قابلیت حذف یون‌های فلزی از پساب با استفاده از برگ درختان

(**مطالعه موردی**: **دو گونه اکالیپتوس** *E. melanophlia, E. camaldulensis*)

محبوبه قلی پور توسه[1]، **احمد توانا**[2]، **محمد باقر پاشا زانوسی**[3]

تاریخ دریافت: 92/9/15 تاریخ پذیرش: 92/11/20

چکیده

پساب‌های صنعتی و شهری اغلب حاوی یون‌های فلزی بوده که حضور بیش از حد مجاز آن‌ها، برای سلامتی انسان‌ها و آبزیان مضر می‌باشد. در این تحقیق حذف یون‌های فلزی سرب، مس و روی موجود در پساب‌های صنعتی، توسط برگ درختان با هدف معرفی جاذب‌های ارزان، مؤثر و در دسترس، از مواد زاید طبیعی، به‌عنوان یک جایگزین در مقابل جاذب‌های تجاری موجود، مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور 5 گرم برگ از دو گونه درختی اکالیپتوس *E. melanophlia, E. camaldulensis* در منطقه غرب مازندران پس از آماده‌سازی انتخاب شدند. سپس 200 میلی‌لیتر پساب حاوی یون‌های فلزی با غلظت‌های معین تهیه و به‌منظور جلوگیری از تجزیه‌شدن یون‌ها توسط آب مقطر در pH = 5 تنظیم گردیدند. در نهایت حذف یون‌های فلزی از پساب در زمان‌های مختلف 30 ، 60، 90، 120 و 150 دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که بین گونه‌های مختلف و زمان‌های مورد بررسی در حذف یون‌های فلزی، در سطح اطمینان 99 % اختلاف معنی‌دار وجود دارد. به‌نحوی که برگ گونه اکالیپتوس کامالدلنسیس با میزان پاکسازی 35/32 و 86/68 درصد به ترتیب برای یون مس و روی، بیشترین میزان پاکسازی و برگ گونه اکالیپتوس ملانوفلیا با میزان پاکسازی 33/67 بیشترین درصد پاکسازی یون سرب از پساب را نشان داده‌است. همچنین زمان 30 دقیقه به‌عنوان بهترین زمان تماس برای حذف یون روی توسط دو گونه بوده، در حالی‌که برای حذف یون‌های مس و سرب توسط گونه کامالدلنسیس بهترین زمان تماس 120 دقیقه و توسط گونه ملانوفلیا به‌ترتیب 30 و90 دقیقه به‌دست آمد. این نتایج در مقایسه با جاذب آزمایشگاهی (کربن فعال) به‌علت کارآیی تقریبا یکسان از لحاظ اقتصادی و زیست‌محیطی مناسب‌تر می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: یون‌های فلزی، جاذب‌های طبیعی، پساب صنعتی، آلودگی‌های زیست محیطی، برگ درخت

