

## بررسی تأثیر زئولیت، بیوچار آفتابگردان و کربن فعال بر تثبیت سرب در خاک‌هایی با ویژگی‌های مختلف

رضا کیهانی نژاد<sup>۱</sup>، علی‌اشرف امیری نژاد<sup>۲</sup>

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم و مهندسی خاک دانشگاه رازی

۲. استادیار گروه علوم خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه رازی

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱/۲۹ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۶/۸/۸ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۶/۸/۱۴)

### چکیده

با توجه به اثرات فلزات سنگین بر سلامت انسان، حذف آنها از محیط‌زیست ضروری است. در این مطالعه، کارایی چند جاذب در حذف سرب از محلول خاک ارزیابی شد. آزمایش به صورت فاکتوریل، در قالب طرح کاملاً تصادفی با سه تکرار اجرا شد. تیمارهای آزمایشی شامل سه نوع جاذب (زئولیت، بیوچار آفتابگردان و کربن فعال)، چهار سطح غلظت سرب (۰، ۳۰۰، ۶۰۰ و ۹۰۰ میلی‌گرم بر لیتر نیترات سرب) و سه نمونه خاک مختلف بود. طبق نتایج، بهترین pH جذب سرب ۵ و زمان تعادلی مناسب ۲۴ ساعت بود. همچنین، با افزایش وزن جاذب، میزان حذف فلز سرب از محلول افزایش یافت. همین‌طور در بیشتر حالات، مدل لانگمویر داده‌ها را بهتر از مدل فروندلیچ توصیف کرد. از آنجا که غلظت کل سرب واجذب شده با زئولیت و بیوچار کمتر از کربن فعال بود، این موضوع نشان دهنده کارایی بالاتر این جاذب‌ها نسبت به کربن فعال است.

واژه‌های کلیدی: بیوچار، کربن فعال، زئولیت، جذب سطحی.

### مقدمه

امروزه با پیشرفت تکنولوژی، مخاطرات مربوط به اکوسیستم‌ها نیز بیشتر شده است. از مهمترین مخاطراتی که اکوسیستم‌های طبیعی را تهدید می‌کند، فلزات سنگین است. یعنی ورود و تجمع این فلزات در ساختار زنجیره غذایی می‌تواند سلامت جامعه را به خطر اندازد (Saadat and Barani Motlagh, 2013). اگرچه روش‌های مختلفی برای حذف فلزات سنگین از محیط‌های طبیعی معرفی شده‌اند، اما به دلایل مختلف و از جمله هزینه بالا و یا شرایط خاص اجرایی، امکان استفاده از تمامی آن‌ها وجود ندارد. در این میان، جذب سطحی یک روش نوین در راستای حذف این فلزات است. روش جذب سطحی عبارت از انتقال برخی از اجزاء فاز سیال به سطح یک جاذب است. اجزای فرآیند شامل جاذب، جذب شونده و مواد معلق بوده و دما، غلظت، pH محلول و نوع جاذب بر میزان جذب مؤثرند. از آنجا که جاذب مهم‌ترین جزء این فرآیند است، لذا تا کنون انواع مختلف جاذب، متناسب با ظرفیت آنها، سازگاری، هزینه و قابلیت تولید مجدد به کار برده شده‌اند (Mohammadi et al., 2009).

در دو دهه اخیر، با توجه به ارزانی قیمت، فراوانی، سهولت دسترسی و یا امکان دفع نهایی پس از مصرف، تحقیقات

فراوانی بر روی انواع ترکیبات طبیعی صورت گرفته است (Chmanchi et al., 2012). این ترکیبات، معمولاً ضایعات بخش کشاورزی و صنعتی هستند (Gray et al., 2006). از جمله این مواد می‌توان به زئولیت و بیوچار اشاره کرد. زئولیت‌ها، کریستال‌های آلومینوسیلیکاته آب‌دار از عناصر گروه اول و دوم جدول تناوبی، به خصوص سدیم، پتاسیم، منیزیم، کلسیم، استرانسیم و بارییم هستند (Saadat and Barani Motlagh, 2012). بیوچارها نیز، محصول تجزیه حرارتی بیوماس طی فرآیند پیرولیز بوده که کاربرد آن می‌تواند ضمن بهبود تولید محصول، میزان حذف فلزات سنگین از محیط خاک را افزایش دهد (Jamali Armandi and Shamohammadi, 2014).

علاوه بر نوع جاذب، نوع و غلظت فلز، نسبت جرمی جامد به محلول و زمان تماس، ویژگی‌های خاک نیز کنترل‌کننده جذب و توزیع عناصر سنگین بین فاز محلول و بخش جامد خاک می‌باشند. از بین ویژگی‌های خاک، pH خاک، ظرفیت تبادل کاتیونی، درصد رس، مقدار کربنات کلسیم و ماده آلی خاک، دارای همبستگی مثبت با میزان جذب فلزات سنگین هستند (Sharifipur et al., 2014; Alloway, 2013). گروه‌های عاملی حاصل از تجزیه مواد آلی بر میزان جذب سطحی یون‌های فلزی کادمیوم، سرب، کروم، مس، منگنز، روی و کبالت در خاک مؤثرند (Bradl, 2004). همچنین، نتایج تحقیقات (Rajabi et al., 2011) در بررسی جذب و واجذب سرب در برخی از خاک-

منطقه از کرمانشاه تهیه گردید. نمونه‌ها پس از هوا خشک کردن و عبور از الک دو میلی‌متری، مورد تجزیه‌های فیزیکی و شیمیایی لازم قرار گرفتند. تعیین بافت خاک به روش هیدرومتری (Gee and Bauder, 1986)، هدایت الکتریکی خاک با دستگاه هدایت‌سنج (Rhoades, 1982)، pH خاک با روش گل اشباع (Rhoades, 1982)، کربن‌آلی به روش واکلی و بلک (Walkley and Black, 1934) و میزان کربنات کلسیم معادل خاک به روش ریچاردز (Nelson, 1982) انجام شد.

