

جذب زیستی سرب با پوست میگو: سینتیک، همدمها و جذب وابسته به pH

ناهید حسینی^۱، محسن حمیدپور^{۲*} و وحید مظفری^۳

۱. دانش‌آموخته کارشناسی ارشد علوم خاک، دانشگاه ولی عصر رفسنجان

۲، ۳. دانشیار، دانشگاه ولی عصر رفسنجان

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱/۲۹ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۴/۷/۷)

چکیده

در این مطالعه برخی عوامل مؤثر بر جذب سطحی سرب توسط پوست میگو شامل زمان، pH، غلظت اولیه سرب و مدل‌های سینتیکی و همدمای جذب مورد بررسی قرار گرفت. زمان رسیدن به تعادل برای جذب سرب به‌وسیله‌ی جاذب با افزایش غلظت سرب از ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از ۹ میلی‌گرم بر گرم به ۹۰/۲ میلی‌گرم بر گرم افزایش یافت. با افزایش pH سوسپانسیون از ۴ تا ۷، جذب سرب افزایش یافت ولی افزایش بیشتر pH منجر به کاهش معنی‌دار جذب سطحی سرب گردید. به طور متوسط جذب سرب توسط جاذب در pHهای ۶ و ۷ بیش از ۹۵ درصد بود. مدل شبه رده دوم بهترین برازش را بر داده‌های جذب سرب داشت ($R^2 \geq 0.99$). مدل‌های سیپس و فروندلیچ داده‌های همدمای جذب سرب را به‌خوبی توصیف کرده‌اند ($R^2 \geq 0.96$). طیف مادون‌قرمز نمونه‌های جاذب قبل و بعد از جذب سرب نشان داد که اتم‌های N گروه‌های عامل آمین در پوست میگو نقش عمده‌ای در جذب سرب داشتند.

واژه‌های کلیدی: آب و فاضلاب، همدمها، سینتیک، جذب سطحی

مقدمه

سرب یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های زیست‌محیطی محسوب می‌شود که از راه‌های مختلف منابع آب و خاک را آلوده می‌کند. این فلز در فهرست سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا به عنوان یکی از خطرناک‌ترین فلزات سنگین معرفی شده است (Bradl, 2005).

کاربرد فاضلاب‌ها و پساب حاصل از تصفیه آن‌ها در کشاورزی به علت نیاز روزافزون به آب به ویژه در مناطق خشک و نیمه خشک ایران روز به روز بیشتر مورد توجه قرار می‌گیرد. کاربرد پساب از جنبه کشاورزی و زیست‌محیطی حائز اهمیت است زیرا اولاً مواد آلی را برای خاک مهیا می‌کند و ثانیاً سبب ورود عناصر غذایی مورد نیاز گیاه به خاک می‌شود. با این وجود در استفاده پساب در کشاورزی باید به میزان فلزات سنگین موجود در آن توجه داشت. هرچند غلظت عناصر سنگین در پساب ممکن است کم و ناچیز باشد، ولی تجمع آن‌ها در خاک می‌تواند سبب افزایش غلظت عناصر سنگین در گیاهان کشت شده در این خاک‌ها شود (Chang, 1984).

پالایش خاک‌ها و آب‌های آلوده به این فلزات سنگین یکی از مهم‌ترین سیاست‌های زیست‌محیطی در کشورهای صنعتی

می‌باشد. همچنین این نگرانی در کشورهای در حال توسعه نیز وجود دارد. تاکنون روش‌های مختلفی برای پالایش آب، خاک، فاضلاب‌های صنعتی، رسوبات و پسماندهای آلوده به فلزات سنگین ابداع شده است. هیچ یک از این روش‌ها راه حل دائمی برای پالایش محیط‌های آلوده نبوده و اغلب ممکن است بیش از یک روش برای بهینه‌سازی پالایش لازم باشد (Sparks, 2003).

جذب گونه‌های فلزی و غیرفلزی توسط زیست‌توده‌های زنده و غیرزنده که به جذب زیستی معروف می‌باشد، امروزه مورد توجه قرار گرفته است. جذب زیستی به علت بازدهی بالا، سادگی، ارزان بودن جاذب‌ها و در دسترس بودن انواع مختلف آن‌ها در مقایسه با سایر روش‌ها توسعه بیشتری پیدا کرده است (Lian et al., 2013). مطالعات انجام شده نشان داده است خاک اره چوب گردو توانایی زیادی برای حذف کادمیم و سرب از محلول‌های آبی دارد و مقدار جذب کادمیم و سرب به وسیله این جاذب به ترتیب ۴۸/۵ و ۵۵/۸ میلی‌گرم بر گرم گزارش شده است (Bulut and Tez, 2007). گزارش شده است کربن فعال تهیه شده از پوسته بادام زمینی در $pH=6/5$ ، ۹۹/۶ درصد از سرب محلول را جذب کرده است (Tankgjuank et al., 2009). در یک مطالعه از ۱۲ نوع برگ درخت برای حذف سرب، نیکل و روی از فاضلاب استفاده شد (Adeyiga et al., 1998). نتایج نشان داد برای یون‌های فلزی یکسان، برگ درختان متفاوت سرعت حذف متفاوتی دارند. برگ‌های خرما و غار