1- دانش آموخته کارشناسی ارشد آلودگی محیط زیست دانشگاه آزاد اسلامی واحد تنکابن

2- دانشگاه آزاد اسلامی واحد تنکابن

3- دانشگاه آزاد اسلامی واحد چالوس

مقدمه

پساب‌های صنعتی و شهری اغلب حاوی یون‌های فلزی بوده که وقتی در دامنه بیشتر از حد مجاز وجود داشته باشند، می‌توانند برای سلامتی انسان‌ها و آبزیان مضر باشند. روش‌های معمول برای حذف پساب، شامل ته‌نشینی[1]، انعقاد[2] /شناورسازی[3]، رسوب‌سازی[4]، شناورسازی، فیلتراسیون[5]، روش‌های غشایی[6]، تکنیک‌های الکتروشیمیایی[7]، تبادل یون[8]، روش‌های بیولوژیک[9] و واکنش‌های شیمیایی[10] می‌باشند هر روش مزیت ها و محدودیت های مخصوص به خود را در کاربرد دارد .فرایند جذب با کربن فعال[11] شده به‌علت موفقیت در حذف مقادیر کم فلزات سنگین با بازدهی مناسب مورد توجه بسیاری از دانشمندان بوده‌است. اما فرآیندهای ذکر شده به‌دلیل هزینه‌های زیاد به‌طور گسترده مورد استفاده قرار نگرفته‌است به‌همین دلیل، استفاده از مواد ارزان قیمت به‌عنوان ماده جاذب برای حذف یون‌های فلزی از پساب‌های صنعتی، کشاورزی و شهری مورد توجه قرار گرفته است. مارشال و چامپان[12]، در سال 1995، محصولات فرعی سویا و لیف کتان، ساقه برنج و تفاله چغندرقند را به‌عنوان جاذب یون فلزی در محلول‌های آبی به‌کار بردند به‌طوری که ظرفیت جذب برای یون روی (Zn^{2+}) بین 0/06-0/52 میلی‌اکی والان بر گرم وزن خشک گیاه بوده و ساقه برنج و تفاله چغندرقند ظرفیت جذب اندک 0/12 میلی‌اکی والان بر گرم داشته است. در یک غلظت تحت اشباع یون فلزی (100 میلی‌گرم بر لیتر) سویا و لیف کتان دارای سطح زیاد جذب 95/6 تا 99/7 درصد از کرومیوم (Cr^{3+}) کبالت (Co^{3+}) مس (Cu^{2+}) نیکل(Ni^{2+}) و روی (Zn^{2+}) بوده‌است. واسگواز[13] و همکاران، در سال 1994، از پوست کاج سوزنی برگ به‌عنوان جاذب یون-های فلزی نظیر روی، مس و سرب استفاده نمودند. آنها با بهینه کردن شرایط محیطی و PH دریافتند که پوست کاج، جاذب بسیار خوبی برای پاک سازی یون‌های سمی از فاضلاب می‌باشد به-طوری که ظرفیت جذب آن 85 تا 95 درصد برای یون سرب، 55 تا 85 درصد برای مس و 51 تا 57 درصد برای روی بوده است .پریا سامی[14] و همکاران، در سال 1994 ، از پوست بادام زمینی برای جذب کادمیوم از پساب استفاده کردند. به-طوری که حجم پاک سازی در pH بین 3/5 تا 9/5 بین 30 تا 60 درصد بوده‌است. در صورتی که کربن فعال تجاری به‌عنوان یک جاذب آزمایشگاهی قابلیت جذب بسیار اندک (تقریبا 30ً برابر کمتر) را نسبت به پوست بادام زمینی دارد.

دی واسکونزلوس و گونزالس[15]، در سال 1992، در تحقیق مشابه کاربرد موثر پوست کاج برای جلوگیری از آلودگی آب به یون‌های فلزی نظیر

[1] Precipitation
[2] Coagulation
[3] Flotation
[4] Sedimentation
[5] Filtration
[6] Membrane process
[7] Electrochemical techniques
[8] Ion exchange
[9] Biological process
[10] Chemical reaction
[11] Activated carbon
[12] Marshall and champagne
[13] Vazquea et al
[14] Periasamy et al.
[15] De Vasconcelos and Gonzales

کادمیوم، سرب و کروم را بررسی کردند .اورهان و بایوک گنگور[1]، در سال 1993، از جاذب‌هایی نظیر تفاله چای، قهوه ترک، تفاله قهوه، پوست گردو و بادام زمینی برای پاکسازی پساب‌ها استفاده کردند. تایلور و همکاران[2] در سال 1994 ، از جاذب‌های ضایعات طبیعی برای پاکسازی پساب آلومینیوم [AL^{3}] استفاده نمودند، به‌طوری که ضریب جذب یون آلومینیوم به مقدار 98، 99، 96، 99/5، 96 درصد به‌ترتیب برای تفاله چای، قهوه ترک، تفاله قهوه، پوست گردو و بادام زمینی به‌دست آمده-است. عبدالقانی و همکاران[3] ، در سال 2008 ، از برگ اکالیپتوس برای حذف یون‌های فلزی از پساب‌های صنعتی استفاده کردند که نتایج نشان دهنده بیشترین مقدار پاکسازی به ترتیب برای سرب، مس، کادمیوم و روی بوده است. ابوح و الیور[4]، در سال 2008، از برگ زیتون به‌عنوان جاذب برای حذف یون‌های فلزی استفاده نمودند که نتایج حاصل، نشان‌هنده حذف 76/8 درصد برای یون‌مس (Cu^{2})، 67/5 درصد برای یون نیکل (Ni^{2})، 58/4 درصد برای یون‌روی (Zn^{2+}) و 41/45 درصد برای یون سرب (Pb^{2+}) می‌باشد و در تحقیق دیگر ابوح و الیور، در سال 2008 ، از دانه سور سوپ[5] به‌عنوان جاذب برای حذف یون-های فلزی نظیر سرب، مس، نیکل و روی استفاده نمود. نتایج حاصل نشان‌داد که زمان 120 دقیقه به‌عنوان بهترین زمان تماس برای حذف یون‌های فلزی بوده و حذف 40/6 درصد برای یون سرب، حذف 4/ 56 درصد برای یون روی،68/5 درصد برای نیکل و 77/6 درصد برای یون مس بود.

