

جذب بیولوژیکی سرب موجود در شیر توسط جاذب پوست پرتقال با اصلاح قلیایی

صدیقه نقی زاده^{۱*}، اکبر اسماعیلی^۲

۱- دانشجوی دوره کارشناسی ارشد مهندسی شیمی دانشگاه آزاد اسلامی - واحد تهران شمال
 ۲- دانشیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه آزاد اسلامی - واحد تهران شمال.
 (تاریخ دریافت: ۹۰/۸/۷ تاریخ پذیرش: ۹۰/۱۱/۲۰)

چکیده

یکی از کاملترین مواد غذایی شیر می باشد که با الوده شدن این ماده غذایی به سرب مسمومیت شدیدی حاصل شده و سلامت انسان به خطر می افتد لذا حذف سرب از شیر امری ضروری بنظر می رسد. در این تحقیق جذب سرب از شیر دام هایی که در مراتع آلوده به این فلز سنگین چرا می کنند، با استفاده از پوست پرتقال با اصلاح سطحی قلیایی، به عنوان یک جاذب بی ضرر، مورد بررسی قرار گرفت. در ابتدا، آزمایشات بر روی محلول آبی سرب انجام شد. داده های فرایند جذب با مدل های لانگمیر و فروندلیچ برازش شدند. داده ها با مدل لانگمیر بهتر تطابق داشتند. غلظت جاذب در مقادیر متفاوت آزمایش شد. در این بررسی، افزایش اندازه ذرات و دما، تأثیر محسوسی بر میزان جذب نداشته است، درحالیکه با افزایش pH در محدوده ۲ تا ۵/۵ افزایش جذب مشاهده می شود. با توجه به نتایج جذب، داده های سینتیک تطابق خوبی با معادلات شبه درجه دوم از خود نشان دادند و دما در محدوده ۲۰-۴۰ درجه سانتیگراد، اثری بر جذب سرب توسط پوست پرتقال با تیمار قلیایی نداشت. همچنین اثر یون های موجود، بر روند جذب سرب نیز بررسی شدند که نتایج حاکی از برقراری مکانیسم تعویض یونی در فرایند مذکور می باشد.

کلید واژگان: جذب بیولوژیکی، فلز سنگین، شیر، تیمار قلیایی، پوست پرتقال.

* مسئول مکاتبات: naghizadeh82@yahoo.com

۱- مقدمه

یکی از پرمصرفترین مواد غذایی، شیر و مشتقات آن است که با آلوده شدن این ماده غذایی به سرب، آلودگی به بدن انسان وارد شده و در اعضای مختلف جمع شده و نهایتاً سلامت انسان و به خصوص کودکان را تهدید می‌کند. سرب اثرات بیوشیمیایی و فیزیولوژیکی گوناگونی بر سلامتی انسان می‌گذارد که همگی مضر می‌باشد. جذب پوستی، بیشتر در مورد ترکیبات آلی سرب است. چرا که این ترکیبات، محلول در چربی‌اند و به سرعت از پوست، مخاط، دستگاه گوارش و تنفس جذب می‌شوند. [۳ و ۲]

آلودگی محیط زیست به وسیله فلزات سمی و مواد رادیواکتیو، ناشی از فرآیندهای بزرگ صنعتی، کشاورزی و پسابهای حاصل از استخراج معادن، کارخانجات آبکاری، چرمسازی و نیروگاههای اتمی است که این مواد آلوده‌کننده عمدتاً به صورت محلول به محیط تخلیه می‌شوند و از طریق آب و خاک به چرخه گیاهان وارد شده و با چرای دامها در مراتع آلوده به پسابهای صنعتی حاوی فلزات سنگین و یا نزدیکی این مناطق به معادن فلزی، این عناصر به بدن دام وارد شده و نهایتاً توسط شیر از خون جذب می‌شوند. همچنین با ترشح شیر از غدد پستانداران و یا تماس مستقیم شیر با ظروف فلزی، مقادیر بالایی از ترکیبات زنوبایوتیک (حشره‌کشها، ضد عفونی‌کننده ها، داروها، فلزات سنگین) وارد این ماده غذایی می‌شود. با توجه به پیچیدگی ساختار شیر، به‌عنوان محلول آلوده‌ای که فرآیند جذب در آن بررسی خواهد شد، تهیه یک محلول مدل از شیر با ترکیب ثابت و ساختار ساده‌تر، روند جذب، بهتر و کاملتر دنبال خواهد شد هنگامی که غلظت فلز محلول و غلظت مجاز تخلیه به محیط به ترتیب کمتر از ۱۰۰ و ۱ میلی گرم در لیتر باشد، هیچکدام از روش های معمول فیزیکی و شیمیایی مؤثر و اقتصادی نمی‌باشند، لذا می‌توان از مواد بیولوژیک برای حذف فلزات استفاده کرد [۱].

. هدف از این تحقیق بررسی حذف یون سرب از شیرهای آلوده به این یون فلزی است که با استفاده از پوست پرتقال با اصلاح سطحی از محلول مدل حاوی سرب، این مطالعه صورت گرفته است. در این تحقیق اثر چند عامل مؤثر بر فرآیند جذب در محلول آبی شامل سرب و محلول مدل حاوی سرب به صورت ناپیوسته بررسی شد.

۲- مواد و روشها

از میان املاح معدنی شیر، آن دسته که اثر قابل ملاحظه‌ای بر فرآیند جذب داشته و به عنوان رقابت‌کننده‌های سرب در این فرآیند می‌باشند، در قدم اول برای تهیه مدل ساده به آب اضافه شدند کلسیم، منیزیم و روی در فاز سرمی شیر با غلظت بالا بصورت محلول حضور دارند. لذا این سه عنصر با غلظتهای ۹۰، ۷۰ و ۳ میلی گرم در لیتر برای تهیه محلول مدل که از بخش سرم شیر گرفته شده است انتخاب شدند تا اثر حضور و عدم حضورشان در جذب سرب بررسی شود. با تنظیم pH در محدوده ۶/۶ الی ۶/۸ می‌توان محلول مدل را تا حدودی به شرایط فیزیکی و شیمیایی شیر نزدیک نمود. [۱۵ و ۲۵ و ۲۶ و ۲۹].