سینتتیک جذب سطحی

آزمایش‌های جذب وابسته به زمان برای سرب در دو غلظت اولیه ۱۰۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و ۷ سطح زمانی (۰، ۰/۵، ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۲، ۲۴ ساعت) انجام شد. ۱/۵ گرم پوسته میگو به ظروف پلی‌اتیلن حاوی ۱۵۰ میلی‌لیتر سرب در الکترولیت زمینه اضافه شد. تنظیم pH بر اساس منحنی‌های تیتراسیون نمونه‌های پیش آزمایش، با اضافه کردن مقادیر معینی از اسید نیتریک یا هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار انجام شد. این آزمایش در pH نهایی ۰/۱ ± ۶/۵ انجام گردید. برای هر سطح غلظت سرب، نمونه‌های شاهد (بدون جاذب) نیز در نظر گرفته شد. پس از مخلوط شدن در مدت زمان معین، با استفاده از سمپلر از عمق معین، ۱ میلی‌لیتر از سوسپانسیون برداشته شد و به‌وسیله سانتریفیوژ (با سرعت دورانی ۳۰۰۰rpm در ۲۰ دقیقه) بخش زلال رویی از بخش جامد جدا گردید. محلول‌های تعادلی پس از اسیدی شدن با ۱۰۰ میکرولیتر اسید نیتریک غلیظ در دمای ۴ درجه سلسیوس در یخچال نگه‌داری و سپس غلظت سرب آنها به وسیله دستگاه طیف‌سنج اتمی مدل GBC- Avanta-PM Australia اندازه‌گیری شد. مقدار سرب جذب شده با اندازه‌گیری غلظت‌های تعادلی و غلظت در نمونه‌های شاهد محاسبه شد. سپس مدل‌های سینتتیکی مختلف بر داده‌های جذب برآزش داده شدند. مقدار ظرفیت جذب پوسته میگو با استفاده از رابطه (۱) محاسبه شد.

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{M} \quad (\text{رابطه ۱})$$

که در آن، q_e میزان سرب جذب شده توسط جاذب (mg g^{-1})، C_i و C_e غلظت‌های اولیه و تعادلی سرب ($mg L^{-1}$)، V حجم سوسپانسیون (L) و M مقدار جاذب (g) می‌باشد.

جذب وابسته به pH

آزمایش‌های جذب وابسته به pH در یک غلظت ثابت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر فلز سنگین انجام شد. بدین منظور، مقادیر معینی از محلول ذخیره‌ای نیترات سرب (غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) به‌وسیله پپت برداشته شد و به ظروف پلی‌اتیلنی ۱۵ میلی‌لیتری حاوی ۰/۱ گرم جاذب و ۱۰ میلی‌لیتر از الکترولیت زمینه اضافه، تا غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر سرب حاصل شد. این آزمایش در محدوده pH ۴ تا ۹ انجام شد. تنظیم pH بر اساس منحنی‌های تیتراسیون پیش آزمایش‌ها، با اضافه کردن مقادیر معینی از اسید نیتریک یا هیدروکسید سدیم ۰/۰۳ مولار به سوسپانسیون‌ها انجام شد. سوسپانسیون‌ها به وسیله شیکر در مدت زمان معین (۲۴ ساعت) مخلوط شدند. سپس، بخش شفاف رویی از بخش جامد به‌وسیله سانتریفیوژ

کوهی بالاترین سرعت حذف را برای سرب و برگ افرای شیرین بالاترین حذف را برای نیکل و روی نشان دادند (Adeyiga *et al.*, 1998).

تولید جهانی میگو شامل دریایی و پرورشی می‌باشد. میزان تولید جهانی میگو (صید و پرورشی) بر اساس آمار منتشر شده در سال ۲۰۰۸ بیش از ۳/۵ میلیون تن بوده است و تولید میگوی پرورشی به دلیل رشد تولید در واحد سطح و هم‌چنین افزایش سطح زیرکشت در حال افزایش می‌باشد. کشورهای تایلند، ویتنام، چین، اکوادور، هند، برزیل، ایران و عربستان سهم بالایی در تولید و صادرات این محصول در بازار جهانی را دارند. ایران به عنوان هشتمین کشور تولید کننده میگو در جهان می‌باشد (Kalbasi *et al.*, 2013). به دلیل وجود مراکز زیاد پرورش میگو در ایران، به‌ویژه در استان‌های جنوبی کشور، امکان استفاده از پسماندهای تولیدی حاصل از پردازش و فراوری میگو در تثبیت فلزات سنگین در خاک و تصفیه آب‌های آلوده میسر می‌باشد. اگرچه از کیتوزان (پلیمر استخراج شده از پوست میگو) برای حذف سرب و مس از محلول‌های آبی استفاده شده است و مطالعات نشان داده است که این ماده پتانسیل خوبی برای حذف سرب و مس از آب‌های آلوده را دارا می‌باشد (Wan Nghah *et al.*, 2010). ولی در خصوص تأثیر پوست میگو بر جذب سطحی فلزات سنگین، در ایران پژوهش‌چندانی صورت نگرفته است. بنابراین، فهم بهتر سینتتیک و عوامل مؤثر بر جذب سطحی سرب توسط آن، اطلاعات مهمی را در اختیار پژوهشگران علوم زیست‌محیطی قرار می‌دهد تا راه‌کارهای بهتری برای پالایش محیط‌های آلوده به کار ببرند. با توجه به مطالب فوق، اهداف این پژوهش عبارتند از: (۱) تعیین ویژگی‌های جذبی پوست میگو برای سرب بر اساس همدماهای جذب، (۲) بررسی اثر pH سوسپانسیون بر کارایی جذب سرب به وسیله این جاذب زیستی (۳) بررسی سینتتیک جذب سرب.

مواد و روش‌ها

پس از تهیه پوسته میگو از مراکز فروش ماهی و میگو، نمونه‌های جاذب هوا خشک و توسط آسیاب پودر گردید. ظرفیت تبادل کاتیونی به روش جانشینی کاتیون‌ها با سدیم استات تعیین گردید (Westerman, 1990). ظرفیت تبادل کاتیونی پوست میگو ۵۸ سانتی‌مول‌بار بر کیلوگرم اندازه‌گیری شد. به منظور حفظ قدرت یونی محلول، آزمایش‌های جذب سطحی سرب در الکترولیت زمینه نیترات کلسیم ۰/۰۳ مولار در دمای آزمایشگاه (۲۵±۱ درجه سلسیوس) با دو تکرار و به روش پیمانه‌ای انجام شد.

