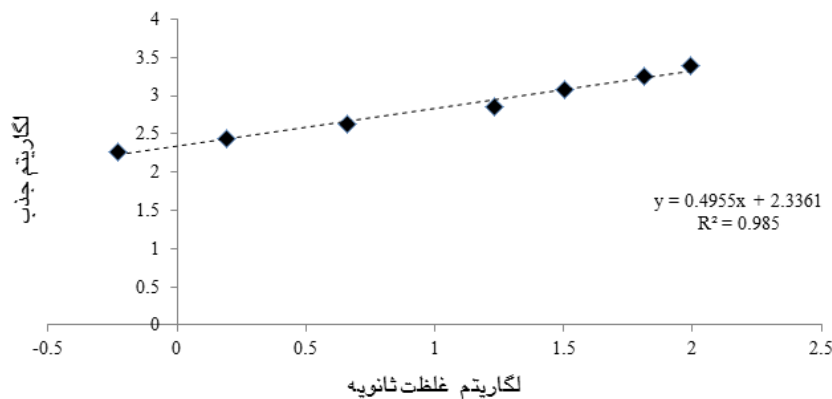
شکل ۲- معادله فروندلیچ برای جذب غیر رقابتی روی توسط گل سرشور.



شکل ۳- معادله فروندلیچ برای جذب روی در حضور هیومیک اسید توسط گل سرشور.



شکل ۴- معادله فروندلیچ برای جذب رقابتی روی در حضور مس توسط گل سرشور.



شکل ۵- معادله فروندلیچ برای جذب رقابتی روی (مس) در حضور هیومیک اسید توسط گل سرشور.

K_F است و از روی آن می‌توان دو پارامتر n و K_F را که به ترتیب معیاری از شدت و ظرفیت جذب روی توسط گل سرشور هستند را به دست آورد (جدول ۲).

پس از رسم نمودارهای مربوطه و به دست آوردن معادله، ضرایب مربوط به همدمای جذب سطحی فروندلیچ روی بر سطح گل سرشور محاسبه شدند؛ به این صورت که شیب معادله ($1/n$) و عرض از مبدأ آن \log

جدول ۲- ضرایب معادله فروندلیچ برای جذب روی بوسیله گل سرشور.

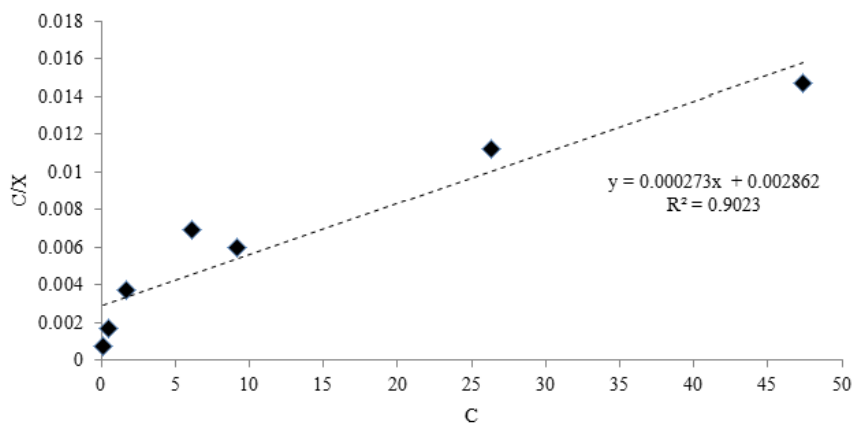
تیمار	n (معیار شدت جذب)	K_F (معیار ظرفیت جذب بر حسب mg kg^{-1})
Zn	۱/۹۹۶	۴۳۴
Zn(HA)*	۲/۱۸۴	۴۰۳
Zn(Cu)	۱/۸۴۵	۲۵۰
Zn(Cu+HA)	۲/۰۱۸	۲۱۶

* موارد داخل پرانتز نیز علاوه بر عنصر روی در محیط حضور دارند.