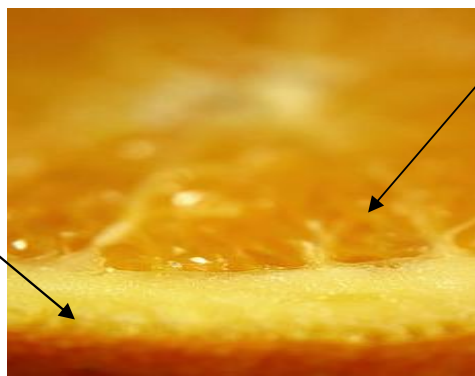
۲-۱- مواد شیمیایی

جهت تهیه محلول اصلی و محلول مدل در بخش اول و دوم آزمایشات، از نمک نیترات فلزات سرب، منیزیم و روی و نمک کلرید کلسیم استفاده شد. بدین ترتیب که یک محلول اولیه از هر فلز با غلظت بالا تهیه شد و سایر محلولها در طی آزمایشات با رقیق‌سازی از محلول اولیه به دست آمد. pH محلولهای اولیه در حد ۳ نگه داشته شد تا از رسوب کاتیونها جلوگیری شود در طول آزمایشات جهت تهیه محلولهای مورد نیاز از آب بدون یون استفاده شد تا حداکثر دقت در عدم حضور یونهای مزاحم انجام شود. [۲۷ و ۲۸].

۲-۲- تهیه جاذب

در این تحقیق، از پوست پرتقال با تیمار قلبایی برای حذف یون سرب از محلول آبی و محلول مدل (شیر) استفاده شد. ابتدا جاذبهای تهیه شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای $60^{\circ}C$ ، داخل خشک‌کن سینی‌دار جهت از دست دادن رطوبت، قرار داده شده و پس از آسیاب نمودن، در دو اندازه ذرات بین ۰/۳-۰/۱۵ و ۰/۱-۰/۶ توسط الکهایی با اندازه مش ۱۰۰، ۵۰، ۳۰ و ۱۸ غربالسازی شدند تا قابلیت بررسی اندازه ذرات را در میزان جذب داشته باشیم. به‌منظور بالا بردن ظرفیت جذب جاذب از تیمار قلبایی استفاده گردید، به این صورت که جاذبهای تهیه شده به مدت ۲۴ ساعت در محلول یک نرمال قلبایی هیدروکسید سدیم قرار داده شدند و پس از شستشو توسط آب بدون یون، به مدت ۲۴ ساعت در دمای $60^{\circ}C$ ، داخل خشک‌کن سینی‌دار جهت از دست دادن رطوبت، قرار داده شد. [۲۷ و ۲۸].

آلبدو (*Albedo*): سلولز، کربوهیدراتهای محلول، پروتوکتین، پکتین، آمینو اسیدها، ویتامین



فلاودو (*Flavedo*): رنگدانه های کاروتنوئیدی، ویتامینها، روغنهای ارلن دار

شکل ۱. ترکیبات مهم و شناخته شده در پوست مرکبات

سطح اشباع شده q باشد سرعت به ازای واحد سطح برابر است با:

$$1) \quad r_a = K_a C(1 - q)$$

دفع از سطح متناسب است با سطح اشباع شده:

$$2) \quad r_b = K_d q$$

که K_a, K_d ضرایب سرعت، r_a سرعت جذب، r_d سرعت دفع، C غلظت در محلول و q کسر سطح اشباع شده است. در حالت تعادل دو سرعت با هم برابر هستند و:

$$3) \quad q = \frac{K_a C_e}{K_d + K_a C_e}, \quad K = \frac{K_a}{K_d}$$

: که مقدار q_e

جذب شده ماده جذب شونده بر واحد جرم جاذب در حالت q باشد با تعادل می متناسب است:

$$4) \quad q = \frac{q_e}{q_m}$$

که در این رابطه q_m ظرفیت جذب اشباع می باشد و زمانیکه q به ۱ میل کند $q_e = q_m$ خواهد شد. ظرفیت اشباع می تواند بصورت رابطه زیر عنوان شود.

$$5) \quad q_e = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e}$$

معادله بالا به صورت رابطه خطی زیر مرتب می شود:

۲-۳- روش آنالیز و دستگاههای مورد نیاز

به منظور آنالیز محلول حاوی کاتیونهای فلزی از دستگاه اسپکترو فتو متر جذب اتمی مدل *varian spectra.20* استفاده شد. در تجزیه جذب اتمی، یونهای فلزی نمونه مورد نظر پس از کاهیده شدن در شعله، به صورت بخار اتمی در مسیر پرتو یک منبع لامپ سرب تابش قرار داده می شوند و معمولاً محلول نمونه به صورت ذرات ریزه مانند در یک شعله با دمای مناسب افشانده می شود. می توان گفت طبیعت طیف سنجی جذب اتمی روشی است که در آن تعیین غلظت یک عنصر در یک نمونه به وسیله اندازه گیری جذب تابش در بخار اتمی شده از نمونه در طول موجی که خاص آن عنصر است صورت می گیرد. [۱۹].

۲-۴- تئوریهای جذب تعادلی

مدلهای جذب فیزیکی با لانگمیر و فروند لیچ دو مبنای در حذف آلاینده ها به کمک بیو مس های غیر زنده محسوب می شوند [۱۱ و ۱۰۶].