می‌باشد.

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (\text{رابطه ۳})$$

که در آن q_t و q_e به ترتیب مقدار جذب شونده در فاز جامد در زمان t و در حالت تعادل می‌باشند. در این مدل $h = k_2 q_e^2$ را سرعت اولیه جذب گویند.

مدل تابع توانی

این معادله از خانواده معادلات توانی و به شکل زیر می‌باشد (Aharoni et al., 1991):

$$q_t = at^b \quad (\text{رابطه ۴})$$

که در آن متغیر مستقل زمان (t) و متغیر وابسته مقدار q_t و a و b ثابت‌های مدل هستند. این معادله تجربی می‌باشد و ثابت‌های مدل مفهوم فیزیکی ندارند.

ب- همدماهای جذب

معادله فروندلیچ

شکل کلی معادله تجربی فروندلیچ عبارت است از (Freundlich, 1906):

$$q_e = K_F C_e^n \quad (\text{رابطه ۴})$$

که در آن q_e مقدار عنصر جذب شده (mg g^{-1})، C_e غلظت عنصر در حالت تعادل (mg L^{-1}) و K_F و n ضرایب مدل می‌باشند.

معادله لانگمویر

شکل کاربردی معادله لانگمویر به صورت زیر است (Langmuir, 1918):

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{رابطه ۵})$$

که در آن q_{\max} حداکثر جذب و q_e مقدار جذب شده در تعادل با غلظت C_e می‌باشند. ثابت K_L بیانگر تمایل به تشکیل کمپلکس سطحی بوده (قدرت پیوند) بطوری که هر چه K_L بزرگتر باشد این تمایل بیشتر است.

یکی از ویژگی‌های معادله لانگمویر، پارامتر بدون بعد ضریب جداسازی (R_L) می‌باشد که از رابطه (۶) محاسبه می‌شود.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_e} \quad (\text{رابطه ۶})$$

اگر، $R_L \leq 1$ باشد، فرایند جذب غیر مطلوب و اگر $R_L \geq 1$ باشد، فرایند جذب مطلوب می‌باشد. ضریب جداسازی برابر با صفر و یک نشان‌دهنده این است که فرایند جذب به ترتیب به صورت برگشت ناپذیر و خطی می‌باشد (Hamidpour et al., 2011).

معادله سیپس

با سرعت دورانی ۴۰۰۰ دور در دقیقه جدا شد. محلول‌های تعادلی پس از اسیدی شدن با اسید نیتریک غلیظ ۱۰۰ میکرو لیتر (به دلیل جلوگیری از رسوب سرب)، در دمای ۴ درجه‌ی سلسیوس در یخچال نگهداری و سپس غلظت عنصر سنگین به‌وسیله‌ی دستگاه طیف‌سنج اتمی اندازه‌گیری شد.

همدماهای جذب

به منظور تعیین همدماهای جذب عنصر سنگین ۰/۱ گرم از جذب به ظروف پلی‌اتیلنی حاوی ۱۰ میلی‌لیتر فلز سنگین با غلظت‌های متفاوت (۱۰۰، ۳۰۰، ۴۵۰، ۶۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) افزوده شد. pH سوسپانسیون‌ها به‌وسیله‌ی مقادیر ناچیزی از محلول ۰/۰۳ مولار اسید نیتریک بر اساس منحنی‌های تیتراسیون پیش آزمایش‌ها، تنظیم شد. این آزمایش در pH نهایی ۵/۵±۰/۱ انجام شد. سوسپانسیون‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای آزمایشگاه تکان داده شده و پس از سانتریفیوژ، ۵ میلی‌لیتر از عصاره‌ی تعادلی موجود در هر ظرف به‌وسیله‌ی پیپتور برداشته و در یخچال نگهداری شد. برآزش مدل‌های همدمای جذب سطحی بر داده‌های آزمایشی به‌وسیله‌ی نرم‌افزار DATAFIT به‌صورت رگرسیون غیرخطی انجام گردید. مقایسه‌ی مدل‌ها در توصیف داده‌ها بر اساس ضرایب تبیین (R^2) و خطاهای استاندارد برآورد (SEE) صورت گرفت.

طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، قبل و بعد از جذب سطحی سرب به‌وسیله‌ی دستگاه طیف‌سنجی (NICOLET is10) و گونه‌بندی بور در محلول‌های تعادلی به‌وسیله‌ی برنامه‌ی Visual MINTEQ نسخه ۳/۱ انجام گردید. به‌منظور تأثیر pH، نوع کاتیون و قدرت یونی محلول بر مقدار جذب سطحی سرب، آنالیز آماری به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شد.

تئوری مدل‌های استفاده شده

الف- مدل‌های سینتیکی

مدل شبه رده اول

شکل اصلی این مدل به صورت زیر است (Lagergren, 1898):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{رابطه ۲})$$

که در آن q_t و q_e به ترتیب مقدار جذب شونده در فاز جامد در زمان t و در حالت تعادل می‌باشند. k_1 ثابت سرعت می‌باشد.

مدل شبه رده دوم

این مدل بر اساس ظرفیت جذبی فاز جامد بنا شده است (Ho, 2006). شکل کاربردی مدل شبه رده-دوم به صورت معادله ۳

این معادله ترکیبی از مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ می‌باشد (Hamdaoui and Naffrechoux, 2007).