آزمایش به صورت فاکتوریل، در قالب طرح کاملاً تصادفی با سه تکرار اجرا شد. تیمارهای آزمایشی شامل سه نوع جاذب (زئولیت، بیوچار آفتابگردان و کربن فعال)، چهار سطح غلظت سرب (۰، ۳۰۰، ۶۰۰ و ۹۰۰ میلی‌گرم بر لیتر نیترات سرب) و سه نمونه خاک مختلف (سری اراضی دانشکده کشاورزی؛ سری اراضی ظفر و سری اراضی قره‌سو) بود.

#### ویژگی‌های زئولیت، بیوچار و کربن فعال مورد استفاده:

ویژگی‌های زئولیت، بیوچار و کربن فعال مورد استفاده در جدول (۱) آمده است.

جدول ۱. ویژگی‌های زئولیت، بیوچار و کربن فعال مورد استفاده

نوع جاذب	ویژگی جاذب		
	سطح ویژه (m <sup>2</sup> /gr)	چگالی (gr/cm <sup>3</sup> )	رطوبت جرمی (%)
زئولیت	۱۷۰	۰/۳۰	۰/۵۳
بیوچار	۲۱۶	۰/۰۱۹	۰/۴۰
کربن فعال	۱۷۲	۰/۰۱۲	۰/۲۴

#### تهیه بیوچار

برای تهیه بیوچار از بقایای مزارع آفتابگردان استفاده شد. بعد از جمع‌آوری و عملیات هوا خشک کردن، نمونه‌ها کاملاً خرد و آسیاب گردیده و سپس پیرولیز حرارتی صورت گرفت. دمای اولیه دستگاه ۳۳ درجه سلسیوس بوده، اما در طی هفت دقیقه به دمای اوج ۶۰۰ درجه رسید. محصول حاصل از پیرولیز پس از جمع‌آوری و سرد شدن به منظور همسان‌سازی اندازه ذرات، از الک با مش ۲۳۰ (مشابه جاذب‌های زئولیت طبیعی و کربن فعال مرکب) عبور داده شد. قبل از شروع آزمایش‌های هم‌دمایی، آزمایش‌های بهینه‌سازی جرم (Jiang et al, 2012)، pH (Spark et al, 1995) و زمان (Qin et al, 2004) بر روی جاذب‌ها انجام شد به نحوی که در شرایط بهینه حداکثر جذب صورت گیرد.

#### آزمایش اثر جرم جاذب

از آنجا که با افزایش مقدار جاذب، تعداد جایگاه‌های قابل دسترس و کارایی جاذب برای حذف یون‌های فلزی افزایش می‌یابد، در این مطالعه، آزمایش بهینه‌سازی جرم بر روی جاذب‌ها انجام شد. برای این کار، مقادیر جرمی مختلف از هر جاذب (۰، ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ گرم) در تماس با ۲۵ میلی‌لیتر از محلول نیترات سرب با غلظت ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر (پایین‌ترین سطح غلظت کاربردی در پژوهش حاضر) قرار گرفت (Qin et al, 2004). سپس، نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت شیک شده و بلافاصله به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ شدند (۴۰۰۰ دور در دقیقه). پس از صاف کردن نمونه‌ها، غلظت فلز در محلول به وسیله‌ی دستگاه جذب اتمی مدل AA220 Varian قرائت و بعد درصد جذب از طریق رابطه (۱) محاسبه گردید:

جاذب ته هر فالکون، ۲۵ میلی‌لیتر از محلول نیترا ت سدیم ۰/۱ مولار (pH=۵) اضافه شد. سپس به مدت ۲۴ ساعت آن را شیک کرده و بلافاصله سانتریفیوژ گردید (۴۰۰۰ دور در دقیقه). بعد از صاف کردن محلول زلال رویی، این عمل به مدت چهار روز انجام گرفت تا میزان واجذب سرب به درون محلول به دست آید. توضیح اینکه، پس از انجام قرائت، pH و هدایت الکتریکی (EC) هر محلول واجذب شده مجدداً اندازه‌گیری شد (Tamer, 2013)

#### هم‌دماهای جذب

هم‌دماهای جذب که در بهینه‌سازی مصرف جاذب نقش اساسی ایفا می‌کنند، بیانگر خواص جذبی و داده‌های تعادلی هستند که به توصیف چگونگی واکنش آلاینده‌ها با مواد جاذب می‌پردازند (Mohammadi-Galehzan and Shamohammadi, 2012). دو مدل مهم هم‌دمای جذبی مورد کاربرد، مدل لانگمویر و مدل فروندلیچ هستند.

مدل لانگمویر: مدل لانگمویر که از مهم‌ترین مدل‌های جذب یک لایه‌ای می‌باشد، بر پایه تعداد ثابت مکان جذب بنا شده و هر مکان نیز قابلیت دریافت و جذب یک مولکول را دارد. این مدل به صورت زیر است (Vafakhah et al., 2013):

$$q_e = X/M = kbC_e / (1 + kC_e) \quad (\text{رابطه ۲})$$

در این رابطه، X/M مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب، C<sub>e</sub> غلظت تعادلی ماده جذب شونده در محلول، k و b نیز ثابت‌های معادله لانگمویر هستند که برای هر دما و سیستم محاسبه می‌شوند.

مدل فروندلیچ: مدل فروندلیچ، یک معادله تجربی است که توانایی جذب ماده جاذب را نشان نمی‌دهد و لذا برای بازه غلظت پایین تا متوسط کاربرد دارد. این مدل به صورت زیر است (Vafakhah et al., 2013):

$$q_e = X/M K_f C_e^{1/n} \quad (\text{رابطه ۳})$$

در این رابطه: q<sub>e</sub> مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب، C<sub>e</sub> غلظت تعادلی ماده جذب‌شونده در محلول و K<sub>f</sub> و n ثابت‌های فروندلیچ هستند که برای هر سیستم و دما محاسبه می‌گردند.

