بررسی کارآیی حذف فلزات سنگین سرب و کادمیم از محیط‌های آبی توسط گیاه کهورک (*Prosopis farcta*)

محسن دهقانی‌قناتغستانی[1*] و محمدنعیم چاکری[2]

۱) دانشیار گروه محیط زیست، واحد بندرعباس، دانشگاه آزاد اسلامی، بندرعباس، ایران. *رایانامه نویسنده مسئول مکاتبات:dehghani933@gmail.com
۲) دانش‌آموخته کارشناسی‌ارشد رشته مهندسی محیط زیست- آب و فاضلاب، واحد بندرعباس، دانشگاه آزاد اسلامی، بندرعباس، ایران.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۳/۱۶ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۷/۱۱

چکیده

سمیت شدید فلزات سنگین حتی در مقادیر کم، تمایل آنها به تجمع زیستی، انتقال در زنجیره غذایی و عدم تجزیه زیستی آنها منجر به وضع قوانین سخت‌گیرانه برای تخلیه پساب‌های صنعتی محتوی فلزات سنگین به محیط زیست و منابع آب شده است. در سال های اخیر استفاده از جاذب‌هایی با قیمت پایین، جاذب‌های معدنی، ضایعات صنعتی و کشاورزی و جاذب‌های زیستی برای حذف فلزات سنگین از پساب و آب‌های آلوده مورد توجه قرار گرفته است. در این پژوهش از میوه گیاه کهورک (***PROSOPIS FARCTA***) جهت حذف یون‌های فلزات سنگین سرب و کادمیم از محلول آبی استفاده شد و تاثیر پارامترهای **PH**، زمان تماس، مقدار جاذب و غلظت اولیه سرب و کادمیوم بر کارآیی حذف آنها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد **PH** بهینه برای حذف کادمیوم و سرب به‌ترتیب ٦ و ۷ و زمان تماس بهینه برای هر دو عنصر ٦٠ دقیقه است. بیشینه کارآیی حذف کادمیوم توسط جاذب ۹٤/۳ درصد و برای سرب ۹۵/٤ درصد می‌باشد. بررسی ایزوترم‌های جذب نشان داد بهترین مدل تطبیق یافته با داده‌های آزمایش‌های تعادلی برای جاذب سنتز شده، مدل لانگمویر است. همچنین نتایج این پژوهش نشان داد میوه گیاه گهورک توانایی بالایی برای حذف کادمیوم و سرب از آب‌های آلوده دارد. با توجه به فراوانی و قابلیت دسترسی به این گیاه، استفاده از آن به‌عنوان یک جاذب زیستی در تصفیه پساب‌های صنعتی توصیه می‌شود.

واژه‌های کلیدی: تصفیه پساب، جاذب های زیستی، سرب، فلزات سنگین، کادمیوم، گیاه کهورک.

مقدمه

آلودگی رو به افزایش محیط زیست در اثر تخلیه فاضلاب‌های صنعتی محتوی عناصر بالقوه سمی در اثر توسعه و رشد صنایع، مسئله نگران‌کننده‌ای است. سالیانه مقادیر زیادی فاضلاب از منابع خانگی، کشاورزی و صنعتی وارد محیط زیست می‌شود که حاوی غلظت بالایی از مواد شیمیایی آلی و غیرآلی نظیر حلال‌های هیدروکربنه، سیانیدها، فلزات سنگین، حشره‌کش‌ها و رنگ‌ها می‌باشد (Alengebawy *et al.*, 2021). سمیت، پایداری و غلظت بالای آلاینده‌ها اثرات محیط‌زیستی، اقتصادی و بهداشتی زیادی ایجاد می‌کند و آلودگی آب یکی از بزرگترین مشکلات ناشی از این آلاینده‌ها می‌باشد (Lu, 2022).

با توجه به محدودیت منابع آبی کشور، کمبود بارندگی و خطر بحران آب از یک‌سو و افزایش آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی به وسیله فلزات سنگین و سایر آلاینده‌های حاصل از پساب‌های صنعتی از سوی دیگر، یافتن راه‌حل‌های قابل‌قبول

محیط زیستی جهت حذف این آلاینده‌ها از منابع آبی ضروری است (Zhang *et al.*, 2021). گروهی از آلاینده‌ها که در سال-های اخیر به‌دلیل افزایش فعالیت‌های صنعتی و افزایش حجم فاضلاب تولیدی ناشی از آن افزایش یافته، فلزات سنگین هستند. این فلزات در دسته آلاینده‌های درجه اول سمی قرار دارند و ترکیبات درجه اول سمی ترکیباتی هستند که دارای خطرات محیط‌زیستی بوده و برای سلامت انسان مضر هستند (Cheremisinoff, 2002). فلزات سنگین از جمله رایج‌ترین آلاینده‌هایی هستند که معمولا در غلظت‌های بالا در پساب برخی صنایع یافت می‌شوند و موجب آسیب جدی به محیط زیست و به مخاطره افتادن سلامت انسان می‌گردند (Duan *et al.*, 2020; Alengebawy *et al.*, 2021). فلزات سنگین غیرقابل تجزیه هستند و با توجه به سمیت شدید، قابلیت تجمع‌پذیری در بافت‌ها و گاها خصوصیات سرطان‌زایی آنها نه تنها حیات موجودات را به مخاطره می‌اندازد، بلکه آب‌های پذیرنده را جهت مصارف گوناگون از جمله مصارف آشامیدنی و کشاورزی نامطلوب می‌سازد. سرب و کادمیوم جز عمومی‌ترین فلزات سنگین هستند که در فاضلاب‌های صنعتی یافت می-شوند (Saini *et al.*, 2020). این فلزات که از طریق چرخه غذایی و آب‌های آلوده وارد بدن انسان می‌شوند، باعث مسمومیت شیمیایی و ایجاد آسیب‌های کلیوی، استخوانی و قلبی- عروقی می‌گردند. این فلزات حتی در غلظت‌های کم نیز می‌توانند برای موجودات زنده سمی باشند (El Yakoubi *et al.*, 2023).