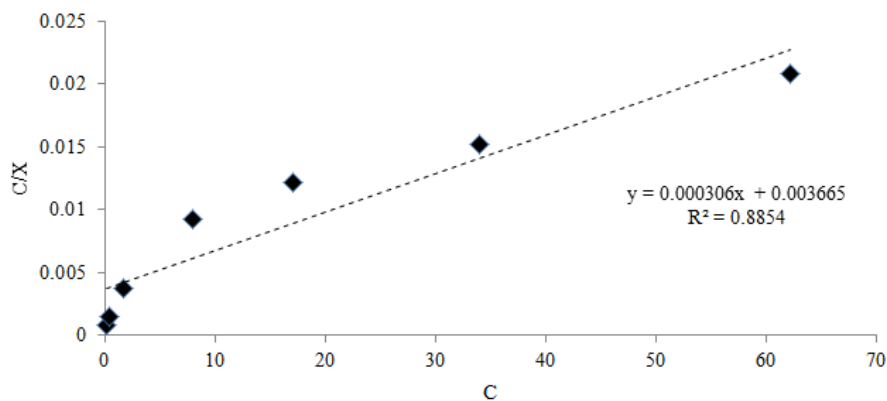
ظرفیت جذب روی گردیده است. این نتیجه با نتایج نگوین و همکاران (۲۰۱۵) مطابقت داشت که بیان داشتند ظرفیت جذب فلز روی در زمانی که ترکیبی از چند فلز داشته باشیم، کاهش یافت. همچنین ظرفیت جذب فلز روی در حضور همزمان هیومیک اسید و با رقابت مس کاهش یافت.

نمودارهای خطی مربوط به معادله لانگمویر برای جذب فلز روی بر سطح گل سرشور رسم شدند (شکل- های ۶ تا ۹).

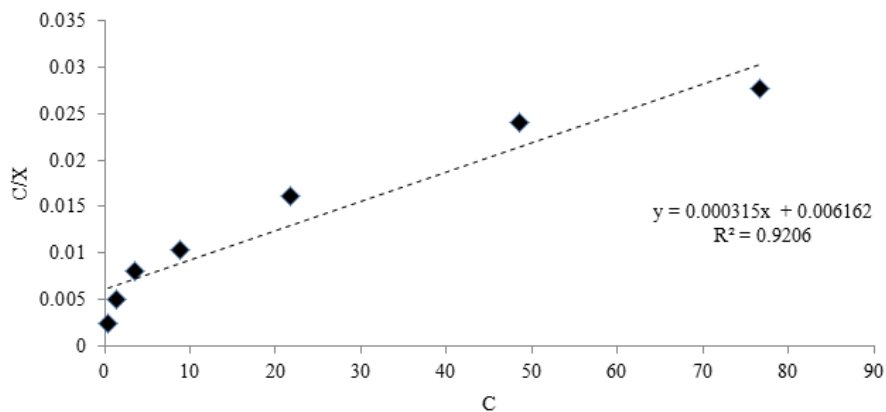
همان‌گونه که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، شدت جذب روی در حضور هیومیک اسید افزایش یافت اما در نتیجه رقابت فلز مس کاهش یافت. محاسبه معیار ظرفیت جذب روی (K_F) توسط گل سرشور در تیمار غیررقابتی و رقابتی با مس و در حضور یا عدم حضور هیومیک اسید نشان داد ظرفیت جذب روی در حالت غیررقابتی (۴۳۴ میلی‌گرم در کیلوگرم) بیشتر از حالت رقابت با مس (۲۵۰ میلی‌گرم در کیلوگرم) بود که به نظر می‌رسد حضور مس سبب اشغال شدن بخشی از مکان‌های جذبی و کاهش