#### نمایه شدت جذب (SI)

نمایه شدت جذب، برای مقایسه ظرفیت جذب سرب توسط نمونه‌های خاک استفاده می‌گردد. این نمایه از رابطه (۴) محاسبه گردید:

$$SI = ((\sum_{j=1}^n (C_i - C_e)) / (\sum_{j=1}^n C_i)) * 100 \quad (\text{رابطه ۴})$$

در این رابطه، SI نمایه شدت جذب، n تعداد غلظت‌های

$$\%M = ((C_0 - C_e) / (C_0)) * 100 \quad (\text{رابطه ۱})$$

در این رابطه: M درصد جذب فلزات، C<sub>0</sub> غلظت اولیه و C<sub>e</sub> غلظت نهایی فلز در محلول است (Jiang et al, 2012).

#### آزمایش اثر زمان

از آنجا که با گذشت زمان و تارسیدن به حالت تعادلی بر میزان جذب فلزات سنگین افزوده می‌شود، آزمایش تعیین زمان تعادلی جذب فلز بر روی جاذب‌ها انجام شد. در انجام این کار، از چهار زمان مختلف شامل ۱۲، ۱۸، ۲۴ و ۴۸ ساعت استفاده شد. مطابق بررسی آزمایشگاهی، زمان تعادلی جذب فلز سرب بر روی انواع جاذب مورد استفاده، ۲۴ ساعت به دست آمد (Qin et al, 2004).

#### آزمایش اثر pH

به منظور بررسی تأثیر pH محلول بر میزان جذب توسط جاذب‌های مختلف (تعیین pH بهینه)، ابتدا محلول‌هایی با غلظت ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر نیترا ت سرب با محلول زمینه نیترا ت سدیم تهیه و pH آنها در محدوده ۰/۵، ۴/۵، ۵، ۵/۵ و ۶/۵ تنظیم شد. سپس ۲/۵ گرم خاک با ۰/۵ گرم از هر جاذب در درون لوله‌های فالکون ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد و بعد در تماس با pH های مختلف قرار گرفت. هر نمونه به مدت ۲۴ ساعت (زمان تعادل) شیک شده و بعد از طریق سانتریفیوژ، نمونه‌ها صاف گردید و غلظت سرب آنها با دستگاه جذب اتمی قرائت شد (Spark et al, 1995).

#### آزمایش جذب

آزمایش جذب سرب بر روی هر سه نمونه خاک به طور مجزا انجام گرفت. برای این کار ۲/۵ گرم از هر نمونه خاک در درون فالکون‌های ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد و به آن از جاذب مورد نظر اضافه گردید. سپس به هر نمونه، ۲۵ میلی‌لیتر از محلول نیترا ت سرب مطابق سطح غلظت آن (۰، ۳۰۰، ۶۰۰، ۹۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) اضافه شد (Jiang et al, 2012). نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت شیک شده و بلافاصله سانتریفیوژ شدند (۴۰۰۰ دور در دقیقه). پس از صاف کردن نمونه‌ها، غلظت سرب در محلول به وسیله‌ی دستگاه جذب اتمی قرائت گردید. پس از انجام قرائت، pH و هدایت الکتریکی (EC) هر محلول مجدداً تعیین تا اثر جاذب بر میزان جذب سرب معلوم گردد.

#### آزمایش واجذب

بعد از انجام فرایند جذب سطحی، میزان واجذب سرب توسط هر جاذب تعیین شد. بدین منظور، پس از صاف کردن محلول نیترا ت سرب مورد استفاده در آزمایش جذب، به نمونه خاک و

اولیه افزوده شده به خاک،  $C_1$ ، غلظت اولیه سرب اضافه شده به نمونه و  $C_0$ ، غلظت تعادلی سرب با نمونه است (Sipos, 2009).

### تعیین pH بهینه جذب

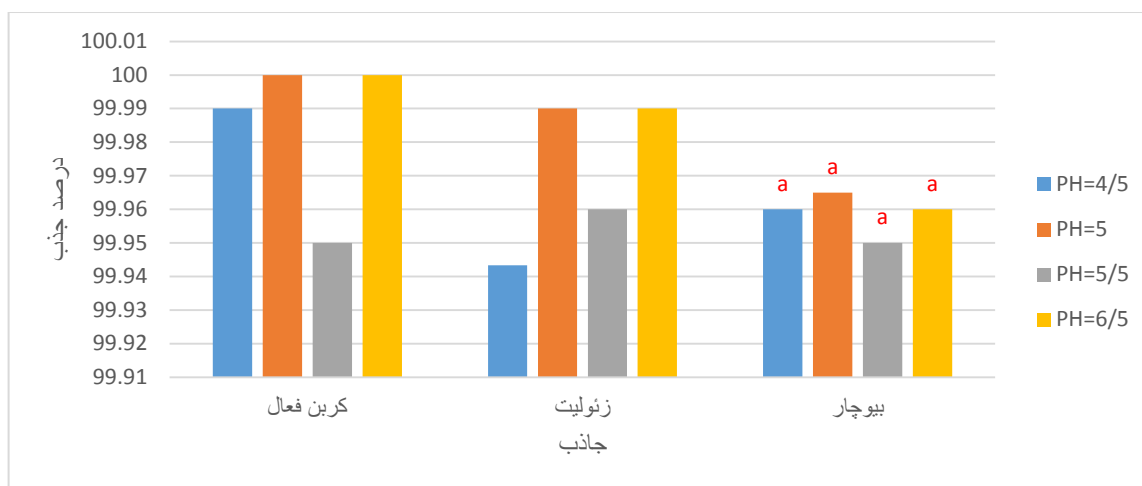
از آنجا که در فرآیند جذب، pH محلول ممکن است بر روی بار سطحی جاذبها تأثیر بگذارد، لذا در حذف فلزات سنگین از سیستم نقش دارد (Crini and Badot, 2008). به عبارت دیگر، با کاهش pH، غلظت  $H^+$  محلول، گروههای عاملی موجود در سطوح جاذب و به دنبال آن، فرآیند جذب را تحت تأثیر قرار می‌دهد (Kumar Naiya et al., 2009). نتایج بررسی تأثیر pH بر میزان جذب سرب توسط جاذبهای مختلف نشان می‌دهد که در هر سه جاذب با بالا رفتن pH از ۴/۵ به ۵، میزان جذب سرب نیز افزایش یافته و بعد از آن (از ۵ به ۵/۵)، سیر نزولی دارد. در ادامه و با افزایش pH به ۶/۵، مجدداً نمودار سیر صعودی داشته، اما این به معنی شروع فرآیند رسوب فلز سرب است که در فرآیند جذب محاسبه نمی‌گردد. به عبارتی، حداکثر جذب سرب در pH برابر ۵ صورت گرفته و این می‌تواند به عنوان pH بهینه جذب در نظر گرفته شود. در مطالعه‌ی Qin و همکاران (۲۰۰۴) و نیز Appel and Ma (۲۰۰۲)، pH بهینه جذب برابر ۵ بدست آمده است (شکل ۱). توضیح اینکه نتایج آزمون LSD در سطح ۰/۰۵ نشان می‌دهد که اثر pH محلول بر میزان جذب سرب دارای اختلاف معنی‌داری نبوده است.