۲-۵- ایزوترم لانگمیر

ایزوترم جذب لانگمیر برای بسیاری از فرآیندهای جذب آلودگی، مناسب است و کاربرد گسترده ای برای جذب یک حل شونده از یک محلول دارد. یک فرض پایه از تئوری لانگمیر بدین صورت است که جذب بصورت هموژن است. به نظر می رسد که ماده جذب شونده یک منطقه را اشغال می کند و جذب دیگری در آن منطقه رخ نمی دهد. سرعت جذب سطحی متناسب با نیروی محرکه، سطح و زمان می باشد، که نیروی محرکه، غلظت جذب شونده در محلول می باشد. اگر کسر

جذب بیشتری از مقدار حقیقی را نشان می‌دهد. پیش‌بینی می‌شود که سطوح جاذبهای بیولوژیکی به لحاظ تراز انرژی، هتروژن هستند لذا در غلظت کم، همخوانی مدل با واقعیت مناسب است ولی در غلظتهای بالا پس از جذب لایه اول فلز، تمایل یون فلزی به جذب مجدد روی لایه جذب شده کم می‌شود و پدیده دفع روی سطح زیاد می‌شود لذا مقادیر پیش‌بینی شده از واقعیت دور می‌شوند [۲۱]

بررسی انواع سینتیک جذب

یکی از پارامترهای مهم در هر فرآیند مسأله سرعت فرآیند است. در واقع جاذب خوب باید با سرعت قابل قبولی جذب را انجام دهد. در خصوص طراحی فرآیند و راکتور جذب نیز به اطلاعات سینتیکی نیاز داریم. ابتدایی‌ترین مدل سینتیک جذب سطحی بر پایه واکنش درجه اول توسط لاگرانژ ارائه شد [۹، ۸]:

$$9) \quad \frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t)$$

با انتگرال‌گیری از معادله خواهیم داشت:

$$10) \quad \ln\left(\frac{q_e - q_t}{q_e}\right) = -K_1 t$$

که در آن:

$$K_1 = \text{ثابت شدت لاگرانژ } (h^{-1})$$

q_e = میزان یون جذب شده در حال تعادل بر واحد جرم جاذب (mg/g)

q_t = میزان یون جذب شده در زمان t بر واحد جرم جاذب (mg/g)

با رسم منحنی $\ln(q_e - q_t)$ در برابر زمان، شیب خط، مقدار K_1 را خواهد داد. با توجه به اینکه q_e تابع غلظت اولیه فلز است، K_1 نیز در هر لحظه تابع غلظت فلز می‌باشد.

مکانیسم شبه درجه دوم توسط مککی و هو به این منظور ارائه شد، که در آن شدت جذب با توان دوم تفاضل شدت جذب لحظه‌ای و تعادلی متناسب است

$$11) \quad \frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2$$

۶)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Kq_m} + \frac{C_e}{q_m}$$

که C_e غلظت تعادلی $\left(\frac{mg}{lit}\right)$ ؛ q_e میزان ماده

جذب شده q_m ؛ $\left(\frac{mg}{g}\right)$ بیشترین میزان یون جذب شده بر

واحد جرم جاذب K ؛ $\left(\frac{mg}{g}\right)$ ثابت تعادلی $\left(\frac{lit}{mg}\right)$ است،

منحنی $\frac{C_e}{q_e}$ برحسب C_e یک خط راست با شیب $\frac{1}{q_m}$ و

عرض از مبدا $\frac{1}{Kq_m}$ می‌باشد.

۲-۶- ایزوترم فروندلیچ

در سال ۱۹۰۶، فروندلیچ جذب فلزات روی زغال را مورد مطالعه قرار داد، او دریافت که اگر غلظت حل شونده در محلول در حالت تعادل، C_e ، با توان $1/n$ افزایش یابد و میزان حل شونده جذب شده برابر q_e باشد، مقدار $\frac{C_e^{1/n}}{q_e}$ در یک دمای مشخص ثابت می‌باشد آنگاه رابطه زیر ایزوترم را عنوان می‌کند:

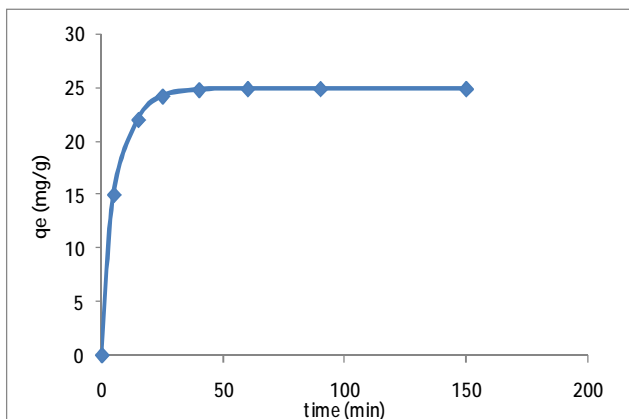
$$7) \quad q_e = k_f C_e^{1/n}$$

با لگاریتم گرفتن از دو طرف معادله بالا رابطه خطی زیر به دست می‌آید.

$$8) \quad \log q_e = \text{Log} k_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

n, k_f ، پارامترهای این مدل هستند. در مدل فروندلیچ فرض بر این است که انرژی بین مکانهای جذب مختلف با یونهای فلزی یکسان نیست یعنی گروههای عاملی مختلف روی دیواره سلول با انرژیهای متفاوتی یونهای فلزی را نگه می‌دارند و تراز انرژی متفاوت است. همچنین جذب می‌تواند بین گروههای عاملی با یون آزاد فلز یا هیدروکسید فلزی نیز وجود داشته باشد. در این مدل بر خلاف مدل لانگمیر که فرض جذب یک لایه است، جذب به صورت چند لایه صورت می‌گیرد. مدل فروندلیچ در غلظتهای کم فلز در محلول جواب می‌دهد ولی در غلظتهای زیاد از فلز این مدل مقدار

۲۴/۹۵ میلی گرم خواهد بود. برای اطمینان از به تعادل رسیدن محلول، آن را به مدت ۲۴ ساعت با جاذب در تماس قرار دادیم.