هدف از این پژوهش، بررسی و اندازه‌گیری حذف یون‌های فلزی از پساب با استفاده از برگ دو گونه اکالیپتوس *E. melanophlia, E. camaldulensis* به‌منظور شناسایی و معرفی جاذب‌های طبیعی می‌باشد.

مواد و روش‌ها

الف- نمونه برداری

جهت انجام این تحقیق برگ درختان اکالیپتوس ملانوفلیا و اکالیپتوس کامالدلنسیس در منطقه غرب مازندران (شهرستان نوشهر) از شاخه‌ها جدا و داخل یک کیسه پلاستیکی تمیز جمع‌آوری و سپس با آب مقطر[6] به‌طور کامل شسته و داخل یک سینی قرار داده تا در شرایط سایه خشک شد .در ادامه برگ‌های خشک شده از الک گذرانده شد تا اندازه برگ‌ها بین 40 تا 50 مش به‌دست آمد.

ب - هضم[7] نمونه ها

به‌منظور بهینه‌کردن شرایط آزمایش و تعیین مقادیر یون‌های فلزی مورد آزمایش در برگ درختان قبل از تهیه پساب لازم است که هضم نمونه‌ها انجام شود. به‌همین منظور 5 گرم از هر نمونه درون آون در دمای 70 درجه سانتی‌گراد خشک شده و یک گرم از ماده خشک به مدت 6 ساعت در دمای 25±450 درجه سانتی گراد درون کوره به خاکستر تبدیل شد. خاکسترهای مربوط به هر نمونه درون ظرف پلی‌اتیلن به حجم

[1] Orhan and Buyukgungor
[2] Taylor et al
[3] Abdel-Ghani et al.
[4] Obob and Aluyor
[5] sour- sop
[6] Deionize
[7] digestion

100 میلی‌لیتر ریخته و 3 میلی‌لیتر اسید نیتریک به آن‌ها اضافه و سپس روی حمام آبی در دمای 100 درجه سانتی‌گراد حرارت داده تا کاملاً هضم گردید.

پس از هضم، نمونه از روی حمام برداشته و کاملاً سرد گردید. سپس حجم محلول را با آب مقطر به 20 میلی‌لیتر رسانده و از کاغذ صافی واتمن[1] شماره 42 عبور داده و محلول زیر صافی، جهت آنالیز به دستگاه جذب اتمی تزریق گردید غازان شاهی[2]، 1997). نتایج به‌دست آمده در جدول 1 آمده است.

جدول 1- غلظت اولیه یون‌های فلزی سرب، مس و روی در برگ گیاه

یون فلزی	مس(ppm)	سرب(ppm)	روی(ppm)
اکالیپتوس ملانوفلیا	0.735	0.47	0.6969
اکالیپتوس کامالدلنسیس	0.672	0.46	0.9761

ج - تهیه پساب مصنوعی

نمونه‌های پساب مصنوعی حاوی محلول سرب به غلظت ppm 49 محلول مس به غلظت 48/5ppm و محلول روی به غلظت ppm 50 از نمک‌های مربوطه ساخت شرکت مرک[3] تهیه گردید. به‌طوری‌که برای تهیه محلول سرب 0/016 گرم نمک نیترات سرب $Pb(NO3)2$، محلول مس 0/029 گرم نمک نیترات مس $Cu(NO3)2$ و محلول روی 0/044 گرم نمک سولفات روی آبدار $ZnSO4.7H2O$ توسط ترازو مدل سارتوریوس[4] با دقت0/001 توزین و به صورت جداگانه در بالن حجم‌سنجی با آب مقطر به حجم 200 میلی‌لیتر رسانده شد. پس از مخلوط کردن محتویات بالن‌ها، 200 میلی‌لیتر پساب برای هر آزمایش مورد استفاده قرار گرفت. همچنین به‌منظور جلوگیری از تجزیه‌شدن یون‌ها توسط آب pHپساب‌ها توسط اسید نیتریک در pH=5 تنظیم شد.