### نتایج و بحث:

نتایج تجزیه‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه خاک‌های مورد آزمایش نشان می‌دهد که واکنش (pH) خاک‌ها در محدوده قلیانیت کم (۷/۸ - ۸/۱)، کرنات کلسیم معادل ۱۳/۷ تا ۳۱/۲ درصد و کربن آلی خاک بین ۰/۸۳ تا ۳/۱ درصد متغیر است (جدول ۲).

جدول ۲. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه خاک‌های مورد آزمایش

ویژگی خاک	سری خاک		پH
	ظفر	قره‌سو	
دانشکده کشاورزی	۸/۱	۷/۸	۸/۰
EC (dS/m)	۰/۷۷	۰/۳۱	۰/۲۸
شن (%)	۱۰/۰	۱۰/۹	۱۰/۵
سیلت (%)	۶۳/۰	۶۵/۱	۶۴/۵
رس (%)	۲۷	۲۴	۲۵
بافت خاک	لوم سیلتی	لوم سیلتی	لوم سیلتی
کربن آلی (%)	۳/۱	۱/۵	۰/۸۳
آهک (%)	۱۳/۷	۲۹/۵	۳۱/۲



شکل ۱. اثر pH بر میزان جذب سرب توسط جاذب‌های مختلف

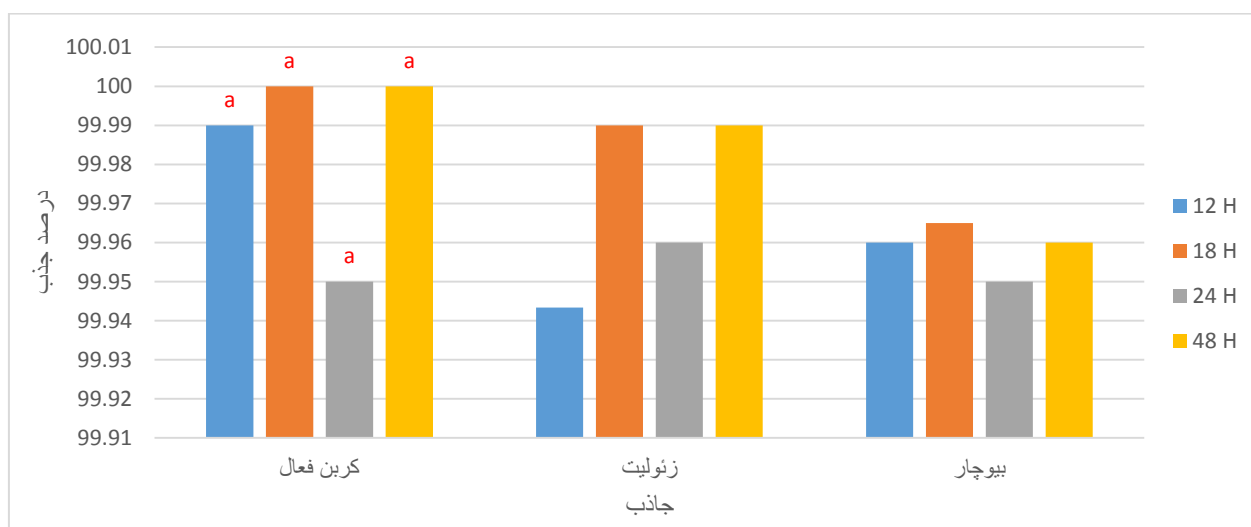
میزان جذب سرب در همان زمان‌های اولیه مورد آزمایش، مقدار بالایی (بالای ۹۹ درصد) را نشان داد. این نتیجه، با نتایج LSD (Elkhatib et al., 1991) هم‌خوانی دارد. البته نتایج آزمون LSD نشان‌دهنده عدم وجود اختلاف معنی‌دار بین زمان‌های مختلف جذب در سطح ۰/۰۵ است. در خصوص کربن فعال نیز مطابق معمول، جذب روندی صعودی داشته و در زمان ۲۴ ساعت به

### اندازه‌گیری زمان تعادل

نتایج بررسی اثر مدت زمان جذب، بر میزان جذب سرب توسط هر سه جاذب کربن فعال، زئولیت و بیوچار نشان می‌دهد که با افزایش زمان، میزان جذب فلز سرب نیز افزوده شده تا این‌که حالت تعادل ایجاد شود. به عبارت دیگر، در زمان تعادل (۲۴ ساعت)، حداکثر جذب صورت گرفت (شکل ۲). در هر سه خاک،

دلیل آن بود که بیوچار حاصله حالت قلیایی داشت. از آنجا که زمان تعادل یکی از عوامل مهم فرایند سینتیک جذب است، از این طریق می‌تواند بر سرعت و میزان جذب مواد جذب‌شونده بر سطح جاذب تأثیر بگذارد (Mohamamdi-Galehzan and Shamohammadi, 2012). به عبارتی، زمان رقابت بین یون‌های فلزی در یک محلول برای اشغال مکان‌های جذب، از جمله پارامترهای مهم برای پیش‌بینی نگهداری فلزات در خاک هستند (Diagboya et al., 2015).