شکل ۲ اثر زمان تماس بر میزان جذب فلز (محلول اصلی)

(دما: ۳۰°C، pH: ۵/۵، غلظت جاذب: ۲ g/l)

۳-۲- بررسی اثر میزان جاذب بر جذب فلز

با افزایش غلظت جاذب از ۱ به ۴ g/l، غلظت نهایی سرب در محلول از ۴/۴ به ۰/۰۵ ppm کاهش یافت. این مقادیر مطابق با درصد حذف ۹۱/۲، ۹۹/۸، و ۹۹/۹ می باشد در نمودارهای مربوط به غلظت ۲ و ۴ g/l، میزان سرب در سیستم تقریباً به یک مقدار کاهش پیدا می کند، در حالیکه میزان غلظت سرب در نمودار مربوط به غلظت ۱ g/l، در زمانهای پایانی واکنش به میزان کافی کاهش نیافته است. در زمانهای اولیه جذب، تفاوت آشکاری بین نمودار ۱ g/l، با نمودارهای ۲ و ۴ g/l دیده می شود. نمودارهای ۲ و ۴ g/l، تقریباً به موازات یکدیگر حرکت نموده و کاهش غلظت در هر دو نمودار سریعتر از نمودار ۱ g/l، اتفاق افتاده است. نتایج نشان می دهند که افزایش غلظت از ۲ به ۴ g/l تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر فرآیند جذب نمی گذارد لذا غلظت ۲ g/l جاذب به عنوان غلظت مناسب در بررسی‌های جذب سرب از محلول آبی انتخاب شد. در مطالعه مشابه با جاذب جلبک برای یون نیکل و مس به ترتیب دارای درصد جذب ۹۹/۳٪ و ۹۵/۵۳٪ می باشد [۲۲ و ۲۳]. Veglio و همکاران، افزایش غلظت جاذب در روند سینتیکی جذب را در مطالعه جذب مس بررسی نمودند. کاهش شدید مس در غلظت‌های بالای جاذب در زمانهای اولیه دیده شد [۷].

در رابطه ۱-۴، k ثابت شدت جذب درجه دوم است. انتگرال‌گیری از رابطه بالا از $q_t=0$ در $t=0$ منجر به معادله ذیل خواهد شد.

$$(۱۲) \quad q_t = \frac{t}{\frac{1}{k q_e^2} + \frac{t}{q_e}}$$

این معادله به صورت زیر شکل خطی پیدا می کند.

$$(۱۳) \quad \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

در لحظه ابتدای جذب، شدت جذب بیشترین است.

$$(۱۴) \quad \left. \frac{dq_t}{dt} \right|_{t=0} = k q_e^2 = h$$

و معادله بالا به شکل زیر ساده می شود.

$$(۱۵) \quad \frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t$$

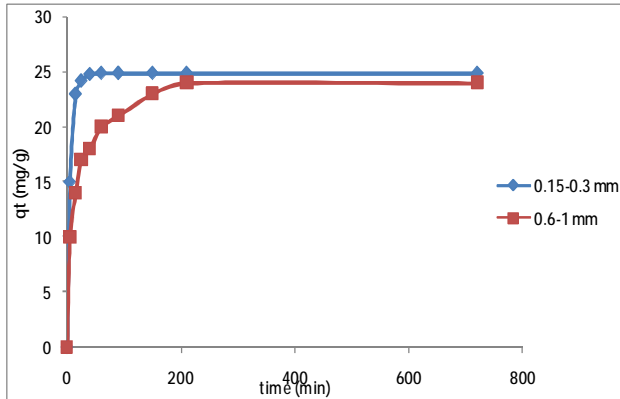
چنانچه معادله سینتیکی درجه دوم کاربردی باشد، منحنی t/q_t با زمان خطی خواهد بود. در مدل دوم نیز، k با غلظت اولیه فلز در محلول، غلظت جاذب، pH و دمای واکنش تغییر خواهد کرد. در این مدل نیز با افزایش غلظت فلز k افزایش می یابد.

۳- بحث و نتیجه گیری

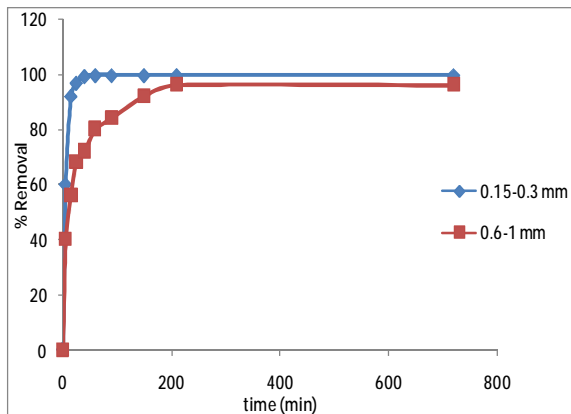
۳-۱- تعیین زمان تعادل

همان گونه که در شکل ۲ مشاهده می شود، نرخ ویژه جذب برای جاذب مطالعه شده، در مراحل اولیه سریع می باشد و به تدریج با گذشت زمان کاهش یافته و پس از رسیدن به حالت تعادل تقریباً ثابت می شود. نتایج نشان داد که فرآیند جذب پس از گذشت ۲۵ دقیقه در محلول اصلی به تعادل می رسد و میزان جذب به ازاء واحد وزن جاذب برای سرب ۲۴/۹۵ میلی گرم خواهد بود. برای اطمینان از به تعادل رسیدن محلول، آن را به مدت ۲۴ ساعت با جاذب در تماس قرار دادیم. نرخ ویژه جذب برای جاذب مطالعه شده، در مراحل اولیه سریع می باشد و به تدریج با گذشت زمان کاهش یافته و پس از رسیدن به حالت تعادل تقریباً ثابت می شود. نتایج نشان داد که فرآیند جذب پس از گذشت ۲۵ دقیقه در محلول اصلی به تعادل می رسد و میزان جذب به ازاء واحد وزن جاذب برای سرب

جذب را مشاهده می‌کنیم. اگرچه در نهایت میزان سرب جذب شده در ذرات کوچک و بزرگ، تفاوت آشکاری با یکدیگر ندارند. این در حالی است که در مورد جذب بیولوژیکی فلز مس با فرم کربن اکتیو مقدار جذب در pH برابر ۴ معادل ۹۵,۶۸ بود. درصد جذب در ذرات کوچک پس از گذشت ۲۴۰ دقیقه ۹۹/۸٪ و در ذرات بزرگ ۹۶٪ می‌باشد. این بیان کننده این است که هر چه ذرات کوچکتر باشد در صد جذب بالاتر می‌رود [۱۳].