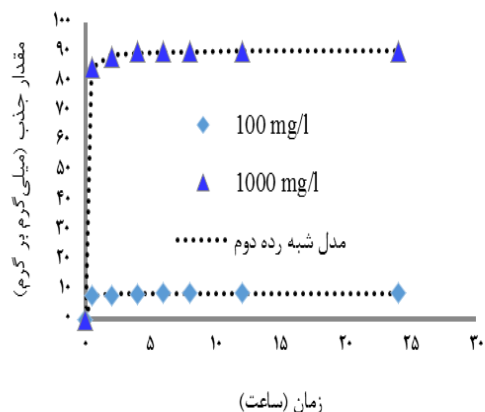
$$q_e = \frac{q_{ms} K_s C_e^n}{1 + K_s C_e^n} \quad (\text{رابطه ۷})$$

که در آن q_{ms} حداکثر جذب و ثابت K_s معیاری از قدرت پیوند می‌باشد.

نتایج و بحث

جذب وابسته به زمان

شکل (۱) برازش مدل سینتیکی شبه رده دوم را بر داده‌های جذب سرب در دو غلظت ۱۰۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر را نشان می‌دهد. با افزایش غلظت سرب از ۱۰۰ به ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، ظرفیت جذب (q_{exp}) سرب توسط پوست میگو از ۹ میلی‌گرم بر گرم به ۹۰/۲ میلی‌گرم بر گرم توسط پوست میگو افزایش یافت. روند جذب سرب از دو فاز معین تشکیل شده است که در فاز اولیه جذب سرب سریع است و در فاز دوم، تعادل جذبی مشاهده می‌شود. مرحله اول به احتمال زیاد مربوط به جذب سرب در سطح خارجی است که بلافاصله رخ می‌دهد (Zhou et al., 2005). مرحله دوم جذب که تدریجی است قبل از رسیدن به تعادل می‌باشد. جذب سریع در مرحله اول ممکن است به دلیل خالی بودن تعدادی از مکان‌های جذبی باشد که در نتیجه باعث افزایش شیب غلظت بین سرب در محلول و سرب در نزدیکی سطوح جاذب می‌شود (Lao et al., 2005). افزایش زمان تماس به دلیل تجمع سرب روی مکان‌های خالی منجر به کاهش جذب سرب در مراحل بعد می‌شود. زمان رسیدن به تعادل در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر ۰/۵ ساعت پس از شروع آزمایش بوده است و با افزایش غلظت سرب به ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، زمان تعادل به ۴ ساعت افزایش یافت.



شکل ۱- جذب وابسته به زمان سرب توسط پوست میگو و برازش مدل شبه رده دوم بر داده‌های جذبی

ثابت‌ها، ضریب تبیین (R^2) و خطاهای برآورد استاندارد (SEE) حاصل از برازش مدل‌های مختلف سینتیکی بر داده‌های جذب سرب در جدول (۱) ارائه گردیده است. هر سه مدل سینتیکی برازش خوبی بر داده‌های جذب سرب داشتند، ولی مدل شبه رده دوم بهترین برازش را بر داده‌های جذب سرب داشت. میزان بالای R^2 (بزرگتر از ۰/۹۹) و کمترین SEE بدست آمده و شباهت بین میزان جذب مشاهده شده و پیش‌بینی شده از معادله شبه رده دوم نشان داد که این مدل بهترین شبیه‌سازی را داشته است. مطالعات جذب مس با استفاده از پوست خرچنگ (Cochrane et al., 2006) نیز نشان داد که مدل شبه رده دوم بهترین مدل سینتیکی برازش داده شده بر داده‌های جذب مس می‌باشد.

مقدار ثابت سرعت در معادله شبه رده دوم (K_2) با افزایش غلظت سرب کاهش یافته است که نشان می‌دهد محلول با غلظت کمتر به احتمال زیاد در زمان کمتری (سریعتر) به تعادل رسیده است. سرعت جذب اولیه سرب یا همان ضریب h مدل شبه رده دوم، در تعلیق‌های حاوی سرب با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر بیشتر از تعلیق‌های حاوی سرب با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر بود. با توجه به ثابت بودن سرعت مخلوط کردن در طول آزمایش، پخشیدگی یون‌های سرب از محلول به سطوح جذب کننده تحت تأثیر شیب غلظت قرار گرفته است. با افزایش غلظت اولیه سرب، به واسطه افزایش نیروی رانشی در غلظت‌های بالاتر سرب، پخشیدگی یون‌ها از محلول به سطوح جاذب‌ها تسریع یافت (Hamidpour et al., 2011).

اثر pH

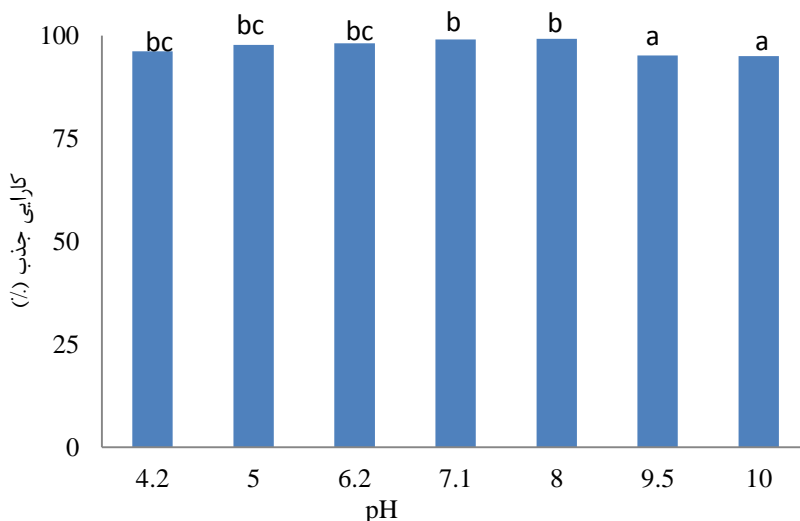
pH مهم‌ترین عامل مؤثر بر جذب فلزات سنگین در محیط‌های آبی است، این پارامتر بر گونه‌بندی فلزات سنگین تأثیر دارد. pH بر بار و مکان‌های تبادلی جاذب‌ها و برهم‌کنش فلزات سنگین-جاذب، شیمی فلزات سنگین در محلول (هیدرولیز، واکنش‌های احیا و اکسید، کمپلکس شدن و رسوب) اثر می‌گذارد (Sparks, 2003). شکل (۲) تأثیر pH را بر فرآیند جذب سرب توسط پوست میگو نشان می‌دهد. با افزایش pH تا ۷/۱ جذب سرب به صورت غیر معنی‌داری افزایش یافت. بر طبق تئوری کمپلکس شدن سطحی این افزایش می‌تواند به علت کاهش رقابت بین پروتون و گونه‌های فلزی برای مکان‌های فعال و افزایش بار منفی سطح جاذب باشد. با افزایش pH از ۴ تا ۷، بار وابسته به pH جاذب‌ها افزایش و این موضوع ممکن است منجر به افزایش جذب سرب شده باشد. با افزایش pH بیشتر از ۷، جذب سرب کاهش یافت. کاهش جذب سطحی سرب در pHهای بیشتر از ۷