حداکثر خود رسید. به عبارتی، پس از ۲۴ ساعت، جذب روندی نزولی داشت که نشان دهنده واجذب به درون محلول است (Qin et al, 2004). در مورد جاذب زئولیت نیز تقریباً همین روند حاکم بوده و زمان تعادل ۲۴ ساعت به دست آمد. اما در ابتدای آزمایش و با افزایش زمان از ۱۲ به ۱۸ ساعت، فقط یک روند کاهشی جزئی مشاهده شد. عکس‌العمل جاذب بیوچار نیز همانند کربن فعال و زئولیت بوده و در زمان ۲۴ ساعت به تعادل رسید؛ اما نکته جالب در خصوص بیوچار این بود که پس از ۴۸ ساعت نیز حالت افزایشی روند جذب ادامه یافت. این مسئله به

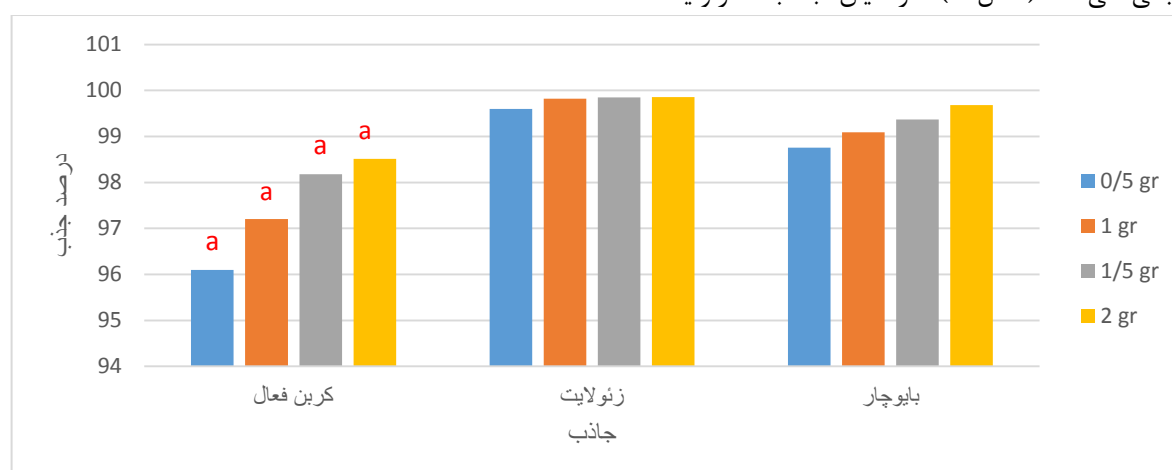


شکل ۲. اثر زمان بر میزان جذب سرب توسط جاذب‌های مختلف

بالاترین جذب را داشته، به طوری که ۹۸/۸۵ درصد سرب محلول را جذب کرد و بیوچار نیز نسبت به کربن فعال قابلیت جذب بیشتری داشته است. البته، اثر جرم جاذب بر میزان جذب سرب از لحاظ آماری تفاوت معنی‌داری در سطح ۰/۰۵ نداشته و تفاوت‌ها فقط از لحاظ عددی است.

### بررسی اثر جرم جاذب

بررسی نتایج تأثیر جرم جاذب بر میزان جذب نشان می‌دهد که در ابتدا و با افزایش جرم جاذب، میزان جذب سرب نیز افزایش یافته، اما در ادامه به دلیل کاهش تدریجی تعداد جایگاه‌های قابل دسترس برای جذب، میزان جذب سرب کاهش و یا در یک حد ثابت باقی می‌ماند (شکل ۳).



شکل ۳. تأثیر جرم جاذب‌های مختلف بر میزان حذف سرب از محلول خاک

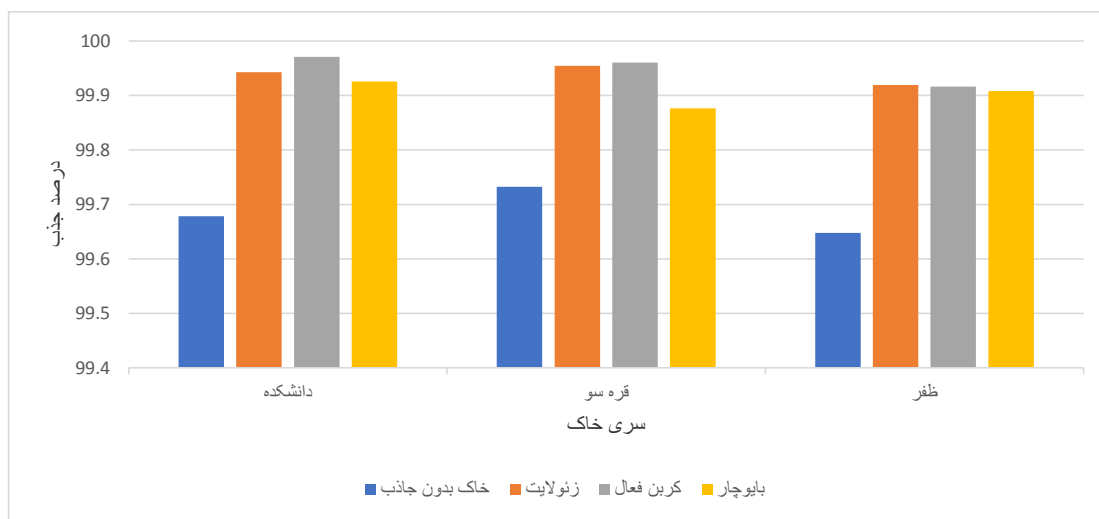
### بررسی اثر غلظت اولیه

برای بررسی اثر متقابل غلظت اولیه سرب اضافه شده به خاک و جاذب، از چهار سطح غلظت ۰، ۳۰۰، ۶۰۰ و ۹۰۰ میلی گرم بر لیتر نیترات سرب استفاده شد. به طور کلی، بررسی اثر غلظت اولیه محلول بر میزان جذب نشان می دهد که در هر سه نمونه شاهد (بدون جاذب)، در غلظت های پایین (۰-۶۰۰ میلی گرم بر لیتر سرب)، میزان حذف سرب از محلول با افزایش غلظت اولیه افزایش یافته، اما در غلظت بالاتر (۹۰۰ میلی گرم بر لیتر)، درصد حذف سرب از محلول کاهش می یابد. مشابه این نتیجه، توسط Kumar Naiya *et al.*, (2009) گزارش شده است. کاهش درصد حذف سرب در غلظت بالای محلول، نشان دهنده پر شدن مکان های فعال سطح جاذب است.