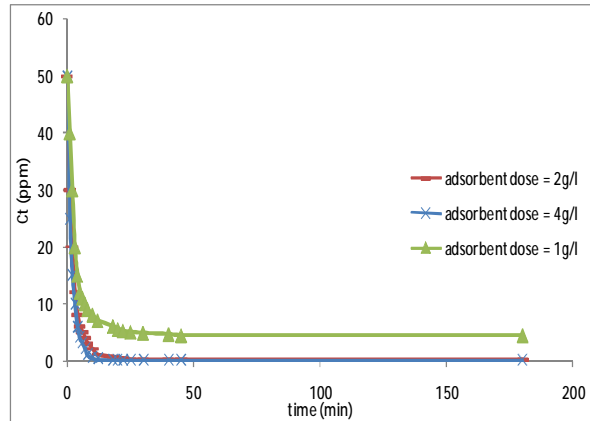
شکل ۵ اثر اندازه ذرات (دما: $30^{\circ}C$, $pH: 5/5$, $C_0: 50 ppm$)
غلظت جاذب: $2g/l$ (محللول اصلی)



شکل ۶ درصد حذف سرب به جاذب پوست پرتقال با تیمار
قلیایی (محللول اصلی) در دو اندازه ذرات $0.15-0.3 mm$ و
 $0.6-1 mm$

۳-۵- بررسی اثر غلظت اولیه یون فلزی

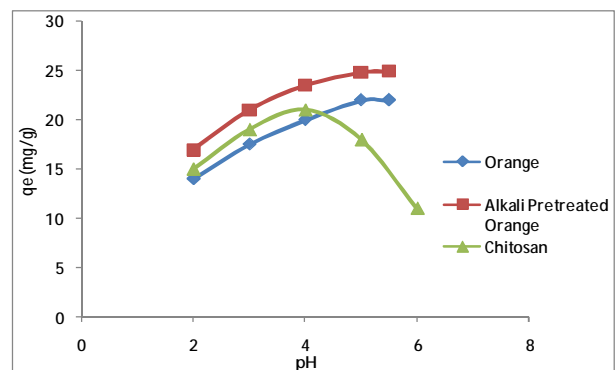
با افزایش غلظت اولیه یون فلز راندمان حذف توسط جاذب مورد مطالعه کاهش می‌یابد. به گونه‌ای که با افزایش غلظت اولیه از ۵۰ تا ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، میزان جذب سرب، ۱۹٪ کاهش پیدا می‌کند. این پدیده را می‌توان چنین توصیف کرد که در غلظتهای پایین، نسبت تعداد مولهای اولیه فلز به سطوح



شکل ۳ اثر غلظت جاذب در جذب سرب (محللول اصلی)
(دما: $30^{\circ}C$, $pH: 5/5$)

۳-۳- تأثیر pH اولیه محللول بر جذب بیولوژیکی

بهترین pH برای جذب سرب توسط جاذب محدوده ۵-۵ است. مقدار جذب در این pH در جاذب بدون اصلاح سطحی، $21 mg/g$ و در جاذب با تیمار قلیایی، $24/9 mg/g$ می‌باشد، این در حالیست که pH بهینه جهت حذف سرب توسط جاذب پلیمری کیتوزان ۴ بوده و مقدار جذب در این pH $21 mg/g$ به دست آمده است. سرب در pH های بزرگتر از ۵/۵ تشکیل رسوب هیدروکسید سرب می‌دهد. در طی آزمایشات با تهیه محللول‌های شاهد از عدم تشکیل رسوب اطمینان حاصل شد. افزایش جذب سرب با افزایش pH در محدوده ۵-۲ به دلیل کاهش اثر رقابتی H_3O^+ برای اتصال با محل‌های پیوند می‌باشد. در این فرآیند سرب با گروههای فعال کربنیل و OH تبادل یونی انجام دهد [۱۶ و ۴].



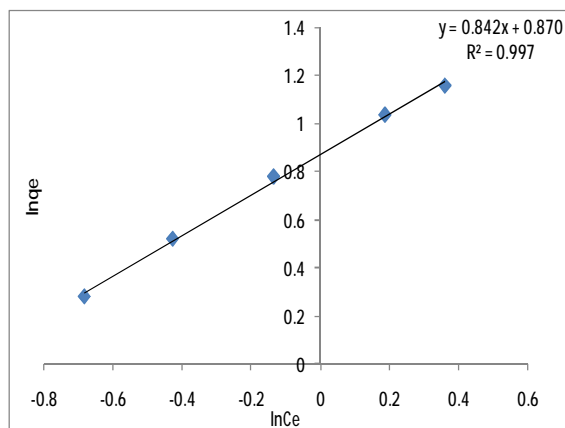
شکل ۴ اثر pH اولیه محللول بر جذب بیولوژیکی ($C_0 = 50 ppm$)
(محللول اصلی)

۳-۴- اثر اندازه ذرات

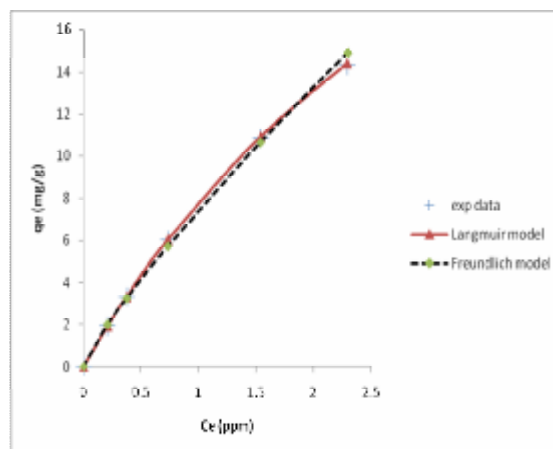
زمان رسیدن به حالت تعادل در منحنی با اندازه ذرات کوچکتر و بزرگتر حدوداً پس از ۲۵ و ۱۵۰ دقیقه از شروع جذب اتفاق می‌افتد. در منحنی با اندازه ذرات کوچکتر روند سینتیکی سریع

ایزوترم فروندلیچ n برابر ۱/۸۸۸ و k_f برابر $۷/۴۱۳ \text{ mg/g}$ و ضریب همبستگی $۰/۹۹۶$ است که نسبت به ایزوترم لانگمیر تطابق کمتری دارد.