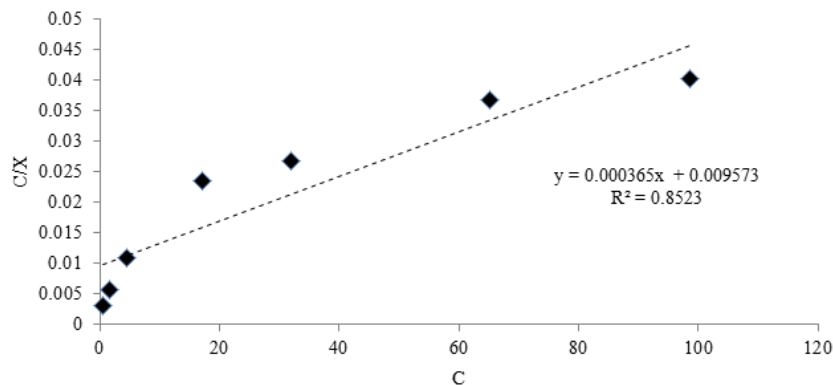
شکل ۶- معادله لانگمویر برای جذب غیر رقابتی روی توسط گل سر شور.



شکل ۷- معادله لانگمویر برای جذب روی در حضور هیومیک اسید توسط گل سر شور.



شکل ۸- معادله لانگمویر برای جذب رقابتی روی در حضور مس توسط گل سر شور.



شکل ۹- معادله لانگمویر برای جذب رقابتی روی (مس) در حضور هیومیک اسید توسط گل سرشور.

پس از رسم نمودارها، ضرایب مربوط به همدمای جذب سطحی لانگمویر فلز روی بر سطح گل سرشور حساب شد؛ به این صورت که شیب این خطها (1/b) و عرض از مبدا آن 1/kb است و از روی آن می توان دو

پس از رسم نمودارها، ضرایب مربوط به همدمای جذب سطحی لانگمویر فلز روی بر سطح گل سرشور حساب شد؛ به این صورت که شیب این خطها (1/b) و عرض از مبدا آن 1/kb است و از روی آن می توان دو

جدول ۳- ضرایب معادله لانگمویر برای جذب روی بوسیله گل سرشور.

تیمار	b (حداکثر مقدار جذب تک لایه بر حسب mg kg^{-1})	K_L (ثابت معادله یا معیار انرژی پیوند بر حسب L mg^{-1})
Zn	۳۶۶۳	۰/۰۹۵۴
Zn(HA)*	۳۲۶۸	۰/۰۸۳۵
Zn(Cu)	۳۱۷۵	۰/۰۵۱۱
Zn(Cu+HA)	۲۷۴۰	۰/۰۳۸۱

* موارد داخل پرانتز نیز علاوه بر عنصر روی در محیط حضور دارند.

که مقدار جذب ایزوترم لانگمویر، برای سرب، روی و مس به ترتیب ۷/۷۵، ۴/۹۵ و ۴/۴۱ میلی گرم بر گرم بود. بنابراین تأثیر کاتولینیت در کاهش جذب این سه فلز از یک سیستم آبی به صورت $\text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ بود.

با بررسی دقیق تر نمودارهای لانگمویر یک سطحی (شکل های ۹ تا ۱۱) با توجه به روند داده ها به نظر می رسد که همدمای لانگمویر دو سطحی بهتر می تواند روند جذب روی توسط گل سرشور را توضیح دهد. از این رو معادله لانگمویر دو سطحی بکار رفت؛ که به صورت زیر است.

$$X = [K_L' b' C / (1 + K_L' C)] + [K_L'' b'' C / (1 + K_L'' C)]$$

ضرایب مربوط به همدمای جذب سطحی لانگمویر دو سطحی روی توسط گل سرشور حساب شد (جدول ۴). شکل (۱۰) بعنوان نمونه آورده شد.

همان گونه که در جدول ۳ مشاهده می شود، حداکثر مقدار جذب مربوط به فلز روی در حال منفرد (۳۶۶۳ میلی گرم در کیلوگرم) بود و میزان آن در حضور مس و هیومیک اسید به عنوان عامل رقابت کننده کاهش یافت.