در حال حاضر روش‌های متعددی برای حذف و جداسازی فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی و آب‌های آلوده وجود دارد. از مهم‌ترین این روش‌ها می‌توان به تعویض یونی، ترسیب شیمیایی، اسمز معکوس، فرآیندهای غشایی، استخراج با حلال، تکنیک‌های الکتروشیمیایی و جذب اشاره کرد (Moussavi & Barikbin, 2010). بسیاری از این روش‌ها اغلب وقت‌گیر و هزینه‌بر بوده و کارآیی کمی دارند. از میان این روش‌ها، فرآیند جذب یک روش کارآمد است که کاربرد گسترده‌ای در حذف انواع آلاینده‌ها دارد. به همین دلیل طی سال‌های اخیر استفاده از جاذب‌های زیستی و گیاهان مورد توجه قرار گرفته است. در سال های اخیر، جذب زیستی به یک روش جایگزین امیدوارکننده برای تصفیه فاضلاب تبدیل شده است (El Yakoubi *et al.*, 2023). مزایای استفاده از این روش عبارتند از: ظرفیت جذب بالا، بهره‌وری اقتصادی (به ویژه هنگامی که جاذب زیستی بتواند بازیافت شود و فلزات سنگین برای استفاده مجدد مورد استفاده قرار گیرند)، قابلیت استفاده در گستره وسیع تغییرات شرایط عملیاتی و سازگاری بالا با محیط زیست (Wan Ngah & Hanafiah, 2008). آلایش‌زدایی گیاهی مجموعه‌ای از فناوری‌ها است که در آن از گیاهان برای کاهش، حذف، تجزیه و یا ساکن ساختن عناصر بالقوه سمی بالاخص فلزات سنگین از آب و خاک استفاده می‌شود (Fomina & Gadd, 2014).

گیاهان و ضایعات ناشی از آنها در میان بیوجاذب‌ها بیشترین کاربرد را دارند. مزیت‌های استفاده از گیاهان برای حذف فلزات سنگین شامل هزینه پایین، بازده مناسب و تولید مواد زاید قابل بازیافت است (Šćiban *et al.*, 2008). تحقیقات زیادی برای حذف فلزات سنگین موجود در فاضلاب‌ها و آب‌های آلوده به کمک ضایعات کشاورزی، گیاهان و جاذب‌های زیستی صورت گرفته است که می‌توان به مطالعات Baccar و همکاران (۲۰۰۹) با استفاده از کربن فعال حاصل از ضایعات زیتون، López-Mesas و همکاران (۲۰۱۱) بر روی ضایعات چوب پنبه، Moussavi & Barikbin (۲۰۱۰) بر روی محصولات جانبی پسته، Ullah و همکاران (۲۰۱۳) با استفاده ضایعات باگاس نیشکر، Albadarin و همکاران (۲۰۱۳) به کمک ضایعات چای، Martín-Lara و همکاران (۲۰۱٦) پوسته میوه کاج، ملکوتیان و هراتی‌نژادتربتی (۱۳۹۲) با استفاده از برگ گیاه زعفران،Hamidpour و همکاران (۲۰۱۸) با ضایعات پوسته پسته و شامحمدی‌حیدری (۱۳۹۸) توسط پوسته شلتوک، خاک اره و ساقه آفتابگردان اشاره کرد.

گیاه کهورک (***Prosopis farcta***) گیاهی است چند ساله و درختچه‌ای از تیره Fabaceae که در خاک‌های مناطق خشک و نیمه‌خشک به خوبی رشد کرده و به خشکی مقاوم است. گیاه فوق برای جلوگیری از حرکت شن‌های روان نیز بسیار موثراست. این گیاه از تیره لگومینوزها در بهار جوانه زده و رشد می‌کند (عظیمی و همکاران، ۱٤۰۱). گیاه فوق به آب زیادی نیاز ندارد و در زمین‌های خشک و بی‌آب نیز رشد و نمو زیادی دارد. همچنین این گیاه در برابر شوری نیز مقاومت زیاد داشته و در زمین‌های شور نیز به‌وفور قابل رویت است (میقانی و

غفاری، ۱۳۹٤). ریشه این گیاه دارای خاصیت رنگرزی است و بیشتر در دباغی و رنگ کردن پوست کاربرد دارد و در گذشته که دامداران منطقه جهت تهیه دوغ از پوست دام‌ها (مشک) استفاده می‌کردند، ریشه این گیاه را برای رنگرزی (مشک) استفاده می‌نمودند. میوه گیاه فوق نیز پس از سوزاندن جهت ضدعفونی مشک استفاده می‌شود. همچنین میوه این گیاه برای بیماران دیابتی، ادراری- کلیوی و ترمیم زخم مورد استفاده پزشکی قرار می‌گیرد (مجاب و همکاران ۱۳۹٤). این گیاه در منطقه سیستان به وفور یافت می‌شود و در سیستان به گیاه کهورک چغک و به میوه گیاه کهورک مشلگ می‌گویند. پژوهش و توسعه روش‌های کارآمد با کم‌ترین هزینه و بیش‌ترین کارآیی در حذف آلاینده‌های محیط زیستی مخرب مانند فلزات سنگین یکی از تلاش‌های کنونی جامعه بشری است. با توجه به پراکنش این گیاه در بسیاری از استان‌های کشور به‌ویژه در مناطق گرم و خشک و قابلیت دسترسی آسان به این گیاه، پایین بودن هزینه تامین آن و قابلیت بازیافت مجدد به‌عنوان یک جاذب زیستی، بررسی عملکرد میوه گیاه کهورک به‌عنوان جاذب برای حذف کادمیوم و سرب از محلول‌های آبی مورد مطالعه قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

تهیه و آماده‌سازی جاذب (میوه گیاه کهورک): در این مطالعه ابتدا میوه قرمز رنگ گیاه کهورک (*Prosopis farcta*)، از بخش مرکزی شهرستان هیرمند واقع در استان سیستان و بلوچستان به صورت تصادفی جمع‌آوری شد و تحت شرایط آزمایشگاهی داخل کیسه سلفون به آزمایشگاه انتقال داده شد. سپس در مرحله اول میوه گیاه کهورک با آب مقطر شستشو داده و گل‌ولای آن پاک و خشک شد. در مرحله دوم دانه میوه گیاه کهورک جدا، خرد، آسیاب و بر اساس استاندارد ASTM 40 از دو الک به ترتیب با اندازه مش ۱۰۰ و ۲۰ میکرون عبور داده شد. سپس نمونه‌ها در آون و در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس به مدت ۲٤ ساعت نگهداری و خشک گردید، در مرحله بعد هضم اسیدی نمونه‌ها با استفاده از اسیدپرکلریک یک نرمال صورت گرفت (ASTM, 2016).

آماده‌سازی محلول‌های سرب و کادمیوم: محلول‌های ساخته شده با غلظت‌های ۱، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ٤۰ و ۵۰ میلی‌گرم در لیتر از یون‌های سرب و کادمیوم با استفاده از محلول‌های خالص نیترات‌سرب و نیترات کادمیوم ساخت شرکت مرک[1] آلمان با غلظت ۱۰۰۰ پی‌پی‌ام تهیه گردید (AOAC, 1998).