بر طبق رابطه ۱-۱۷، جهت تطبیق نتایج به دست آمده با مدل فروندلیچ مقادیر $Ln q_e$ را بر حسب $Ln C_e$ رسم کرده که نتایج آن در شکل های زیر آورده شده است.



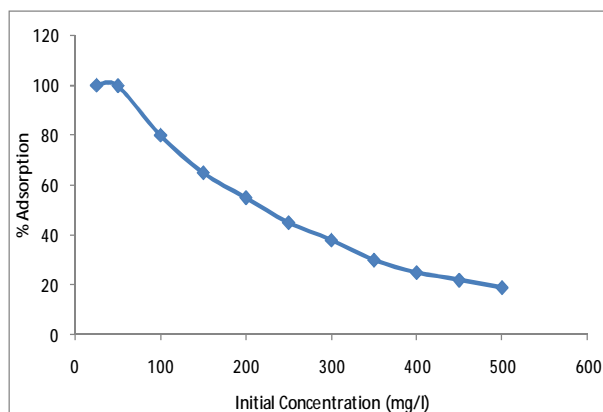
شکل ۸ فرم خطی مدل فروندلیچ با جذب بیولوژیکی سرب توسط پوست پرتقال تیمار شده (محلول اصلی)



شکل ۹ مدل های جذب ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ سرب توسط جذب پوست پرتقال با تیمار قلیایی (محلول اصلی)

تطابق دو مدل با داده های تجربی خوب و نزدیک بهم بوده است. در مدل لانگمیر، میزان تطابق بهتر و $۰/۹۹۹$ به دست آمد. می توان نتیجه گرفت که حذف سرب توسط جذب پوست پرتقال با تیمار قلیایی به صورت تک لایه است. این فرضی است که در مدل لانگمیر صورت می گیرد. هر چه در مدل لانگمیر q_{max} بیشتر باشد، جذب فلز به جذب نیز بیشتر بوده است. این پارامترها معیارهای خوبی برای مقایسه جذب های

تماس موجود در جذب کمتر از غلظت های بالاست، در حالیکه در غلظت های بالاتر مکان های موجود برای جذب بر روی سطح جذب کمتر می شوند و بنابراین درصد حذف یون های فلزی کاهش می یابد. اگرچه درصد حذف با افزایش غلظت اولیه کاهش می یابد، اما مقدار فلز جذب شده به ازای واحد جرم جذب یا جذب ویژه با افزایش غلظت اولیه افزایش پیدا می کند، زیرا با افزایش غلظت اولیه نیروی محرکه جهت انتقال جرم از فاز محلول به فاز جامد بیشتر شده و میزان حذف افزایش پیدا می کند [۱۷].



شکل ۷ اثر غلظت اولیه بر میزان جذب سرب (محلول اصلی)

۳-۶- ایزوترم های تعادلی جذب

ایزوترم جذبی لانگمور برای جذب تک لایه ای روی سطوح با تعداد محدودی از موقعیت های جذب یکسان، بکار می رود.

که به صورت زیر بیان می شود [۲۴]:

$$q_e = b \cdot q_{max} \cdot C_e / (1 + b \cdot C_e) \rightarrow 1/q_e = 1/b \cdot q_{max} \cdot C_e + 1/q_{max}$$

q_e : مقدار یون جذب شده بر وزن جذب (مقدار یون جذب شده در تعادل (m g/g)

C_e : غلظت یون جذب نشده در محلول تعادلی (غلظت تعادلی یون در محلول) (mg/L)

q_{max} : ظرفیت جذب ماکزیمم (m g/g)

b : مقدار ثابتی است که نشان دهنده میل ترکیبی بین جذب و جذب شونده می باشد. (L/mg)

ایزوترم جذب فروندلیچ بر روی سطح ناهمگون معتبر است و به صورت زیر بیان می شود [۲۰]:

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \rightarrow \ln q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e$$

n و k_f : مقادیر ثابت

پارامترهای ایزوترم لانگمیر در دمای آزمایشگاه تابع مقدار جذب بوده که q_{max} برابر $۴۱/۶۶۷ \text{ mg/g}$ و b برابر ۲۳۱ mg^{-1} و ضریب همبستگی معادل $۰/۹۹۹$ می باشد. اما در

جدول ۱ معادلات سینتیکی شبه درجه اول و دوم برای بررسی دقیق تر جذب سرب بکار گرفته شدند.

(جدول ۱ اینجا)

در مطالعه جذب سرب توسط قارچ *mucor rouxii* که توسط *Guibaud* و همکاران انجام شد، تطابق داده‌های سینتیک با معادله درجه دوم، $r^2=1$ بوده درحالیکه، این تطابق با معادله درجه اول، $r^2=0/575$ بوده است [۱۸]. در بررسی جذب بوسیله تفاله چغندر که توسط *Reddad* انجام شد، تطابق دو معادله با داده‌ها یکسان و $r^2=0/99$ گزارش شده است [۱۷].

از نتایج آزمایشگاهی به دست آمده، نتیجه می‌شود که پوست پرتقال با تیمار قلبایی قابلیت جذب سرب را از محلولهای آبی و محلول مدل تهیه شده به‌عنوان شیر داشته است و می‌تواند به‌عنوان جاذبی با ارزش اقتصادی کم مورد توجه قرار گیرد.

با بررسی ایزوترمهای لانگمیر و فروندلیچ، فرآیند جذب سرب با مدل لانگمیر تطابق بهتری نشان داد. میزان تطابق برای دو مدل مذکور چه در محلول آبی و چه در محلول مدل به ترتیب $r^2=0/999$ و $r^2=0/996$ بوده است. پارامترهای q_{max} در محلول آبی شامل سرب و محلول مدل به ترتیب، $41/667 \text{ mg/g}$ و $37/04 \text{ mg/g}$ حاصل شد. در بررسی اندازه ذرات، ذرات با اندازه‌های $0/3-0/15 \text{ mm}$ و $1-0/6 \text{ mm}$ ، در فرآیند جذب مورد استفاده قرار گرفتند. راندمان حذف پس از ۲۴۰ دقیقه در دو اندازه بررسی شده $99/8\%$ و 96% و زمان رسیدن به حالت تعادل ۲۵ و ۱۵۰ دقیقه به دست آمد.