### بررسی نمایه شدت جذب (SI)

نتایج بررسی نمایه شدت جذب در نمونه خاک های شاهد (بدون

جاذب) نشان می دهد که مقدار این نمایه در نمونه خاک شاهد سری قره سو، از نمونه خاک شاهد دو سری دیگر بیشتر بوده، ولی در نمونه خاک های با جاذب، سری خاک دانشکده با کربن فعال، سری خاک قره سو با هر دوی کربن فعال و زئولیت و سری خاک ظفر با زئولیت، بیشترین نمایه جذب را داشتند (شکل ۴). این نتیجه، بیانگر اثرات متقابل نمونه خاک و نوع جاذب، در تغییر ظرفیت جذب سرب است. در مجموع، در هر سه سری خاک، شدت جذب بیش از ۹۹ درصد بود که نشان از تمایل شدید خاک ها برای جذب سرب است. این نمایه، با افزایش غلظت سرب، تغییرات چندانی نشان نداشته و در تمامی غلظت ها، خاک ها تمایل یکسان و بالایی در جذب سرب از خود نشان دادند. این موضوع مطابق نتایج ( Khodaverdiloo and Hamzenejad, 2011) است.



شکل ۴- نمایه شدت جذب در سه نمونه خاک با جاذب های مختلف

بین یک تا ۱۰ است که نشان دهنده این است که ایزوترم فروندلیچ، به خوبی بر داده های جذب برازش یافته است (Jamali.Armandi and Shamohammadi, 2014). همچنین، نزدیک بودن ضرایب همبستگی فروندلیچ و لانگمویر نیز نشان می دهد که هر دو مدل برازش خوبی با داده ها داشته اند. البته در خاک سری دانشکده، در تمامی حالات (به جز هنگامی که با بیوچار همراه بود)، ایزوترم لانگمویر، مدل جذب را بهتر توصیف کرد، اما مدل فروندلیچ، در خاک شاهد سری قره سو (بدون جاذب) و یا همراه با بیوچار توصیف بهتری از داده ها ارائه داد. در خاک سری ظفر نیز در تمامی حالات، ایزوترم فروندلیچ نسبت به لانگمویر برتری داشته و مدل جذب را بهتر توصیف نمود.

### همدمای جذب

مدل های لانگمویر و فروندلیچ بر داده های حاصل از آزمایش جذب برازش داده شدند. ثابت های هر مدل، همراه با ضرایب همبستگی آن ها در جدول (۳) ارائه است. نتایج نشان می دهد که در همه نمونه خاک های شاهد و یا همراه با جاذب (به جز خاک سری مسکن و همراه با زئولیت)، همدمای از دو بخش تشکیل شده اند. بخش اول با شیب تند که نشان دهنده جذب اختصاصی سرب در غلظت های تعادلی پایین است و بخش دوم با شیب ملایم که بیانگر جذب سطحی در غلظت های بالاتر سرب است. این موضوع با نتایج (Rajabi *et al.*, 2011) همخوانی دارد. ضریب فروندلیچ (n) در تمامی خاک های مورد آزمایش،

جدول ۳. پارامترهای مربوط به برازش مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ در سری‌های خاک

سری خاک	نمونه	فروندلیچ			لانگمویر		
		n	K	R <sup>2</sup>	B	K	R <sup>2</sup>
سری دانشکده	خاک	۲/۰۰۴	459/9 <sup>fg</sup>	۰/۹۳۶	۶۴/۵۳	۲۳۳/۸	۰/۹۶۴
	خاک + زئولیت	۱/۱۵۷	۷۴۲۶ <sup>a</sup>	۰/۹۳۴	۱۹۸/۷	۱۰۵/۷ <sup>**</sup>	۰/۹۳۷
	خاک + کربن فعال	۱/۳۹۲	۴۸۵۴ <sup>b</sup>	۰/۹۸۱	۱۰۶/۱	۴۸۷/۴ <sup>**</sup>	۰/۹۸۵
	خاک + بیوجاز	۱/۲۱۳	۷۰۰۵ <sup>a</sup>	۰/۹۹۷	۱۷۷/۲	۱۵۴ <sup>**</sup>	۰/۹۹۵
سری قره‌سو	خاک	۱/۶۴۰	۹۸۴/۲ <sup>ef</sup>	۰/۹۹۷	۷۷/۶۱	۲۰۶/۸	۰/۹۹۴
	خاک + زئولیت	۱/۳۴۸	۴۰۸۲ <sup>c</sup>	۰/۹۹۵	۱۱۵/۷	۲۷۲/۲ <sup>**</sup>	۰/۹۹۶
	خاک + کربن فعال	۲/۲۱۵	۶۷۲/۴ <sup>efg</sup>	۰/۹۹۵	۵۶/۸۹	۱۳۱۱ <sup>**</sup>	۰/۹۹۷
	خاک + بیوجاز	۲/۰۸۷	۴۵۳/۵ <sup>fg</sup>	۰/۸۵۳	۶۲/۷۶	۲۹۳/۳ <sup>**</sup>	۰/۸۳۵
سری ظفر	خاک	۱/۰۲۰	۲۷۲۷ <sup>d</sup>	۰/۹۹۹	۱۳۵۸	۲/۲۵۳	۰/۹۹
	خاک + زئولیت	۲/۹۰۸	۲۳/۹۸ <sup>g</sup>	۰/۵۹	۲۸/۹۳	۹/۱۵۳ <sup>**</sup>	۰/۵۹۹
	خاک + کربن فعال	۲/۳۵۹	۳۶۵/۶ <sup>fg</sup>	۰/۹۹۸	۵۳/۱۵	۵۸۳/۳ <sup>**</sup>	۰/۹۸۵
	خاک + بیوجاز	۱/۶۴۴	۱۲۳۷ <sup>e</sup>	۰/۹۳۲	۸۰/۸۸	۲۸۵/۶ <sup>**</sup>	۰/۹۳۸

\* و \*\*: به ترتیب بیانگر معنی‌دار بودن در سطح پنج و یک درصد (بر اساس آزمون LSD) است.