بهینه‌سازی شرایط جذب و آنالیز داده‌ها: در ادامه بر اساس مطالعات مشابه و تجربیات گذشته اثر شرایط متفاوت مانند غلظت ماده جاذب (میوه گیاه کهورک) با مقادیر ۱، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، تغییرات pH (۳، ٤، ۵، ٦، ۷، ۸ و ۹) و زمان تماس (۵، ۱۵، ۳۰، ٦۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه) در جذب غلظت اولیه فلزات سرب و کادمیوم در غلظت‌های ۱، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ٤۰ و ۵۰ میلی‌گرم در لیتر اندازه‌گیری شد. جهت اختلاط و تماس مناسب محلول‌های سرب و کادمیوم توسط جاذب، از همزن Domel با شدت اختلاط ۱۲۰ دور در دقیقه و در دمای ثابت ۲۵ درجه سلسیوس استفاده شد (Ullah *et al.*, 2013). برای تنظیم pH در مدت زمان انجام آزمایش توسط pH متر Horiba، از محلول‌های اسیدنیتریک و سود یک نرمال استفاده شد. به‌منظور جداسازی ذرات جاذب از محلول‌های آبی سرب و کادمیوم در pHها و زمان‌های مختلف واکنش از فیلتر ۰/۲ میکرون استفاده گردید. در این مطالعه مقادیر باقی‌مانده فلزات کادمیوم و سرب در نمونه‌های آزمایش شده با استفاده از دستگاه جذب اتمی Agilent در طول‌موج‌های ۲۸۸/۸ و ۲۸۳/۳۱ نانومتر و در شرایط استاندارد مورد اندازه‌گیری قرار گرفت (ASTM, 2016; AOAC, 1998). کارآیی حذف و ظرفیت جذب سرب و کادمیوم با استفاده از رابطه‌های (۱) و (۲) محاسبه گردید.

$$\% \, removal = [C_0 - C_f / C_0] \times 100 \qquad \text{رابطه (۱)}$$

$$q_e = (C_0 - C_e) V/m \qquad \text{رابطه (۲)}$$

در این روابط C_0 و C_f به‌ترتیب غلظت‌های اولیه و نهایی سرب و کادمیوم برحسب میلی‌گرم در لیتر می‌باشد. همچنین q_e ظرفیت جذب برحسب میلی‌گرم بر گرم، V حجم محلول بر حسب لیتر و W وزن خشک بر حسب گرم است. ایزوترم‌های

1. Merck

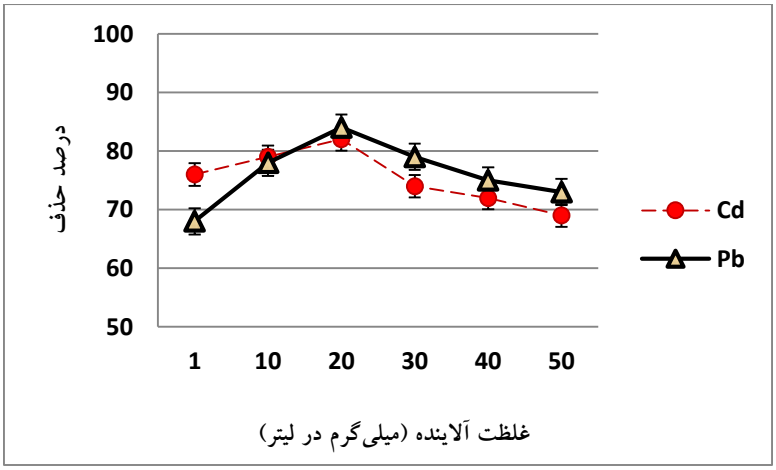
جذب تمامی آزمایش‌ها در مقیاس آزمایشگاهی[1] با تغییر فاکتورهای pH، زمان تماس، غلظت اولیه فلزات سنگین سرب و کادمیوم و دوز ماده جاذب (میوه گیاه کهورک) محاسبه شد. داده‌های حاصله در قالب طرح کاملا تصادفی در سه تکرار با استفاده از نرم‌افزار آماری SPSS تجزیه و تحلیل و مقایسه میانگین‌ها توسط آزمون دانکن در سطح معنی‌داری ۰/۰۱ انجام شد.

نتایج

همان‌طور که در شکل (۱) نشان داده شده است در شرایط اولیه آزمایش (pH برابر با ۷، مقدار ماده جاذب ۲۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان تماس ۳۰ دقیقه، سرعت هم‌زدن ۱۲۰ دور در دقیقه، حجم محلول ۲۰ میلی‌لیتر، دما ۲۵ درجه سلسیوس)، با افزایش غلظت اولیه سرب و کادمیوم تا ۲۰ میلی‌گرم در لیتر، درصد حذف افزایش یافته است. کارآیی حذف در غلظت ۲۰ میلی‌گرم در لیتر برای سرب ۸٤/٦ درصد و در مورد کادمیوم ۸۲/۵ درصد اندازه‌گیری شد. در غلظت‌های پایین فلزات سنگین، سطح ویژه و مکان‌های جذب جاذب بیشتر بود و یون‌های سرب و کادمیوم قادر بودند با موقعیت‌های جذب موجود بر سطح جاذب بر هم کنش داشته باشند، بنابراین درصد حذف بیشتر است و با افزایش غلظت اولیه سرب و کادمیوم، به‌دلیل اشباع شدن مکان‌های جذبی توسط ماده جذب شونده، درصد حذف کاهش می‌یابد.