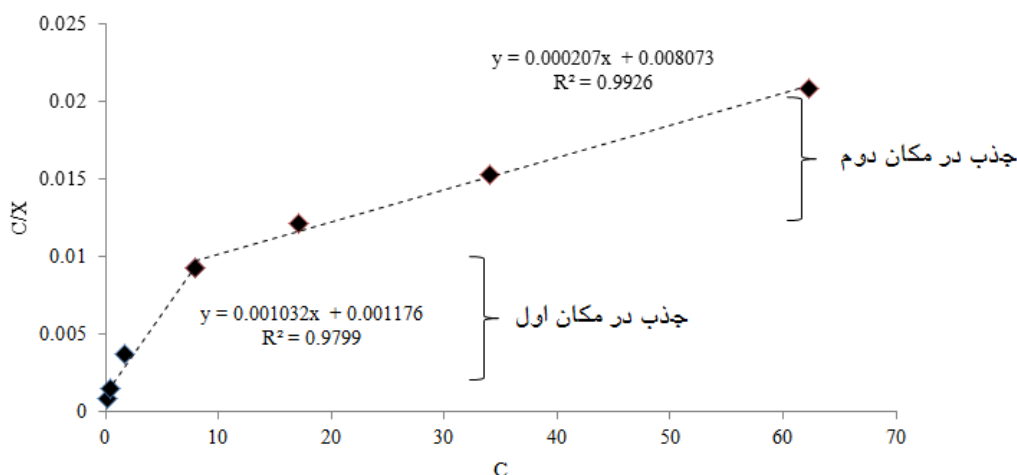
اردم و همکاران (۲۰۰۴) با انجام آزمایشی به این نتیجه رسیدند که پدیده جذب فلزات توسط زئولیت طبیعی بستگی به چگالی بار و قطر آبپوشیده یون دارد. بر طبق مطالعات تعادل، توالی انتخابی برای فلزات بصورت $\text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ است و داده ها بخوبی با همدمای جذبی لانگمویر تطابق داشت. شاه محمدی خلاق و همکاران (۲۰۱۱) در تحقیق جداگانه به این نتایج رسیدند

K_L' و K_L'' ثابت معادله در رابطه با انرژی جذب بر روی مکان های اول و دوم، b' و b'' ماکزیمم جذب تک لایه بر روی مکان های اول و دوم، X مقدار جذب و C غلظت در محلول تعادلی است (هولفرد و همکاران ۱۹۷۴). سپس

جدول ۴- ضرایب معادله لانگمویر دو سطحی برای جذب روی بوسیله گل سرشور.

تیمار	K_L'	K_L''	b'	b''	R^2_1	R^2_2
Zn	۰/۷۹۳۴	۰/۰۴۱۵	۱۰۳۷	۴۷۷۳	۰/۹۴۹۳	۰/۹۶۶۴
Zn(HA)*	۰/۸۷۷۵	۰/۰۲۵۶	۹۶۹	۴۸۳۱	۰/۹۷۹۹	۰/۹۹۲۶
Zn(Cu)	۰/۲۴۷۵	۰/۰۲۵۶	۱۱۶۵	۳۹۸۴	۰/۸۶۰۵	۰/۹۴۶۵
Zn(Cu+HA)	۰/۳۱۱۴	۰/۰۱۰۵	۸۴۷	۴۶۶۰	۰/۹۸۱۱	۰/۹۵۷۸

* موارد داخل پرانتز نیز علاوه بر عنصر روی در محیط حضور دارند.



شکل ۱۰- معادله لانگمویر دو سطحی برای جذب روی در حضور هیومیک اسید توسط گل سرشور.

نشان دادند که معادله لانگمویر دو سطحی هم می‌تواند از لحاظ آماری به صورت معنی‌داری در بعضی از خاک‌های مورد مطالعه تطابق داشته باشد.