میلی‌گرم بر لیتر رسید. این نتیجه، همچنین نشان می‌دهد که دو جاذب زئولیت و بیوجاز در مقایسه با کربن فعال تجاری، مقدار واجذب کمتری داشته و به عبارتی، این دو جاذب، جایگزین مناسب‌تری برای کربن فعال در حذف فلزات سنگین از خاک هستند.

در خاک بدون جاذب سری قره‌سو نیز میزان واجذب سرب بالا بوده و در پایان آزمایش به ۲۱ میلی‌گرم بر لیتر رسید. کاربرد جاذب در این نمونه خاک نیز مؤثر بود به طوری که میزان کل واجذب سرب برای کربن فعال، زئولیت و بیوجاز به ترتیب به ۸/۹۳، ۶/۲۸ و ۵/۷۴ میلی‌گرم بر لیتر کاهش یافت. این نتیجه، همچنین نشان می‌دهد که بیوجاز نسبت به کربن فعال و زئولیت، جاذب مناسب‌تری در حذف سرب از خاک بوده، زیرا میزان واجذب کمتری داشته است.

در خاک بدون جاذب سری ظفر نیز میزان کل واجذب سرب بالا بوده و در پایان جذب به ۲۰/۸۱ میلی‌گرم بر لیتر رسید. کاربرد جاذب در این خاک نیز مؤثر واقع شد و مقدار کل سرب واجذبی شده برای زئولیت، کربن فعال و بیوجاز به ترتیب به ۷/۳۸، ۶۳/۹ و ۷/۲۸ میلی‌گرم بر لیتر کاهش یافت. همچنین، مقدار واجذبی سرب از این سری خاک کمتر از دو سری خاک دیگر بود و البته خاک سری قره‌سو نیز واجذب کمتری نسبت به خاک سری دانشکده داشت.

#### نتیجه‌گیری کلی

نتایج این بررسی نشان داد که با افزایش وزن جاذب، میزان حذف سرب از محلول خاک افزایش یافت. همچنین، با بررسی

جدول (۳) نشان می‌دهد که انرژی جذب در سری خاک دانشکده با اضافه کردن جاذب افزایش معنی‌داری پیدا کرده است. همچنین، جاذب زئولیت و بیوجاز اختلاف معنی‌داری با جاذب کربن فعال در این سری خاک نشان داده‌اند. در سری خاک قره‌سو نیز جاذب زئولیت بالاترین انرژی جذب را به خود اختصاص داده و جاذب بیوجاز نیز نسبت به کربن فعال انرژی جذب بالاتری داشته است. در سری خاک ظفر نیز اضافه کردن جاذب تأثیر بسزایی در افزایش انرژی جذب داشته و جاذب بیوجاز بالاترین انرژی جذب و جاذب زئولیت کمترین انرژی جذب را دارا بوده‌اند. به طور کلی، نتایج نشان می‌دهد که هر سه سری خاک با هم تفاوت معنی‌داری از نظر جذب سرب از خود نشان می‌دهند.

#### فرایند واجذب

محققین زیادی ثابت کرده‌اند که فرآیند جذب فلزات سنگین کاملاً برگشت‌پذیر نیست (Chen et al., 2007; Gray et al., 2010; Namgay et al., 2006). علت این موضوع آن است که فلزات سنگین بین ذرات اکسیدی پخش شده و یا در درون منافذ ریز خاک قرار می‌گیرند (Wang and Xing, 2002). میزان واجذب سرب در خاک بدون جاذب سری دانشکده بالا بوده و در هر مرحله از واجذب نیز مقدار آن بیشتر شد، به طوری که پس از چهار مرحله، کل واجذب به ۲۲/۵۴ میلی‌گرم بر لیتر رسید. کاربرد جاذب‌های مختلف نیز میزان واجذب سرب را به طور محسوسی کاهش داد، به طوری که مقدار کل واجذب برای زئولیت، بیوجاز و کربن فعال به ترتیب به ۴/۹۵، ۵/۷۳ و ۸/۴۳

کربن فعال در تثبیت فلزات سنگین از خاک دارا می‌باشند. برازش ایزوترم‌های جذب بر داده‌های سرب نیز نشانگر آن است که هر دو مدل برازش خوبی با داده‌ها داشتند اما مدل لانگمویر در بیشتر حالات برازش بهتری داشت. با این حال، با توجه به کلیایی بودن خاک‌ها (pH بین ۷/۸-۸/۳) و وجود آهک فعال، امکان رسوب سرب به صورت کربنات سرب در خاک وجود دارد. به عبارت دیگر، pH کلیایی و وجود آهک از عوامل اصلی نامتحرک‌سازی این فلزات در خاک‌های منطقه مورد مطالعه است.