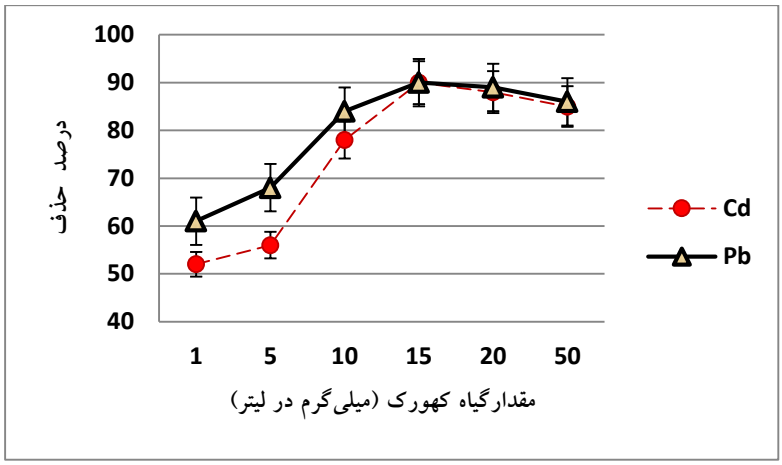
اثر مقدار ماده جاذب بر میزان حذف فلزات سنگین سرب و کادمیوم نشان داد بیشینه کارآیی حذف در مورد هر دو فلز در ۱۵ میلی‌گرم در لیتر از جاذب حاصل شده است. میزان جذب فلز کادمیوم در غلظت ۱ میلی‌گرم در لیتر جاذب ۵۲/۱ درصد و برای سرب ٦۱/۲ درصد اندازه‌گیری شد. این مقدار تا نقطه بهینه (۱۵ میلی‌گرم در لیتر) افزایش داشت و برای دو فلز سرب و کادمیوم به‌ترتیب به ۹۰/۲ و ۹۰/٤ درصد رسید (شکل ۲). روشن است که با افزایش مقدار جاذب تعداد جایگاه‌های جذب قابل‌دسترس افزایش می‌یابد، لذا کارآیی جذب بیشتر می‌شود. بنابراین با توجه به ثابت بودن غلظت اولیه سرب و کادمیوم، درصد حذف افزایش یافته است اما ظرفیت جذب یعنی مقدار سرب و کادمیوم جذب شده به ازای واحد جرم جاذب کاهش می‌یابد.

به‌منظور بررسی اثر زمان تماس بر میزان حذف فلزات سنگین، ۲۰ میلی‌لیتر از محلول سرب و کادمیوم به صورت جداگانه با غلظت بهینه ۲۰ میلی‌گرم در لیتر با pH برابر ٦ در حضور ۱۵ میلی‌گرم در لیتر از جاذب در زمان‌های ۵، ۱۵، ۳۰، ٦۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه آزمایش شد. همان‌گونه که در شکل (۳) مشاهده می‌شود با افزایش زمان تماس سرعت جذب افزایش خواهد داشت. زمان بهینه برای هر دو فلز ٦۰ دقیقه و میزان کارآیی حذف برای کادمیوم ۹۲/۰ و برای سرب ۹۲/٤ درصد اندازه‌گیری شد. پس از زمان ٦۰ دقیقه درصد حذف تقریبا ثابت ماند و در این زمان یک تعادل بین فاز جامد و محلول مورد مطالعه به‌وجود آمد.

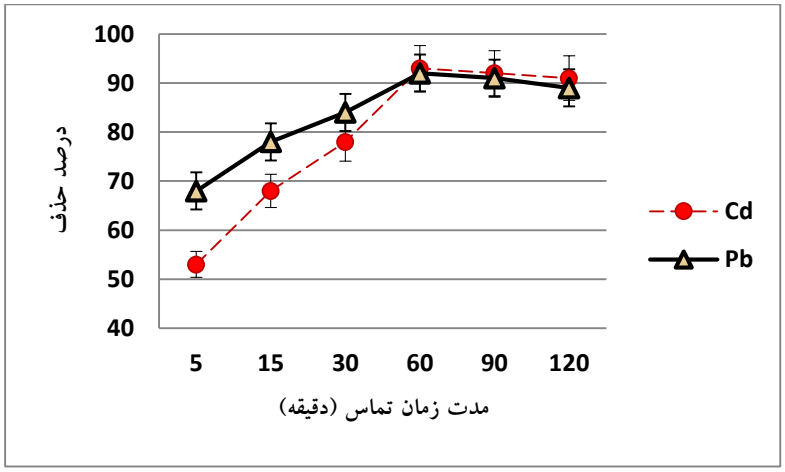


شکل ۱. اثر غلظت اولیه جاذب در جذب یون‌های سرب و کادمیوم توسط میوه گیاه کهورک

1. Bench scale

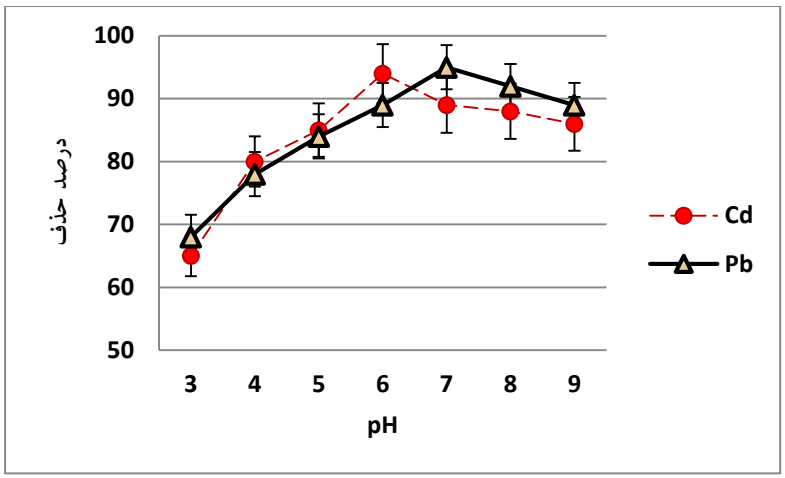


شکل ۲. اثر مقدار ماده جاذب در جذب یون‌های سرب و کادمیوم توسط میوه گیاه کهورک



شکل ۳. مشاهده اثر زمان تماس در جذب یون‌های سرب و کادمیوم توسط میوه گیاه کهورک

اثر pH محلول آبی بر روی کارآیی جاذب در شرایط بهینه نشان داد کارآیی حذف در pH ٦ برای کادمیوم و ۷ برای سرب به بیشترین مقدار رسیده است. این مقدار برای یون‌های کادمیوم و سرب به‌ترتیب ۹٤/۳ و ۹٥/٤ درصد است (شکل ٤). در pH بالاتر از ۷، گونه‌های غالب سرب و کادمیوم به‌ترتیب به صورت $Pb(OH)_2$، $Cd(OH)_2$ و در pH پایین‌تر گونه‌های غالب سرب و کادمیوم به‌ترتیب به صورت Pb^{2+}، $Pb(OH)^+$ و Cd^{2+}، $Cd(OH)^+$ است. همچنین رقابتی بین یون‌های H^+ موجود در محیط و یون‌های Pb^{2+} و Cd^{2+} برای جذب شدن بر روی جاذب وجود دارد و باعث کاهش مقادیر جذب می‌گردد (El Yakoubi *et al.*, 2023).