از معادلات سینتیکی درجه اول و دوم، به‌منظور تطابق روند سینتیکی آزمایشات استفاده شد که نتایج، تطابق خوبی با معادلات شبه درجه دوم، با $r^2=1$ از خود نشان دادند. با افزایش pH محلول آبی در محدوده ۲ تا $5/5$ ، در جاذب پوست پرتقال و پوست پرتقال با تیمار قلبایی، افزایش جذب مشاهده شد. مقادیر جذب به ترتیب 22 mg/g و $24/9 \text{ mg/g}$ به دست آمد، لذا نتیجه می‌گیریم که قابلیت جذب پوست پرتقال با استفاده از اصلاح سطحی توسط محلول سود، افزایش یافته و از قابلیت جذب بالاتری در شرایط یکسان برخوردار است.

اثر دما نیز بر روی محلول آبی سرب و محلول مدل نیز بررسی شد که نتایج، بی‌تأثیر بودن دما در محدوده ۲۰ تا ۴۰ درجه سانتیگراد را بر روی میزان جذب نشان می‌دهند. [۱۲ و ۴].

متفاوت می‌باشد. پارامتر b ، نشان دهنده تمایل شیمیایی بین جاذب و جذب شونده است. در ایزوترم جذب سطحی فروندلیچ، پارامترهای k و n مؤثر هستند. هر چه n کوچکتر باشد، جذب فلز بیشتر بوده و هر چه k بزرگتر باشد، جذب فلز بیشتر خواهد بود.

۷-۳- مدل‌های سینتیکی

برای بررسی مکانیسم جذب و کنترل مراحل سرعت واکنش نظیر انتقال جرم و پیشرفت واکنش‌های شیمیایی، مدل‌های سینتیکی کاربرد دارند. این مدل‌ها شامل معادلات درجه اول و دوم می‌باشند که به‌صورت زیر می‌باشند. نتایج این بررسی در جدول (۲) ذکر شده است [۹].

First-order kinetic model

$$dq_t / dt = k_1 (q_e - q_t) \rightarrow \text{Log} (q_e - q_t) = \text{Log} (q_e) - (k_1 / 2.303) t$$

k_1 : ثابت سرعت جذب بیولوژیکی (1/min)

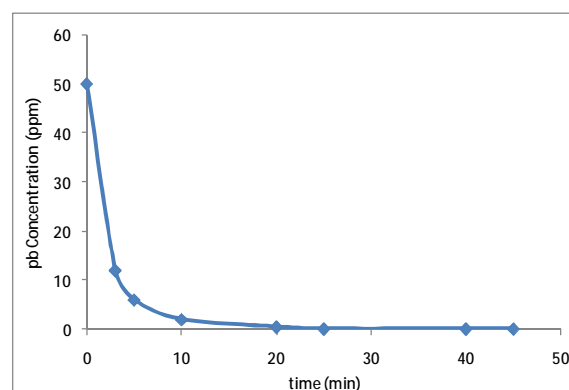
q_t : مقدار یون جذب شده برون جاذب در زمان t (mg/g)

Second-order kinetic model

$$dq_t / dt = k_2 (q_e - q_t)^2 \rightarrow 1/(q_e - q_t) = 1/(q_e) + k_2 t \rightarrow t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + (1/q_e) t$$

k_2 : ثابت سرعت جذب بیولوژیکی (g/mg.min)

شکل ۱۰، پروفیل غلظت سرب بر حسب زمان تماس با استفاده از جاذب‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد. غلظت اولیه فلز 50 ppm و pH در حدود $5/5$ تنظیم شده است.



شکل ۱۰ پروفیل غلظت سرب بر حسب زمان (محلول اصلی)

جدول ۱ پارامترهای مربوط به نتایج معادلات سینتیکی

اندازه ذرات	سینتیک شبه درجه دوم			سینتیک شبه درجه اول		
	$q_e(\text{mg/g})$	$K_2(\text{mg/gmin})$	r^2	$q_e(\text{mg/g})$	$K_1(\text{min}^{-1})$	r^2
۰/۱۵ - ۰/۳ mm	۲۵	۰/۰۵۳۳	۱	۲/۴۲	۰/۰۰۴۶	۰/۵۷۵

[8] Padmavathy, V; Vasudevan, P; Dhingra, S.C. "Biosorption of Nickle(II) ions on Bakers yeast", Process Biochemistry, 38, 1389-1395, 2003.

[9] Ho, Y.S; McKay, G. "A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents", Trans IchemE, 76 332-340, 1998.

[10] Ho, s.Y; Hung, H.W. "Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern", Process Biochemistry, 2002.

[11] Volesky Bohumil, "Biosorption of heavy metal", CRC Prl LIC, Boca Raton, Florida, USA, 1990

[12] Sag, Y. and Kutsal, T., "Determination of the biosorption heats of heavy metal ions on Zoogloae ramigera and Rhizopus arrhizus", Biochemical Engineering Journal, 6, 45-151, 2000.

[13] Gerente, Claire; Couespele, Pierre; Andres, Yves; Thibault, Jean; Cloirec, Pierre. "Removal of metal ions from aqueous solution on low cost natural polysaccharides Sorption mechanism approach", Reactive & Functional Polymers, 46, 135-144, 2000.

[14] Mohan, Dinesh; Singh, Kunwar P. "Single- and multi- component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon from bagasse – an agricultural waste", Water Research, 36, 2304- 2318, 2002.

[15] P. Walstra, T.J. Geurts, A. Noomen, "Dairy Technology Principle of milk properties and processes", Marcel Dekker Inc., 1999.

[16] Tewaria, N., Vasudevana, P., Guhab, B., K., "Study on biosorption of Cr(VI) by Mucor hiemalis", Journal of Biochemical Engineering, 23, 185-192, 2005.

[17] Reddad, zacaria; Gerente, Claire; Andres, Yves; Cloirec, Pierre Le. "Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetics and equilibrium studies", Environ. Sci. Technol, 36, 2067-2073, 2002.