اثر زمان بر جذب بهینه سرب، مشخص گردید که بعد از گذشت ۲۴ ساعت، میزان جذب سطحی به بالاترین مقدار خود رسید. با افزایش pH از ۴ به ۵، میزان جذب افزایش یافته و به عبارتی در pH ۵ به حداکثر میزان رسید. البته در مورد بیوجار، در بالاتر از ۵ هم‌روند جذب صعودی بود. در فرایند واجذب سرب، جاذب‌های زئولیت و بیوجار واجذب کمتری نسبت به کربن فعال داشته و به عبارتی این دو جاذب طبیعی، مقدار کمتری سرب به داخل محلول خاک آزاد کردند. این نتیجه بیانگر آن است که زئولیت و بیوجار ضمن ارزان بودن، کارایی بهتری نسبت به

## REFERENCES

- Alloway, B. J. (2013). Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability. *Environmental Pollution, Lead Springer*. (3<sup>rd</sup> Ed.). (P. 204).
- Appel, C, and Ma, L. (2002). Concentration, pH, and surface charge effects on cadmium and lead sorption in three tropical soils. *Journal of environmental quality* 31(2): 581-589.
- Bradl, H. B. (2004). Heavy metals in the environment: Origin, interaction and remediation, (1<sup>st</sup> Ed.) Elsevier. p. 282.
- Chen S, Zhou Q, Sun L, Sun T, and Chao L. (2007). Speciation of cadmium, lead in soils as affected by metal loading quantity and aging time. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 79, 184- 187.
- Crini, G. and Badot, P. M. (2008). Application of chitosan, a natural amino polysaccharide for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*. 33(4): 399-447.
- Diagboya. P. Olu-Owolabi. B. and Adebowale, K. (2015). Effects of time, soil organic matter, and iron oxides on the relative retention and redistribution of lead, cadmium, and copper on soils. *Environmental Science Pollutant Recourse*. 22(13): 10331-10339.
- Elkhatib E. A., Elshabingand G. M. and Balba A. M. (1991). Kinetics of lead sorption in calcareous soils. *Arid Soil Research and Habitation*. 69: 297-310.
- Gee, G.W., and Bauder, J.W. (1986). Particle size analysis. In: A. Klute. (1<sup>st</sup> Ed), Methods of soil analysis, Part 1, Physical and mineralogical methods. *American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin, USA*, pp 383-411.
- Gray, C. W., Dunham. S.J., Dennis .P.G., Zhao. F.J., McGrath. S .P. (2006). Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red-mud. *Environmental Pollution*. 142: 530-539.
- Jamali.Armandi, H. and Shamohammadi, Sh. (2014). The effect of concentration on efficiency and equilibrium time lead from aqueous solutions by rice husk adsorbent. *Environmental Sciences*, 15: 1-11. (In Farsi).
- Jiang, T.Y, Jiang, J, Xu, R.K, Li, Z. (2012). Adsorption of Pb (II) on variable charge soils amended with rice-straw derived biochar. *Chemosphere* 89(3): 249-256.
- Kabata-Pendias A. (2001). Trace elements in soils and plants. (3<sup>th</sup> ed.). *CRC Press*, Boca Raton.
- Khodaverdilo, H. and Hamzenejad, R. (2011). Sorption and desorption of lead (Pb) and effect of cyclic wetting-drying on metal distribution in two soils with different Properties. *Journal Science and knowledge*. 21(1): 4-12.
- Kumar Naiya, T. Kumar Bhattacharya, A. Mandal. S. and Kumar Das. S. (2009). The sorption of lead (II) ions on rice husk ash. *Journal of Hazardous Materials*. 163: 1254-1264.
- Mohammadi Galehzan, M. and Shamohammadi, S. H. (2012). Comparison of active carbon, sawdust, almond shell and hazelnut shell absorbent in removal of Ni from aqueous environment. *Water and sewage*. 3: 71-79. (In Farsi)
- Mohammadi, M. Fotovat, A. and Haghnia, Gh. H. (2009). Heavy metals removal from industrial wastewater by sand, soil and organic matter. *Water and Wastewater*. 4: 71-81. (In Farsi)
- Namgay T., Singh B. and Pal Singh, B. (2010). Influence of biochar application to soil on the availability of As, Cd, Cu, Pb, and Zn to maize, *Australian Journal of Soil Research*. 48: 638-647.
- Nelson, R .E. (1982). Carbonate and gypsum. In: A.L. Page R.H. Millerand D.R. Keeney (2<sup>nd</sup> Ed.). Methods of soil analysis, Part 2, Chemical and microbiological properties (2<sup>nd</sup> Ed.), *American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin*, (pp. 181-196). USA.
- Qin, F. Shan, X. Wei, B.( 2004). Effects of low-molecular-weight organic acids and residence time on desorption of Cu, Cd, and Pb from soils. *Chemosphere* 57(4): 253-263.
- Rajabi, B. Khodaverdilo, H. Samadi, A. and Rasouli Sadaghiani, M. H. (2011). Sorption and desorption of lead in some calcareous soils of western Azerbaijan province. *Journal of Water and Soil*. 25(6): 1287-1298. (In Farsi)



- Rhoades, J. D. (1982). Soluble salts. In: A. L. Page, R. H. Miller and D.R. Keeney (Eds), Methods of soil analysis Part 2, Chemical and mineralogical properties. *Agronomy series. American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin*. (2<sup>nd</sup> Ed.). (9: 167-179). USA.
- Saadat, K. and Barani Motlagh, M. (2013). Influence of Iranian natural zeolites on uptake of lead and cadmium in applied sewage sludge by Maize (*Zea mays*. L). *Journal of Water and Soil Conservation*. 20(4): 123-143. (In Farsi)
- Sharifipur, F. Hojjati, S. Landi, A. Faz-kano, A. (2014). Comparing of sepiolite and zeolite minerals to remove lead from aqueous solutions. *13th Iranian Soil Science Congress*. pp. 8-14. (In Farsi)
- Sipos, P. (2009). Distribution and sorption of potentially toxic metals in four forest soils from Hungary. *European Geoscience*. 1(2): 183-192.
- Spark, K.M, Johnson, B.B, Wells, J.D. (1995). Characterizing heavy-metal adsorption on oxides and oxyhydroxides. *European Journal of Soil Science* 46(4): 621-631.
- Tamer A. (2013). Transport and adsorption of heavy metals in different soils. Ph.D. Dissertation, Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College.
- Vafakhah, S. Bahr- aloloum, M. E. Bazargan- lari, R. and Saeedi-khani, M. (2013). Studying the adsorption behavior of copper (II) ions from the industrial waste water solutions using corncob particles. *Journal of Modern Materials*. 4(1): 1-12. (In Farsi)
- Walkley, A. and Black, I. A. (1934). An examination of method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*. 37: 29-37.
- Wang, K. and Xing, B. (2002). Adsorption and desorption of cadmium by goethite pretreated with phosphate. *Chemosphere*. 48: 665-670.