شکل ٤. اثر pH محلول در جذب یون‌های سرب و کادمیوم توسط میوه گیاه کهورک

پارامترهای جذب لانگمویر[1] و فروندلیچ[2] به‌دست آمده از ایزوترم‌ها و همچنین ضرایب همبستگی در جدول (۱) نشان داده شده است. نتایج نشان داد مدل لانگمویر، با مقدار r^2 نزدیک به ۱، بهترین تناسب داده‌های تجربی را ایجاد می‌کند. این نتیجه نشان داد Cd(II) و Pb(II) به‌طور همگن روی سطح تک لایه‌ای جاذب گیاه کهورک جذب می‌شوند.

با توجه به داده‌های تجربی، ظرفیت جاذب با افزایش غلظت یونی و تا غلظت ۲۰ میلی‌گرم در لیتر در محیط واکنش افزایش می‌یابد. نیروهای محرکه قوی برای جریان جرمی می‌تواند دلایل تمایل به افزایش ظرفیت جذب با افزایش غلظت یون‌های فلزی باشد (El Yakoubi *et al.*, 2023).

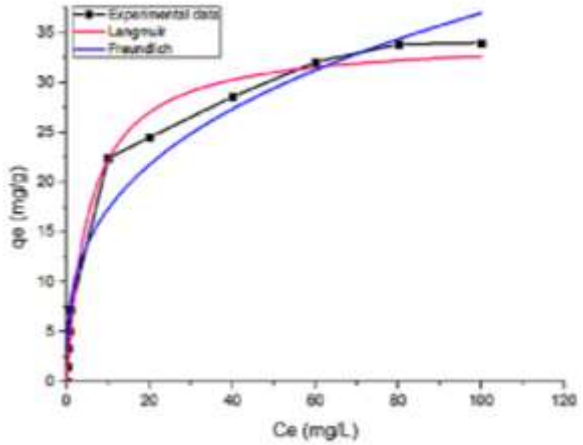
غلظت بالای یون‌های سرب و کادمیوم به این معنی است که مقدار زیادی از این یون‌ها در سطح جاذب زیستی میوه گیاه کهورک جذب می‌شوند. بنابراین، غلظت اولیه فلز ظرفیت جذب زیستی را تعیین می‌کند. ایزوترم‌های بیوجذب تجربی به‌دست آمده با مدل‌های ایزوترم جذب زیستی مقایسه و نتایج آن در شکل‌های (۵) و (٦) ارایه شده است. با توجه به طبقه‌بندی Giles، فرم ایزوترم واکنش‌های جذب از نوع L است. به‌طور کلی این نوع ایزوترم از ویژگی‌های جذب و رقابت بین ماده جاذب و مولکول‌های تشکیل‌دهنده جذب‌شونده است (López-Mesas *et al.*, 2011).

جدول ۱. پارامترهای سینتیکی جذب کادمیوم (II) و سرب (II) توسط میوه گیاه کهورک

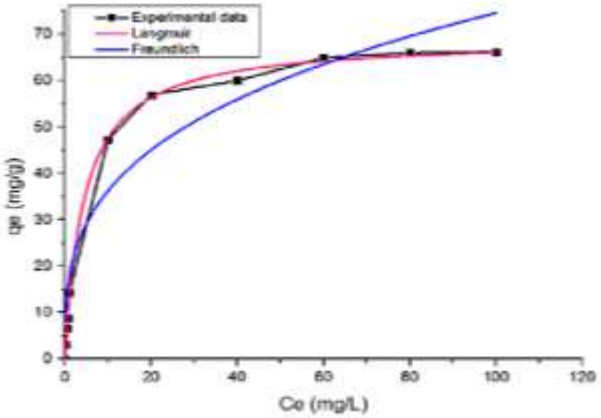
فلز	مدل سینتیک شبه درجه اول			مدل سینتیک شبه درجه دوم		
	qe (mg/g)	K^1 (min^{-1})	r^2	qe (mg/g)	K^1 (min^{-1})	r^2
کادمیوم	۲۵/۳۵٤۸۲	۰/۰۷۵۸۷۲	0۰/۹۷۵۷	۳۵/۳۵٦۵۹	۰/۰۰۲۵٤	۰/۹۸۳۲۹
سرب	٤۱/٦٤۵۷۱	۰/۰۷٦۳٦٤	۰/۹۸٤۲۷	٤۱/۵٤۲۱٦	۰/۰۰۱٦۹	۰/۹۸۷۲۱

1. Langmuir

2. Freundlich

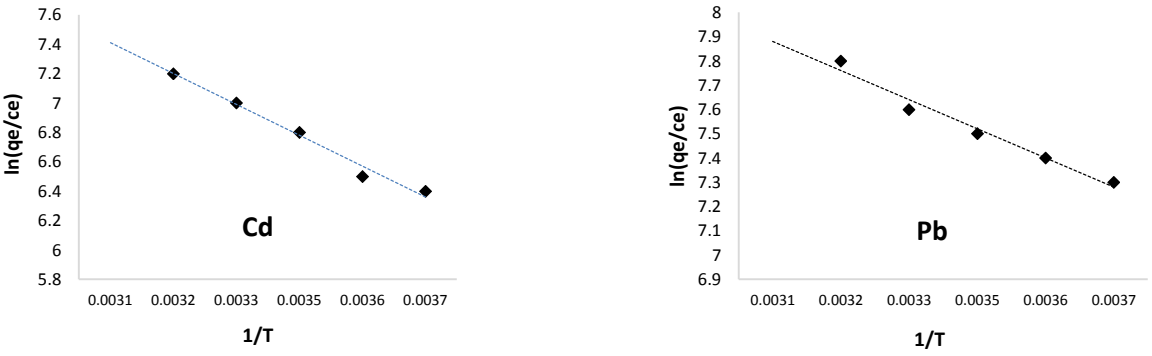


شکل ۵. ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیخ جذب Cd(II) توسط میوه گیاه کهورک (دوز جاذب زیستی ۱۵ میلی‌گرم در لیتر، اندازه ذرات ۲۰< میکرومتر، pH = ٦، دما ۲۵ درجه سلسیوس و زمان تماس ٦۰ دقیقه)



شکل ٦. ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیخ جذب Pb (II) توسط میوه گیاه کهورک (دوز جاذب زیستی ۱۵ میلی‌گرم در لیتر، اندازه ذرات ۲۰< میکرومتر، pH = ۷، دما ۲۵ درجه سلسیوس و زمان تماس ٦۰ دقیقه)