د - روش آزمایش

در این مرحله 5 گرم از برگ هر یک از نمونه‌های مورد مطالعه به‌طور جداگانه توزین و در دمای اتاق به داخل 200 میلی‌لیتر پساب تهیه شده اضافه گردید. پس از انجام واکنش‌های مربوط و به‌منظور بهینه‌کردن زمان تماس، در فواصل زمانی 30، 60، 90، 120 و 150 دقیقه، برداشت محلول از پساب انجام گرفته و محلول‌های حاصل جهت تعیین جذب یون‌های فلزی سرب، مس و روی از طیف‌سنج جذب اتمی شعله1 ساخت واریان 2 استفاده گردید. همچنین به‌منظور مقایسه جاذب‌های طبیعی با جاذب کربن فعال تجاری، تحت شرایط مشابه 5 گرم کربن فعال را وارد پساب نموده و در زمان‌های معین برداشت انجام و محلول‌ها جهت تعیین جذب یون‌های فلزی و درصد پاکسازی به دستگاه جذب اتمی تزریق گردیدند. نتایج به‌دست آمده در جدول 2 آمده است.

[1] Wattman
[2] Ghazanshahi
[3] Merck
[4] Sartorius

جدول 2- درصد پاکسازی یون‌های فلزی از پساب توسط جاذب‌ها

یون فلزی	(ppm)مس		(ppm)سرب		(ppm)روی	
غلظت اولیه	48/5		49		50	
pH اولیه	5/45		5/41		5/56	
نمونه	درصد حذف از پساب	غلظت نهایی	درصد حذف از پساب	غلظت نهایی	درصد حذف از پساب	غلظت نهایی
اکالیپتوس ملانوفلیا	30/07	33/43	33/67	32/01	67/72	15/64
اکالیپتوس کامالدلنسیس	35/32	30/88	21/22	38/11	68/86	15/07
کربن فعال	89/39	14/60	85/53	7/2	66/40	16/80

۵- روش آماری

تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم افزار آماری SPSS در قالب طرح آماری کاملاً تصادفی متعادل تحت آزمون فاکتوریل انجام گرفت، و از آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح اطمینان % 99 جهت مقایسه میانگین ها استفاده شد.

بحث و نتیجه‌گیری

نتایج نشان داد که بین گونه‌های مختلف و زمان‌های مورد بررسی در حذف یون‌های فلزی در سطح اطمینان 99% اختلاف معنی‌دار وجود دارد. (جدول3).

جدول3- تجزیه واریانس مقادیر حذف یون‌های فلزی پساب بین گونه‌های مورد بررسی در زمان‌های متفاوت

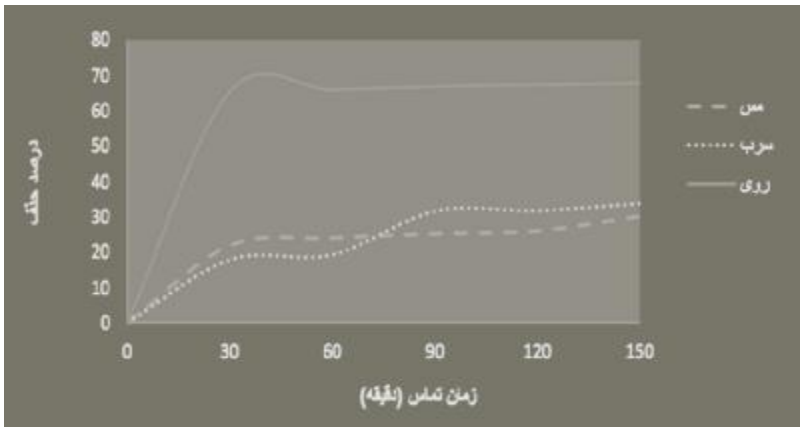
یون‌های فلزی	منبع تغییرات	درجه آزادی	مجموع مربعات	میانگین مربعات	Sig
مس	گونه	3	618/794	206/265	0/0000
	زمان	4	99/226	24/807	0/0690
	گونه×زمان	12	36/682	3/057	0/0000
	خطا	40	419/349	10/484	-
	کل	59	1174/051	-	-
سرب	گونه	3	785/653	261/884	0/0000
	زمان	4	121/053	30/263	0/0201
	گونه×زمان	12	55/558	4/63	0/0000
	خطا	40	367/784	9/195	-
	کل	59	1330/048	-	-
روی	گونه	3	24/428	8/143	0/0000
	زمان	4	9/66	2/415	0/0000
	گونه×زمان	12	3/027	0/252	0/0041
	خطا	40	3/327	0/083	-
	کل	59	40/441	-	-