نتیجه‌گیری کلی

به‌طور کلی نتایج نشان داد که با افزایش غلظت روی، جذب سطحی این فلز توسط گل سرشور افزایش یافت. بهترین همدماهای جذب، برای فلز روی چه در حالت غیررقابتی و چه در شرایط رقابت مس، فروندلیچ و پس از آن لانگمویر و ردلیچ-پیترسون بود. معیار شدت جذب (n) روی در حضور هیومیک اسید افزایش یافت. بر اساس نتایج آزمایش، حضور هیومیک اسید و مس به صورت جداگانه و همزمان به‌عنوان رقابت‌کننده سبب کاهش معیار ظرفیت جذب (K_f) گل سرشور برای جذب روی گردید. ثابت معادله لانگمویر (K_L) برای عنصر روی در حالت غیررقابتی بیشتر از حالت رقابتی بود که تمایل بیشتر گل سرشور را به جذب روی به‌تنهایی نسبت به جذب رقابتی آن را نشان داد. حداکثر مقدار جذب تک‌لایه

همان‌گونه که در جدول ۴ مشاهده می‌شود در تمام تیمارها مقدار K_L' چندین برابر بزرگتر از K_L'' بود، در حالیکه مقادیر b' بزرگتر از b'' بود. این بدان معنی است که اگر چه تمایل سایت اولیه برای جذب روی بیشتر است، اما به‌سرعت توسط روی اشباع می‌شود. همچنین، شیب سطح اول این معادله برای هر تیمار بیشتر از شیب سطح دوم بود که نشان داد نرخ افزایش جذب روی در مقادیر پایین غلظت تعادلی آن زیاد بوده و به‌تدریج با افزایش غلظت محلول روی از مقدار شیب آن کاسته شد. همچنین با مقایسه مقادیر R^2 و SE در معادله لانگمویر یک‌سطحی و دو سطحی (جداول ۳ و ۴)، مشاهده شد که ایزوترم لانگمویر دو سطحی بسیار مناسب‌تر از تک سطحی است (شکل ۱۰). مفتون و همکاران (۲۰۰۴) نیز نتایج مشابهی را در مورد کادمیم ارائه کردند و دیتای جذب با کاربرد معادله لانگمویر دو سطحی بهبود یافت. ریحانی‌تبار و همکاران (۲۰۱۰) نشان دادند که معادله فروندلیچ می‌تواند در بیشتر خاک‌های آهکی ایران بعد از برداشتن سه سطح اولیه غلظتی، بهترین باشد و همچنین

است که اگر چه تمایل مکان جذبی اول برای جذب فلز روی بیشتر است، اما به سرعت توسط روی اشباع می-شود. با توجه به قیمت پایین گل سرشور، معادن فراوان در ایران و ظرفیت بالای آن در جذب فلزات سنگین، می-توان از این ماده در جذب روی و رفع آلودگی این فلز استفاده کرد.

(b) مربوط به تیمار روی در حالت غیررقابتی بود. همدمای لانگمویر دو سطحی بهتر از لانگمویر یک سطحی روند جذب روی توسط گل سرشور را توضیح داد. در تمام تیمارها مقدار K_L' (معیار انرژی جذب مکان اول) چندین برابر بزرگتر از K_L'' (معیار انرژی جذب مکان دوم) بود؛ در حالی که مقادیر b' (حداکثر جذب مکان دوم) بزرگتر از b'' (حداکثر جذب مکان اول) بود. این بدان معنی