شکل (۷) نمودار ln(qe/Ce) در مقابل 1/T در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر عناصر برای میوه گیاه کهورک را نشان می‌دهد که در آن تغییرات آنتالپی (ΔH) و آنتروپی (ΔS) به‌ترتیب شیب خط و عرض از مبدا منحنی هستند. داده‌های ترمودینامیکی جذب عناصر توسط میوه گیاه کهورک نیز در جدول (۲) ارایه شده است. مقادیر مثبت ΔH برای کادمیم و سرب به‌ترتیب ۰/۲۱ و ۰/۳۰ کیلوژول بر مول نشان‌دهنده گرماگیر بودن فرآیند جذب عناصر توسط جاذب می‌باشد. مقادیر ΔH و ΔS مثبت نیز توسط Anwar و همکاران (۲۰۱۰) و El Yakoubi و همکاران (۲۰۲۳) برای جذب کادمیم و سرب توسط سنبله آبی به‌دست آمد. همچنین تغییرات آنتالپی بالا، نشان‌دهنده حساس بودن فرآیند جذب به دما بود و تغییرات آنتالپی کم بدین معنی بود که فرآیند جذب نسبت به دما حساس نمی‌باشد. همچنین مقادیر منفی انرژی آزاد گیبس واکنش نشان داد که واکنش جذب عناصر کادمیم و سرب توسط میوه گیاه کهورک به صورت خودبه‌خودی صورت گرفته است (Hamidpour *et al.*, 2018).



شکل ۷. نمودار Ln K در مقابل دما عناصر برای میوه گیاه کهورک

جدول ۲. پارامترهای ترمودینامیکی جذب عناصر توسط میوه گیاه کهورک

عنصر	ΔH (kJ mol^{-1})	ΔS (kJ mol^{-1}K^{-1})	ΔG (kJ mol^{-1})				
			۱۰	۲۰	۳۰	٤۰	۵۰
کادمیوم	۰/۲۱	۰/۰۰۲	-۱۵	-۱٦	-۱۷	-۱۸	-۱۹
سرب	۰/۳۰	۰/۰۰۲	-۱٦	-۱۸	-۱۹	-۲۰	-۲۱

بحث و نتیجه‌گیری

نتایج این مطالعه نشان داد درصد حذف سرب و کادمیوم در مقدار ۱۵ میلی‌گرم در لیتر جاذب به‌ترتیب به ۹۰/۲ درصد و ۹۰/٤ درصد می‌رسد و با افزایش غلظت جاذب این مقدار کاهش می‌یابد. بنابراین نتیجه گرفته می‌شود با افزایش دوز جاذب سطح جاذب متراکم و فشرده شده و باعث کاهش ظرفیت جذب سرب و کادمیوم بر روی جاذب می‌شود. در غلظت ثابت اولیه یک تعادل بین واجذبی جذب سطحی به‌دست می‌آید و درصد جذب سطحی ثابت باقی می‌ماند. نتایج به‌دست آمده با پژوهش‌های پیشین مطابقت دارد (Özer *et al.*, 2008).

علت افزایش ظرفیت جذب در غلظت‌های پایین جذب شونده به‌دلیل افزایش برتری نیروی انتقال جرم بر نیروی مقاومت‌کننده در برابر جذب است که باعث رانش آلاینده‌های سرب و کادمیوم از فاز محلول به سطح مشترک جاذب شده و منجر به افزایش ظرفیت جذب می‌شود. کاهش ظرفیت جذب نیز در اثر اشباع نشدن جایگاه‌های فعال جاذب و به‌وجود آمدن نیروی دافعه الکتریکی بین ذرات جاذب است که باعث می‌شود کل جایگاه‌های فعال جاذب در دسترس جذب‌شونده‌ها قرار نگیرد و با افزایش مقدار جاذب در فرآیند، جذب ناپیوسته بیشتر دیده شود (Saini *et al.*, 2020؛ ملکوتیان و هراتی‌نژادتربتی، ۱۳۹۲).

با افزایش زمان تماس به‌دلیل افزایش برخورد مولکول‌های سرب و کادمیوم با سطح جاذب، جذب سطحی بیشتر خواهد شد، بنابراین ظرفیت جذب و بازده حذف سرب و کادمیوم توسط جاذب با زمان تماس رابطه مستقیم دارد. زمان تعادل جذب سرب و کادمیوم توسط جاذب میوه گیاه گهورک ٦۰ دقیقه می‌باشد و در زمان تماس بیشتر از ٦۰ دقیقه باعث جدا شدن ماده جذب‌شونده از جاذب مورد نظر می‌شود. مطالعات Baccar و همکاران (۲۰۰۹) و Duan و همکاران (۲۰۲۰) نیز نشان داد در طی فرآیند جذب، سطح جاذب توسط مولکول‌های جذب شده مسدود و پس از مدت زمانی اشباع می‌شود. وقتی این اتفاق می‌افتد جاذب نمی‌تواند مولکول‌های سرب و کادمیوم بیشتری را جذب نماید. معمولا مقدار ماده جذب‌شده در واحد جرم جاذب را به‌صورت تابعی از غلظت تعادلی جز جذب‌شونده در فاز محلول و در دمایی ثابت بیان می‌کنند و به همین خاطر به آن ایزوترم جذب سطحی می‌گویند. مدل‌های جذب سطحی می‌تواند برای تعیین همبستگی داده‌های تجربی

مشاهده‌شده و تعیین پارامترهای مدل، به‌کار روند (Martín-Lara *et al.*, 2016؛ رشیدی و همکاران، ۱٤۰۰).

با افزایش pH اولیه محلول درصد جذب فلزات افزایش می‌یابد، به‌طوری‌که در مورد کادمیم pH= ٦ بیشترین میزان جذب و در مورد سرب pH= ۷ بیشترین میزان جذب را داشته است. نکته قابل توجه این است که با افزایش pH نقش پدیده رسوب‌دهی نیز در حذف فلزات تاثیرگذار است. افزایش نسبتا سریع در بازده جذب را می‌توان ناشی از دو عوامل دانست: الف) در pH کم، مقادیر یون H^+ موجود در محلول که برای جذب سطحی با یون مثبت سرب و کادمیم رقابت می‌کنند به اندازه کافی وجود دارند. ب) برای هر یون فلزی قابل هیدرولیز، یک دامنه pH بحرانی جایی که بازده جذب فلز از مقداری خیلی کم به یک مقدار بیشینه می‌رسد، وجود دارد. به این مقدار، آستانه جذب سطحی گفته می‌شود (Duan *et al.*, 2020). در این مطالعه داده‌های جذب بیشتر از معادله لانگمیر پیروی می‌کنند تا از معادله فروندلیچ و با نتایج رضوی و حسینی (۱٤۰۱)، Anwar و همکاران (۲۰۱۰) López-Mesas و همکاران (۲۰۱۱) تطابق دارد.