ممکن است به دلیل تشکیل گونه $Pb(OH)^+$ و $Pb(OH)_2^0$ باشد که تمایل جذب آن‌ها کمتر از گونه آزاد Pb^{2+} می‌باشد. نتایج گونه‌بندی شبیه‌سازی شده به وسیله برنامه Visual Minteq (شکل ۳) نشان داد گونه Pb^{+2} تا pH ۷/۵ غالب می‌باشد و در pH های بیشتر از ۶ غلظت گونه $Pb(OH)^+$ افزایش یافته است به طوری که در دامنه pH ۹-۷/۵ گونه غالب سرب در محلول می‌باشد. از pH ۸ به بعد علاوه بر گونه $Pb(OH)^+$ گونه‌های

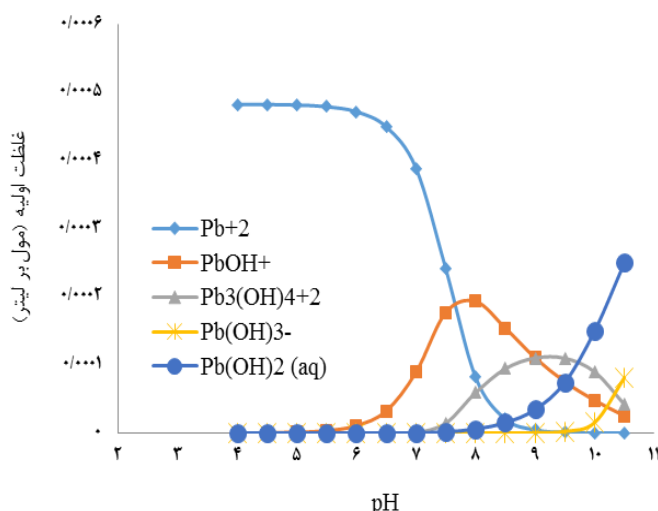
محلول می‌باشند. در pH های کمتر از ۶ نیز (pH معمول زه‌آب‌های صنعتی) بیش از ۹۵ درصد سرب جذب سطحی گردیده است. بنابراین، این جاذب توانایی خوبی برای حذف سرب از محیط‌های آلوده را دارا می‌باشد.

جدول ۱- ثابت‌ها، ضرایب تبیین و خطاهای برآورد استاندارد حاصل از برازش مدل‌های سینتیکی شبه رده اول، شبه رده دوم و تابع توانی بر داده‌های جذب سرب

غلظت سرب		ضرایب ثابت مدل	مدل‌های سینتیکی
1000 mg l^{-1}	$\text{mg l}^{-1} 100$		
۸۹/۷۹	۸/۶۱	$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	شبه- رده اول
۵/۶۸	۵/۳	$K_1 \text{ (h}^{-1}\text{)}$	
۰/۹۹	۰/۹۹	R^2	
۰/۶	۰/۳	SEE	
۹۰/۴۲	۸/۷۲	$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	شبه- رده دوم
۰/۳۱	۲/۱۶	$K_2 \text{ (g.mg}^{-1}\text{h}^{-1}\text{)}$	
۲۵۳۴/۴۹	۱۶۴/۲۴	$h \text{ (mg g}^{-1}\text{h}^{-1}\text{)}$	
۰/۹۹	۰/۹۹	R^2	
۰/۲	۰/۲۷	SEE	
۸۶/۷۵	۸/۰۷	a	تابع توانی
۰/۰۱	۰/۰۳	b	
۰/۹۹	۰/۹۹	R^2	
۰/۹	۰/۱	SEE	



شکل ۲- اثر pH بر کارایی جذب سرب توسط پوست میگو



شکل ۳- گونه‌بندی سرب به وسیله برنامه Visual Minteq (غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر سرب و غلظت الکترولیت زمینه نیترات کلسیم ۰/۰۳ مولار)

همدمای جذب

همدمای جذب به طور گسترده به منظور مطالعه ظرفیت جذب و میل شیمیایی یک جاذب برای عناصر مختلف مورد بررسی قرار می‌گیرند. همدماهای جذب سرب به وسیله پوست میگو در دو pH ۵/۵ و ۷ مورد بررسی قرار گرفت. ضرایب همدمای مجموع مربعات خطا (SEE) و ضریب همبستگی (R^2) بر اساس انحراف بین مقدار مشاهده‌ای و مقدار پیش‌بینی‌شده برای مدل‌های فروندلیچ، لانگمویر و سیپس در جدول (۲) در دو pH ۵/۵ و ۷ ارائه شده است. بر اساس معیارهای انتخاب همدمای مناسب (SEE و R^2) هر دو مدل فروندلیچ و سیپس جذب سرب به وسیله پوست میگو را به خوبی توصیف کردند ولی مدل لانگمویر بر داده‌های جذب سرب توسط پوست میگو برازش خوبی نداشت.