[18] Guibaud, G, Tixier, N, Bouju, A, Baudu, M, "Relation between extracellular polymers

در مطالعه‌ای که بر روی محلول مدل صورت گرفت حضور یونهای کلسیم، منیزیم و روی در کنار سرب سبب استفاده از جاذب بیشتر به میزان پنج برابر، برای رسیدن به میزان حذف مشابه از محلول شد. نتایج حاکی از برقراری مکانیسم تعویض یونی در فرآیند جذب می‌باشد که به دلیل رقابت شدید یون سرب برای تصاحب مکانهای فعال جاذب، یونهای دیگر اتصال خود را از جاذب رها نموده و جای خود را به سرب می‌دهند. وجود نوسانات در روند سینتیکی را می‌توان توجیهی بر این امر دانست. [۱۴]

۴ - منابع

[1] Malkoc, Emine, Nuhoglu, Yasar. "Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory: Adsorption on a fixed-bed column", Journal of Hazardous Materials, B135, 328-336, 2006.

[2] Gething J., "Tetramethyl Lead Absorption, A Report of Human Exposure to a High Level of Tetramethyl Lead", British Journal of Industrial Medicine, 32, 329-333, 1975.

[3] O'Neill P., "Environmental Chemistry", Chapman and Hall, 209, 1993.

[4] Iqbal, M; Edyvean, R.G.J. "Biosorption of lead, copper and zinc ions on loofa sponge immobilized biomass of Phanerochaete Chrysosporium", Minerals Engineering, 17, 217-223, 2004..

[5] Lee, sung Ho; Jung, chong Hun; Chung, Hongsuk; Lee, Moo Yeal; Yang, Ji- Won. "Removal of heavy metals from aqueous solution by apple residues", Process Biochemistry, 33, 205-211, 1998.

[6] Davis, Thomas A; Volesky, Bohmil; Mucci, alfonso. "A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae", Water Research, 37, 4311-4330, 2003.

[7] Veglio, F; Beolchini, F; Prisciandaro, M., "Sorption of copper by olive mill residues", Water Research, 37, 4895-4903, 2003.

- [26] Saied hosein mir nezami zayabary ,mersedeh sanei shariat panahi, edition mersa 2007. what do you understand of milk
- [27] V. Vinoj Kumar and P. Kaladharan . Biosorption of metals from contaminated water using seaweed. Fishery Environment Management Division, Central Marine Fisheries Research Institute, Cochin 682 018, India RecCURRENT SCIENCE, VOL. 90, NO. 9, 10 MAY 2006 eived 7 February 2005; revised accepted 11 January 2006
- [28] Y. S. HO and G. MCKAY . THE KINETICS OF SORPTION OF DIVALENT METAL IONS ONTO SPHAGNUM MOSS PEAT . Department of Chemical Engineering, The Hong Kong University of Science and Technology, Clear Water Bay, Kowloon, Hong Kong (First received 1 November 1998; accepted in revised form 1 May 1999)
- [29] I.A. Enb, 2M.A. Abou Donia, 1N.S. Abd-Rabou, 2A.A.K. Abou-Arab and 1M.H. El-Senaity. Chemical Composition of Raw Milk and Heavy Metals Behavior During Processing of Milk Products . Corresponding Author: A. Enb, Department of Dairy Science, National Research Center, El-Behoos St., Dokki, Giza, Egypt 268 .Global Veterinaria 3 (3): 268-275, 2009 ISSN 1992-6197 © IDOSI Publications, 2009
- composition and its ability to complex Cd, Cu and Pb", Chemosphere, 52, 1701-1710, 2003.
- [19] Salajegheh.zahra. measurement element by atomic absorption method of iran company of national copper industry 2008.
- [20] Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. J.Am.Chem.Soc.1916; 38: 2221-95.
- [21] Freundlich H.M.F. Uber die adsorption in losungen , Zeitschrift fur Physikalische Chemie .1906; 57: 385-470.
- [22] Esmaili A, Ghasemi S. Evaluation of the Activated Carbon Prepared of Algae Marine Gracilaria for the Biosorption of Ni (II) from Aqueous Solutions, World Applied Sciences Journal, 2009; 6 (4): 515-18.
- [23] Esmaili A, Ghasemi S, Rustaiyan A. Evaluation of the activated carbon prepared from the algae Gracilaria for the biosorption of Cu(II) from aqueous solutions, African Journal of Biotechnology, 2008; 7 (12): 2034-37.
- [24] Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. J.Am.Chem.Soc.1916; 38: 2221-95 .
- [25] Milk specifications and test methods. No standards :164 ,Instiute of standards and industrial research of iran.

Biosorption of lead from milk by naoh_treated orange peel

Naghizade, S. ^{1*}, Esmaili, A. ²

1. Msc student, Department of Chemical Engineering, College of Engineering Islamic Azad University, North Tehran Branch
2. Associate Professor, Department of Chemical Engineering, College of Engineering Islamic Azad University, North Tehran Branch

(Received: 90/8/7 Accepted: 90/11/20)

Adsorption of Pb^{2+} from contaminated milk by NaOH treated orange peel due to lead contamination of pasturage, adsorption of Pb^{2+} from contaminated cow milk was investigated by innocuous NaOH treated orange peel. At first, Adsorption of Pb^{2+} was studied in aqueous solution contaminating 50ppm of Pb^{2+} . Effect of adsorbent dose was considered in three different doses (1,2,4 g/l) temperature and particle size had no effect on Pb^{2+} biosorption. When pH has increased from 2 to 5.5 Pb^{2+} adsorption has augmented too. Continuing this work, model solution with composition similar to milk was prepared. In this study, the effect of several parameters on adsorption of Pb^{2+} from milk model solution was measured by atomic absorption. Effect of adsorbent dose was considered in three different doses (5, 10,15,g/l). The data are better had no effect on the biosorption capacity of NaOH treated orange peel. Also results show that the ion-exchange mechanism is prevailing in the adsorption of Pb^{2+} from milk model solution.

key words : Adsorption , Heavy metal, Milk, Alkali

* Corresponding Author E-Mail Address: naghizadeh82@yahoo.com