بررسی کارآیی میوه گیاه کهورک در حذف سرب و کادمیوم با سایر جاذب‌ها نشان داد این جاذب در مقایسه با نیزار مصنوعی هیبریدی با توجه به مطالعات یوسفی و همکاران (۱۳۹۱)، گیاه وتیور با توجه به مطالعات رئیسی و همکاران (۱۳۹۷) و زئولیت طبیعی با توجه به تحقیقات نخعی و همکاران (۱٤۰۲) کارآیی بیشتری دارد، درحالی‌که نعمت‌الهی و همکاران (۱۳۹۷) نشان دادند نانوذرات Fe_3O_4 با جذب ۹۸/۷ درصد کادمیوم و ۹۷/۵ درصد سرب کارآیی بیشتری نسبت به میوه گیاه کهورک دارد.

اخیرا مواد زیستی به‌عنوان ابزاری ساده، موثر و مقرون به‌صرفه برای تصفیه فاضلاب‌ها، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. نتایج این مطالعه ثابت کرد بیوجاذب میوه گیاه کهورک قابلیت لازم برای جذب فلزات سنگین سرب و کادمیوم از منابع آب را دارد. میوه گیاه کهورک دارای ظاهری متخلخل و تعداد زیادی حفرات ریز است و بر این اساس سطح در دسترس بسیار زیادی برای جذب سطحی با عناصر شیمیایی فراهم می‌آورد. با در نظر گرفتن موارد گفته شده، می‌توان گفت گیاه فوق توانایی زیادی در حذف فلزات سنگین و کاربردهای مرتبط با جذب سطحی فراهم می‌سازد. بنابراین میوه گیاه کهورک توانایی تبدیل شدن به یک فناوری کارآمد، پاک و ارزان قیمت در سیستم تصفیه را دارا است، زیرا در مقایسه با دیگر جاذب‌های متداول ظرفیت جذب بیشتری دارد و با هزینه‌ای بسیار کم قابل دسترس بوده، بازیابی می‌شود و همچنین دوست‌دار محیط زیست است.

منابع

رشیدی، ح.، فررخیان، ف.، زلقی، س. و امیرجانی، م. (۱٤۰۰) بررسی و مقایسه بیوجاذب‌های حذف فلزات سنگین کادمیوم، کروم و سرب از فاضلاب صنعتی. محیط زیست و مهندسی آب، (۲)۷: ۳۸۵-۳٦٦.

رضوی، ر. و حسینی، س.ح. (۱٤۰۱) حذف آلاینده‌های سرب و کادمیم توسط جاذب گیاهی Suaeda aegyptiaca از محیط زیست. شیمی و مهندسی شیمی ایران، (٤۱)۳: ۱٤۹-۱٥٤.

رئیسی، م.، همتی، آ.، افروس، ع. و علوی، س.ا. (۱۳۹۷) عملکرد تالاب مصنوعی در حذف کادمیم و سرب از فاضلاب نفتی با گیاه وتیور. نشریه مهندسی شیمی ایران، (۱۰۱)۱۷: ۳٤-٤۰.

شامحمدی‌حیدری، ز. (۱۳۸۹) حذف سرب از محلول آبی با استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت. مجله آب و فاضلاب، (۷٥)۳: ٥۰-٤٥.

عظیمی، و. پیری‌صحراگرد، ح. کرمی، پ. و صابری، م. (۱٤۰۱) پیش‌بینی پراکنش بالقوه کهورک *Prosopis farcta* (L.) در مراتع حاشیه رودخانه نیاتک سیستان. نشریه مدیریت بیابان، ۱۰(۱): ٦٦-٥۳.

مجاب، م.، کهنسال، ا.، حسینی، م.، زمانی، غ. و ابراهیمی، ا. (۱۳۹٤) بررسی تاثیر روش‌های مختلف شکستن خواب بذر و اثرات تنش شوری و خشکی بر خصوصیات جوانه‌زنی علف هرز کهورک (*Prosopis stephaniana Willd*). تنش‌های محیطی در علوم زراعی، (۱)۸: ۱۰۸-۱۰۱.

ملکوتیان، م. و هراتی‌نژادتربتی، ا. (۱۳۹۲) بررسی راندمان جذب فلزات سنگین (مس، کادمیم و سرب) بر روی برگ گیاه زعفران در محلول‌های آبی و تعیین ایزوترم‌های جذب. مجله دانشگاه علوم پزشکی تربت حیدریه، (۳)۱: ۲۳-۱٥.

میقانی ف. و غفاری، ر. (۱۳۹٤) بررسی اثر عوامل محیطی بر پتانسیل تولیدمثل رویشی علف هرز کهورک (*Prosopis farcta*)، ششمین همایش علوم علف‌های هرز ایران، بیرجند، صفحه ٦.

نخعی، م.، مختاری، ح.ر.، وطن‌پور و. و رضایی خ. (۱٤۰۲) کارآیی زئولیت طبیعی در حذف فلزات سنگین سرب، کادمیوم و کبالت با استفاده از ستون جذب بستر ثابت در آبخوان ورامین. نشریه هیدروژئولوژی، (۸)۱: ۱۱۳–۹۳.

نعمت‌الهی، ف.، مظفری، ش.، زمانی‌هرگلانی، ف. و زینلی، م. (۱۳۹۷) حذف سرب و کادمیوم از آب توسط نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 پوشش‌دارشده به روش سبز. نشریه علوم غذایی و تغذیه، (۱۵)۳: ۱۰٦–۹۹.

یوسفی، ذ.، مشایخ، ص.ع. و محمدپورت. ر.ع. (۱۳۹۱) بررسی کارآیی نیزار مصنوعی هیبریدی در حذف سرب و کادمیوم از پساب مجتمع پردیس دانشگاه علوم پزشکی مازندران. مجله دانشگاه علوم پزشکی مازندران، (۹۷)۲۲: ۲٦۹–۲۵۸.

Albadarin, A.B., Mangwandi, C., Walker, G.M., Allen, S.J., Ahmad, M.N.M. and Khraisheh, M. (2013) Influence of solution chemistry on Cr (VI) reduction and complexation onto date-pits/tea-waste biomaterials. Journal of Environmental Management, 114: 190-201.

Alengebawy, A., Sara, T.A., Sundas, R.Q.I. and Man-Qun, W. (2021) Heavy metals and pesticides toxicity in agricultural soil and plants: Ecological risks and human health implications. Toxics Journal, 9(3): 42-42. Retrieved from https://doi.org/10.3390/toxics9030042.