ضریب n مدل فروندلیچ که به عنوان معیار شدت جذب شناخته شده است (Hamdaoui and Naffrechoux, 2007) در pH های ۵/۵ و ۷ به ترتیب ۱/۹۵ و ۵ بود. انحراف ضریب n مدل فروندلیچ از واحد، نشان‌دهنده‌ی جذب سطحی غیرخطی بر روی سطوح غیرهمگن می‌باشد (Demircivi, and Nasun-Saygili, 2010). ضریب n مدل فروندلیچ مربوط به شکل همدمای با تقسیم‌بندی گیلز و همکاران (۱۹۷۴) می‌باشد. با توجه به این‌که ضریب n مدل فروندلیچ بزرگتر از یک می‌باشد، همدمای جذب سطحی سرب توسط این جاذب در کلاس H از نظر نوع شکل قرار گرفت که نشان دهنده تمایل زیاد پوست میگو به جذب سرب است و حاکی از برهم‌کنش شدید (مثل تشکیل کمپلکس‌های درون‌کره‌ای) بین سرب و پوست میگو می‌باشد (Sparks, 2003). ضریب K_f مدل فروندلیچ که معیاری از قدرت

جذب سطحی است (Hamdaoui and Naffrechoux, 2007) در pH های ۵/۵ و ۷ به ترتیب ۱/۹۵ و ۶/۳ میلی‌لیتر بر میلی‌گرم بود.

جدول ۲- ثابت‌ها و ضرایب حاصل از برازش مدل‌های همدمای جذب بر داده‌های جذب سرب توسط جاذب

مدل	پارامترها	pH=۵/۵	pH=۷
فروندلیچ	$K_F(\text{mg}^{1-n}\text{L}^n \text{g}^{-1})$	۸/۵	۶/۳
	n	۱/۹۵	۵
	R^2	۰/۹۷	۰/۹۶
	SEE	۵/۵	۶/۹
لانگمویر	$q_{\text{max}}(\text{mg g}^{-1})$	۱۱۳۵	۱۱۶۳
	$K_L (\text{L mg}^{-1})$	۱/۹۷	۳
	R^2	۰/۸۷	۰/۴۱
	SEE	۱۳/۶	۲۷
سیپس	$q_{\text{ms}}(\text{mg g}^{-1})$	۱۷۷/۲	۱۴۰/۲
	${}^mK_s (\text{L mg}^{-1})$	۰/۰۳	۱/۲۲
	n	۲/۸	۹/۴
	R^2	۰/۹۸۵	۰/۹۷
	SEE	۴/۹۹	۷/۱

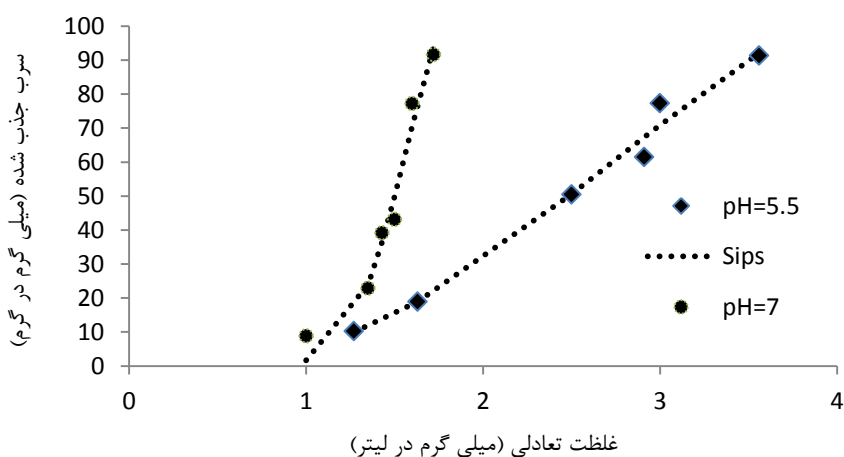
حداکثر ظرفیت جذب سرب توسط جاذب (q_{ms}) تعیین شده به وسیله مدل سیپس ۱۷۷/۶ میلی‌گرم بر گرم در pH ۵/۵ و ۱۴۰/۲ میلی‌گرم بر گرم در pH ۷ بود که نشان دهنده‌ی جذب بالای سرب توسط پوست میگو می‌باشد. جذب‌کننده مناسب

مطلوب می‌باشد (Hamidpour *et al.*, 2011). تحقیقات زیادی در مورد مقایسه ظرفیت جذب سرب توسط جاذب‌های مختلف انجام شده است. به دلیل شرایط شیمیایی مختلف مورد استفاده در پژوهش‌ها، مقایسه حداکثر ظرفیت جذب آنها مشکل است. جدول (۳) نتایج حداکثر ظرفیت جذب سرب توسط جاذب‌های مختلف را نشان می‌دهد. همان‌طور که جدول نشان می‌دهد پوست میگو، ظرفیت جذب خوبی برای سرب داشته و بنابراین ممکن است در پالایش محیط‌های آلوده به سرب مفید باشد.