جدول 2 نشان داد که نمونه حاصل از برگ گونه اکالیپتوس ملانوفلیا بیشترین درصد پاکسازی را به ترتیب برای روی، سرب و مس به ترتیب 67/72، 33/67 و 30/07 درصد می‌باشد. همچنین برای گونه اکالیپتوس کامالدلنسیس بیشترین درصد پاکسازی را به‌ترتیب روی، مس و سرب با مقادیر 68/86، 21/22 و 35/32 درصد می‌باشد.

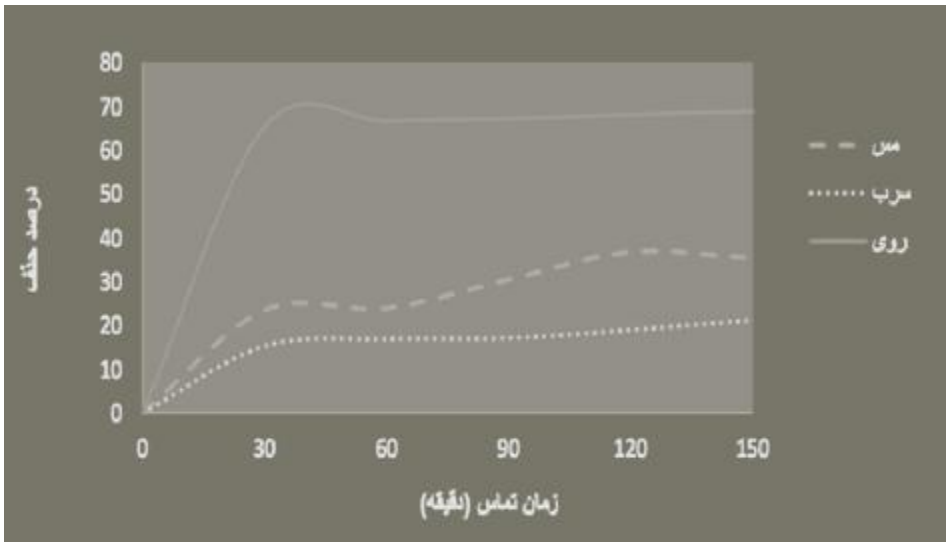
همچنین نتایج جذب یون‌های فلزی روی، مس و سرب توسط کربن فعال تجاری که به‌دلیل دانه‌بندی ریز و سطح مخصوص زیاد یکی از جاذب‌های موثر و مفید آزمایشگاهی می‌باشد، در جدول 2 می‌توان با توجه به آن مقادیر ذکر شده مقایسه‌ای بین مواد جاذب آزمایشگاهی با جاذب-های مواد زاید طبیعی که ارزان و در دسترس می-باشند به عمل آورد، به‌طوری‌که بیشترین درصد پاک‌سازی یون روی توسط نمونه حاصل از برگ گونه اکالیپتوس ملانوفلیا 67/72 درصد بوده که تحت شرایط یکسان این میزان پاکسازی توسط کربن فعال 66/40 درصد می‌باشد. همچنین بیشترین درصد پاکسازی یون‌های مس و سرب توسط نمونه حاصل از برگ گونه اکالیپتوس ملانوفلیا به‌ترتیب 30/07 و 33/67 درصد بوده که این میزان پاک‌سازی توسط کربن فعال به ترتیب 89/39 و 85/53 درصد به دست آمد. همچنین بیشترین درصد پاک سازی یون روی توسط نمونه حاصل از برگ گونه اکالیپتوس کامالدلنسیس 68/86 درصد بوده که تحت شرایط یکسان این میزان پاکسازی توسط کربن فعال 66/40 درصد