Anwar, J., Shafique, U., Zaman, W., Salman, M. and Dar, A. (2010) Anwar S., Removal of Pb (II) and Cd (II) from water by adsorption on peels of banana. Bioresource Technology, 101(6): 1752-1755.

AOAC. (1998) The association of analytical communities focuses on method validation and laboratory quality assurance: Official methods of analysis. Gaithersburg, USA, AOAC International.

ASTM (2016) D4638-16, Standard guide for preparation of biological samples for inorganic chemical analysis. West Conshohocken, PA: ASTM International.

Baccar, R., Bouzid, J., Feki, M. and Montiel, A. (2009) Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. Journal of Hazardous Materials,162(2-3): 1522-9.

Cheremisinoff, N.P. (2002) Handbook of water and wastewater treatment technologies, Butterworth Heinemann, Technology & Engineering, pp. 78-86.

Duan, C., Ma, T., Wang, J. and Zhou, Y. (2020) Removal of heavy metals from aqueous solution using carbon-based adsorbents: A review. Journal of Water Process Engineering, 37: 101339.

El Yakoubi, N., Ennami, M., Zineb El Ansari, N., Bounab, L., Ait Lhaj, F., El Kbiach, M.L. and El Bouzdoudi, B. (2023) Removal of Cd (II) and Pb (II) from aqueous solution using Ziziphus lotus leaves as a potential biosorbent. Desalination and Water Treatment, 300: 65–74.

Fomina, M. and Gadd, G.M. (2014) Biosorption: Current perspectives on concept, definition and application.
Bioresource Technology, 160: 3-14.

Hamidpour, M., Hosseini, N., Mozafari, V. and Heshmati, M. (2018) Removal of Cd (II) and Pb (II) from aqueous solutions by pistachio hull waste. Revista Internacional de Contaminacion Ambiental, 34(2): 307-316.

López-Mesas, M., Navarrete, E.R., Carrillo, F. and Palet, C. (2011) Bioseparation of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solution using cork waste biomass. Modeling and optimization of the parameters of the biosorption step. Chemical Engineering Journal, 174(1): 9-17.

Lu J. (2022) Can the central environmental protection inspection reduce transboundary pollution? Evidence from river water quality data in China. Journal of Cleaner Production, 332(Jan.): 130030. Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.130030/

Martín-Lara, M.A., Blázquez, G., Calero, M., Almendros, A.I. and Ronda, A. (2016) Binary biosorption of copper and lead onto pine cone shell in batch reactors and in fixed bed columns. International Journal of Mineral Processing, 148: 72-82. DOI: 10.1016/j.minpro.2016.01.017/

Moussavi, G. and Barikbin, B. (2010) Biosorption of chromium (VI) from industrial wastewater onto pistachio hull waste biomass. Chemical Engineering Journal, 162(3): 893-900. DOI: 10.1016/j.cej.2010.06.032/

Özer, D., Özer, A. and Dursun, G. (2008) Investigation of zinc (II) adsorption on Cladophora crispata in a two-staged reactor. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 75(5): 410-416.

Saini, S., Jaskaran, K.G., Jagdeep, K., Hridoy Ranjan, S., Navdeep, S., Inderpreet, K. and Jatinder, K.K. (2020) Biosorption as environmentally friendly technique for heavy metal removal from wastewater. In: H. Qadri, R.A. Bhat, M.A. Mehmood, G.H. Dar (Eds.), Fresh Water Pollution Dynamics and Remediation, Singapore: Springer, pp: 167-181. Retrieved from https://doi.org/10.1007/978-981-13-8277-2_10/

Šćiban, M., Klašnja, M. and Škrbić, B. (2008) Adsorption of copper ions from water by modified agricultural by -products. Desalination Journal, 229(1-3), 170-180. DOI: 10.1016/j.desal.2007.08.017/

Ullah, I., Nadeem R., Iqbal M. and Manzoor, Q. (2013) Biosorption of chromium onto native and immobilized

sugarcane bagasse waste biomass. Ecological Engineering, 60: 99-107. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2013.07.028/

Wan Ngah, W.S. and Hanafiah, M.A. (2008) Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. Bioresource Technology, 99(10): 3935-3948.

Zhang, H., Yueru, Z., Ziwei, W. and Ying, L. (2021) Distribution characteristics, bioaccumulation and trophic transfer of heavy metals in the food web of grassland ecosystems. Chemosphere, 278(9): 130407. Retrieved from https//:doi.org/10.1016/j.chemosphere, 2021.130407/

Investigating removal efficiency of heavy metals such as lead and cadmium from aqueous solution using *Prosopis farcta*

Mohsen Dehghani Ghanatghestani[1*] and Mohamad Naeim Chakeri[2]

1) Associate Professor, Department of Environment, Bandar Abbas Branch, Islamic Azad Univercity, Bandar Abbas, Iran. *Corresponding Author Email Address: dehghani933@gmail.com
2) M.Sc. Graduated in Environmental Engineering-Water and Wastewater, Bandar Abbas Branch, Islamic Azad Univercity, Bandar Abbas, Iran.

Date of Submission: 2024/06/05 Date of Acceptance: 2024/10/02

Abstract

The acute toxicity of heavy metals even in small amounts, their tendency to bioaccumulate, transport in the food chain, and their non-biodegradabilit, it has led to the adoption of strict laws for the discharge of industrial effluents containing heavy metals into the environment and water sources. In recent years, the use of low-cost adsorbents, mineral adsorbents, industrial and agricultural wastes, and biological adsorbents has been considered for the removal of heavy metals from wastewater and polluted waters. In this research, the *Prosopis farcta* fruit has been used to remove heavy metal ions of lead and cadmium from aqueous solution. The effect of pH parameters, contact time, amount of adsorbent and initial concentration of heavy metals on the efficiency of removing lead and cadmium from aqueous solution was also investigated. The results showed that the optimal pH for removing cadmium and lead is 6 and 7, respectively and the contact time for both elements was 60 minutes. The maximum removal efficiency by the adsorbent is 94.3% for cadmium and 95.4% for lead. The study of adsorption isotherms showed that the Langmuir model is the best model adapted to the data of equilibrium experiments for the synthesized adsorbent. The results of this research showed that the *Prosopis farcta* fruit has a high ability to remove cadmium and lead from polluted water, and according to its abundance and accessibility, it is recommended to use it as a biosorbent in the treatment of industrial wastewater.

Keywords: Bioadsorbent, Cadmium, Heavy metals, Lead, *Prosopis farcta*, Wastewater treatment.