برای عناصر سنگین، جذب‌کننده‌ای است که حداکثر جذب آن زیاد (q_{max}) و شیب اولیه ایزوترم نیز تند باشد (Davis *et al.*, 2003). شکل (۴) همدماهای جذب سطحی سرب و برازش مدل سیپس بر داده‌های جذبی سرب توسط پوست میگو در دو pH ۵/۵ و ۷ را نشان می‌دهد. ضریب جداسازی (R_L) برای همدماهای جذب سرب به وسیله پوست میگو در دو pH ۵/۵ و ۷ مورد بررسی قرار گرفت. این ضریب در pH ۵/۵، بین ۰/۰۰۶ تا ۰/۰۰۶ و در pH ۷ بین ۰/۰۰۳ تا ۰/۰۰۳ متغیر بود. با توجه به این که مقدار این ضریب کمتر از یک بود، فرایند جذب سرب توسط این جاذب

جدول ۳- حداکثر ظرفیت جذب جاذب‌های مختلف برای سرب

منابع	pH	$q_{max}(mg\ g^{-1})$	جاذب
(Sen Gupta, and Bhattacharyya, 2008)	۵/۷	۱۱/۵	کائولینیت
(Chaari <i>et al.</i> , 2008)	۴/۰	۲۴	اسمکتایت
(Hamidpour <i>et al.</i> , 2011)	۵/۵	۷۵	زئولیت
(Hamidpour <i>et al.</i> , 2011)	۵/۵	۷۱	بنتونیت
(Wan Ngah <i>et al.</i> 2010)	۴/۵	۱۴/۲	کیتوزان
(Amarasinghe and Williams, 2007)	-	۶۵	پسماند چای
مطالعه حاضر	۵/۵	۱۷۷/۲	پوست میگو



شکل ۴- همدماهای جذب سرب توسط پوست میگو و برازش مدل سیپس بر داده‌های جذب سرب

گروه است. پیک ظاهر شده در ناحیه 1654cm^{-1} و 1546cm^{-1} احتمالاً مربوط به ارتعاشات خمشی NH- می‌باشد. شدت پیک ظاهر شده در ناحیه 1546cm^{-1} بعد از جذب افزایش یافت که نشان دهنده‌ی این است که گروه آمین (NH-) پوست میگو در جذب سرب نقش دارد. شدت پیک ظاهر شده در ناحیه 1312cm^{-1} که مربوط به ارتعاشات کششی C-N- می‌باشد بعد از

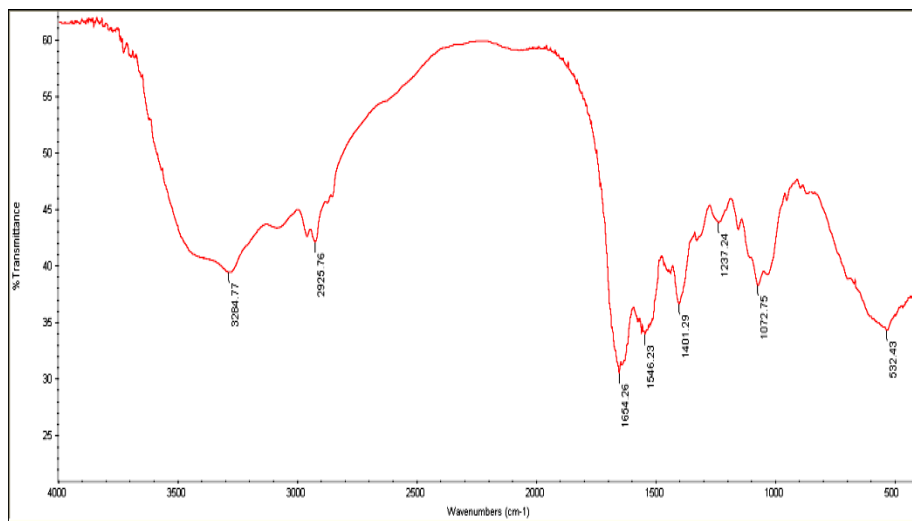
طیف سنجی مادون قرمز (FTIR)

شکل‌های (۴) و (۵) به ترتیب طیف مادون قرمز نمونه پوست میگو را قبل و بعد از جذب سرب نشان می‌دهند. پیک ظاهر شده در ناحیه 2925cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های CH- آلیفاتیک پوست میگو می‌باشد که شدت آن بعد از جذب سرب افزایش یافته است که نشان دهنده برهم‌کنش سرب با این

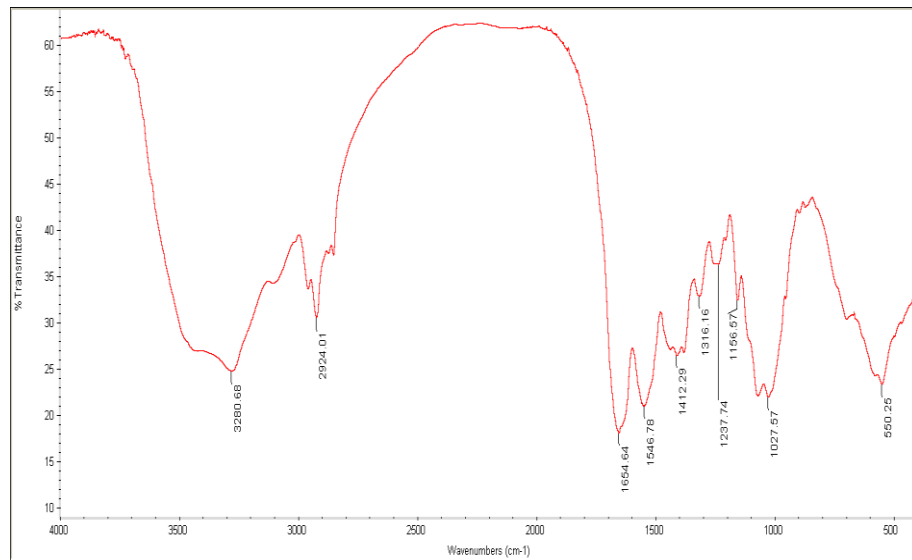
محسوب می‌شوند. البته حضور اتم‌های O در گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل را نباید نادیده گرفت. مطالعات نشان داده است که هر دو اتم N و O از طریق کمپلکس کردن، فلزات را جذب سطحی می‌نمایند ولی به دلیل جاذبه بیشتر جفت الکترون آزاد به هسته در اتم O نسبت به اتم N، اتم O کمتر برای جذب عناصر سنگین نسبت به N تمایل دارد (Wan Nghah *et al.*, 2010)

جذب سرب افزایش یافت. پیک ظاهر شده در ناحیه 1027cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی C-O- گروه الکلی و کربوکسیلیک است و بعد از جذب سرب شدت آن افزایش یافت. به طور کلی پیک C-O- این گروه در ناحیه 1000cm^{-1} تا 1200cm^{-1} ظاهر می‌شود.