منابع مورد استفاده

- Alexander JA, Ahmad Zaini MA, Abdulsalam S, El-Nafaty UA and Omeiza Aroke U, 2019. Isotherm studies of lead (II), manganese (II), and cadmium (II) adsorption by Nigerian bentonite clay in single and multimetal solutions. *Particulate Science and Technology* 37(4): 403-413.
- Alloway BJ, 2008. Zinc in Soils and Crop Nutrition. IZA and IFA Brussels, Belgium and Paris, France.
- Baghernejad M, Javaheri F and Moosavi AA, 2015. Adsorption isotherms of copper and zinc in clay minerals of calcareous soils and their effects on x-ray diffraction. *Archives of Agronomy and Soil Science* 61(8): 1061-1077.
- Bhattacharyya KG and Sen Gupta S, 2008. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Journal of Advances in Colloid and Interface science* 140: 114-131.
- Diana G, Beni C and Macroni S, 2010. Comparison of adsorption isotherm equations to describe Boron behavior in soils affected by organic and mineral fertilization. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 41: 1112-1128.
- Ellis BG, Knezek BD, 1972. Adsorption reaction of micronutrients in soils. In Mortvedt J, Giordano J and Lindsay WL (ed) *Micronutrients in Agriculture* (Pp. 59-78). Soil Science Society of America, Madison.
- Erdem E, Karapinar N and Donat R, 2004. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science* 280: 309-314.
- Farrar H, Hatton D and Pichering WF, 1980. The affinity of metal ions for clay surfaces. *Journal of Chemical Geology* 28: 55-68.
- Harter RD, 1991. *Micronutrient Adsorption-Desorption Reaction in Soils*. Soil Science Society of America, Medison, WI 53711, USA.
- Havlin JL, Beaton JD, Tisdale SA and Nelson WL, 2006. *Soil Fertility and Fertilizers: An Introduction to Nutrient Management*. Prentice Hall, Upper Saddle River, N J.
- Holford ICR, Wedderburn RWM and Mattingly GEF, 1974. A Langmuir two-surface equation as a model for phosphate adsorption by soils. *Journal of Soil Science* 25(2): 242-255.
- Kabata-Pendias A, 1980. Heavy metals sorption by clay minerals and oxides of iron and manganese. *Mineralogia Polonica* 11: 3-13.
- Kabata-Pendias A and Pendias H, 1984. *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press.
- Lindsay WL, 1979. *Chemical Equilibria in Soils*. Blackburn Press.
- Maftoun M, Karimian N and Moshiri F, 2002. Sorption characterization of copper (II) in selected calcareous soils of Iran in relation to soil properties. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 33(13&14): 2279-2289.
- Maftoun M, Rassooli F, Ali Nejad Z and Karimain N, 2004. Cadmium sorption behavior in some highly calcareous soils of Iran. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 35: 1271-1282.
- Mahjoory RA, 1996. Occurrence and mineralogy of a deposit of shampoo-clay in southern Iran. *Applied Clay Science* 11: 69-76.
- Margaret A, Mclaughlin MJ, Kirby JK and Stacey SP, 2012. Adsorption and desorption of copper and zinc in tropical peat soils of Sarawak, Malaysia. *Geoderma* 175-176: 58-63.
- Nguyen TC, Loganathan P, Nguyen TV, Vigeneswaran S, Kandasmy J and Naidu R, 2015. Simultaneous adsorption of Cd, Cr, Cu, Pb, and Zn by an iron-coated Australian zeolite in batch and fix-bed column studies. *Chemical Engineering Journal* 270: 393-404.

- Okazaki M, Takamidoh K and Yamane I, 1989. Adsorption of ions on synthetic amorphous alumina silicates with different SiO₂/Al₂O₃ molar ratios and coordination numbers of aluminum. *Soil Science and Plant Nutrition* 35: 109-118.
- Rafiei B, and Amini manesh A, 2007. Mineralogy of Shampoo-clay deposits in Tafresh area, central province. *Geosciences* 63: 180-183 (In Persian with English abstract).
- Reyhaniatabar A, Ardalan M, Gilkes RJ and Savaghebi G, 2010. Zinc sorption characteristics of some selected calcareous soils of Iran. *Journal of Agricultural Science and Technology* 12(1): 99-110.
- Shahbeig H, Bagheri N, Ghorbanian SA, Hallajisani A and Poorkari S, 2013. A new adsorption isotherms model of aqueous solutions on granular activated carbon. *World Journal of Modeling and Simulation* 4: 243-254.
- Shamohammadi-Khalagh SH, Babazadeh H, Nazemi AH and Manshouri M, 2011. Isotherm and kinetic studies on adsorption of Pb, Zn and Cu by kaolinite. *Caspian Journal of Environmental Science* 9: 243-255 (In Persian with English abstract).
- Sipos P, 2009. Single element and competitive sorption of copper, zinc and lead onto a Luvisol profile. *Central European Journal of Geosciences*, 1(4): 404-415.