آنالیز FTIR نشان داد که جذب سرب، همه پیوندهای شیمیایی مربوط به اتم‌های N را تحت تأثیر قرار داد؛ به عبارت دیگر اتم‌های N مکان‌های پیوندی اصلی برای پوست میگو



شکل ۴- الگوی طیف مادون قرمز نمونه پوست میگو قبل از جذب سرب



شکل ۵- الگوی طیف مادون قرمز نمونه پوست میگو بعد از جذب سرب

توصیف کردند. طیف مادون قرمز نمونه‌های جاذب قبل و بعد از جذب سرب نشان داد که اتم‌های N گروه‌های عامل آمین در پوست میگو نقش عمده‌ای در جذب سرب داشتند. با توجه به ظرفیت زیاد پوست میگو برای جذب سرب، بنابراین، می‌تواند در پالایش آب‌های آلوده به سرب مورد استفاده قرار گیرد.

نتیجه‌گیری کلی

به طور متوسط جذب سرب توسط پوست میگو در pHهای اسیدی بیش از ۹۶ درصد بود. مدل شبه رده دوم بهترین برازش را بر داده‌های جذب وابسته به زمان سرب داشت. مدل‌های سیپس و فروندلیچ داده‌های همدمای جذب سرب را به خوبی

REFERENCES

- Adeyiga, A. A., Hu, L. and Grees, T. (1998). Removal of metal ions from wastewater with natural wastes. *6th HBCU and other minority intitution*, 27-29 April., Ocean City, United States.
- Aharoni, C. D. L., Levinson, S. and Ravina, I. (1991). Kinetics of soil chemical reactions relationships between empirical equations and diffusion models. *Soil Science Society of America Journal*, 55, 1307-1312.
- Amarasinghe, B. M. W. P. K., Williams, R. A. (2007). Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater. *Chemical Engineering Journal* 132: 299–309.
- Bradl, H. B. (2005) Sources and origins of heavy metals. In H. B. Bradl (Ed.), *Heavy Metals in the Environment*. (PP. 1-27). Interface Science and Technology, Elsevier.
- Bulut, Y. and TEZ, Z. (2007). Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption. *Journal of Environmental Sciences*, 19, 160-166.
- Chaari, I., Fakhfakh, E., Chakroun, S., Bouzid, J., Boujelben, N., Feki, M., Rocha, F. and Jamoussi, F. (2008). Lead removal from aqueous solutions by a Tunisian smectitic clay. *Journal of Hazardous Materials*, 156, 545-551.
- Chang, A. C. (1984). Accumulation of heavy metal in sewage sludge treated soil. *Journal of Environmental Quality*, 13, 87-90.
- Cochrane, E. L., Lu, S., Gibb, S.W., and Villaescusa, I. (2006). A comparison of low-cost biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 198-206.
- Davis, T. A., Volesky, B. and Mucci, A. (2003). A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research*, 37, 4311-4330.
- Demircivi, P. and Nasun-Saygili, G. (2010). Removal of boron from wastewaters using HDTMA-modified zeolites. *Desalination and Water Treatment*, 23, 110–117.
- Freundlich, H. M. F. (1906). Over the adsorption in solution. *Journal of Physical Chemistry*, 57: 385–470.
- Hamidpour, M., Kalbasi, M., Afyuni, M. and Shariatmadari, H. (2011). Sorption of lead on Iranian bentonit and zeolite: kinetics and isotherms. *Environmental Earth Science*, 62, 559-568.
- Hamdaoui, O. and Naffrechoux, E. (2007). Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 147, 381–394
- Ho, Y. S. (2006). Review of Second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, 136, 681-689.
- Kalbassi, M. R., Abdollahzadeh, E. and Salari-Joo, H. (2013). A Review on aquaculture development in Iran. *Ecopersia*, 1, 159-178.
- Langmuir, I. (1918). Adsorption of gas on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of American Chemistry Society*, 40, 1361-1403.
- Lagergren, S. (1898). Zur Theorie der sogenannten Adsorptoin geloster Stoffe. *Handlingar*, 24, 1-39.
- Lao, C., Zeledon, Z., Gamisans, X. and Sole, M. (2005). Sorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions by a low-rank coal (leonardite). *Separation and Purification Technology*, 45, 79–85.
- Lian, F., Song, Z., Liu, Z., Zhu, L. and Xiang, B. (2013). Mechanistic understanding of tetracycline sorption on waste tire powder and its chars as affected by Cu²⁺ and pH. *Environmental Pollution*, 178, 264-270.
- Sen Gupta, S. and Bhattacharyya, K. G. (2008). Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium. *Journal of Environmental Management*, 87, 46-58.
- Sparks, D. L. (2003) *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press San Diego, California.
- Tankjuank, S., Insuk, N., Tontrakoon, J. and Udeye, V. (2009). Adsorption of Lead(II) and Cadmium(II) ions from aqueous solution by adsorption on activated carbon prepared from cashew nut shells. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 28: 110-116.
- Wan Ngah, W. S. and Fatinathan, S. (2010). Pb(II) biosorption using chitosan and chitosan derivatives beads: Equilibrium, ion exchange and mechanism studies. *Journal of Environmental Sciences*, 22:338–346.
- Westerman R. L. (1990). *Soil testing and plant analysis*. 3rd ed. Soil Sci. Soc. Am. Madison, WI, USA.
- Zhou, D., Zhang L. and Guo, S. (2005). Mechanisms of lead biosorption on cellulose/chitin beads. *Water Research*, 39: 3755-3762.