می‌باشد. همچنین بیشترین درصد پاک‌سازی یون-های مس و سرب توسط نمونه حاصل از برگ گونه اکالیپتوس کامالدلنسیس به‌ترتیب 35/32 و 21/22 درصد بوده که این میزان پاک‌سازی توسط کربن فعال به‌ترتیب 89/39 و 85/53 درصد به-دست آمد. از این‌رو می‌توان بیان‌داشت استفاده جذب روی از فاضلاب توسط دوگونه مورد آزمایش (اکالیپتوس ملانوفلیا و اکالیپتوس کامالدلنسیس) بالاتر از جذب کربن فعال بود. هرچند استفاده از جاذب طبیعی ارزان، موثر و در دسترس بودن دو گونه اکالیپتوس برای پاک‌سازی یون‌های فلزی سرب و مس در برابر قابلیت حذف فاضلاب توسط جاذب آزمایشگاهی (کربن فعال) قابل رقابت نمی‌باشد ولی می‌تواند به‌عنوان یک جایگزین مناسب مورد استفاده قرار گیرد.

جذب یون‌های فلزی فاضلاب توسط برگ دو گونه‌ی اکالیپتوس (ملانوفلیا و کامالدلنسیس) در زمان‌های مختلف در شکل‌های 1و 2 ارایه شده است. بین دو گونه گیاه اکالیپتوس موجود در جذب روی تفاوت زمان معنی‌دار وجود ندارد. به‌طوری-که زمان 30 دقیقه به‌عنوان بهترین زمان تماس برای حذف یون روی توسط گونه‌های موجود تلقی می‌شود. زیرا پس از این محدوده زمانی درصد پاک‌سازی تقریبا ثابت است (شکل-های 1 و2).



شکل 1- درصد پاک‌سازی یون‌های فلزی پساب توسط اکالیپتوس ملانوفلیا در زمان‌های مختلف



شکل 2- درصد پاک‌سازی یون‌های فلزی پساب توسط اکالیپتوس کامالدلنسیس در زمان‌های مختلف

بین دوگونه‌ی گیاهی موجود در جذب مس تفاوت زمان معنی‌دار وجود دارد. به‌طوری‌که زمان 30 دقیقه به‌عنوان بهترین زمان تماس برای حذف یون مس توسط گونه‌های اکالیپتوس ملانوفلیا، تلقی می‌شود. زیرا پس از این محدوده زمانی درصد پاک‌سازی تقریبا ثابت است و زمان 120 دقیقه به‌عنوان بهترین زمان تماس برای حذف یون مس توسط گونه‌های اکالیپتوس کامالدلنسیس تلقی می‌شود. بین دوگونه‌ی گیاهی موجود در جذب سرب تفاوت زمان معنی‌دار وجود دارد. به طوری که بهترین زمان تماس برای حذف یون سرب توسط گونه اکالیپتوس ملانوفلیا،90 دقیقه و برای گونه اکالیپتوس کامالدلنسیس، زمان 120 دقیقه بهترین زمان تماس می‌باشد، چون بعد از آن، تقریباً درصد پاک‌سازی ثابت است.

به‌طورکلی، برگ درختان می‌توانند به‌عنوان یک جاذب طبیعی ارزان، موثر و در دسترس برای پاک‌سازی یون‌های فلزی در پساب‌های صنعتی، کشاورزی و شهری مورد استفاده قرار گیرند. درصد جذب یون‌های فلزی به‌نوع جاذب‌های طبیعی بستگی دارد، به‌طوری‌که این جاذب‌ها می‌توانند با توجه به یون‌های مختلف موجود در پساب عملکرد و بازدهی متفاوتی داشته باشند. جاذب‌های طبیعی مورد بررسی در این پژوهش، بیشترین کارایی را حتی بیشتر از جاذب کربن فعال در جهت پاک‌سازی یون فلزی روی دارد. از طرفی هر چند قابلیت پاک‌سازی یون‌های فلزی سرب و مس توسط برگ دو گونه‌ی اکالیپتوس در مقایسه با جاذب آزمایشگاهی (کربن فعال) دارای کارایی کمتری می‌باشد ولی می‌تواند به‌عنوان یک جاذب طبیعی، ارزان، موثر و در دسترس به‌منظور پاک‌سازی یون-های فلزی در پساب‌های صنعتی، کشاورزی و شهری پیشنهاد می‌گردد.

منابع

1- Abdel-Ghani, N. T., Hefny, M. M., EL-Chaghaby, G. A. 2008. Removal of metal ions from synthetic wastewater by adsorption onto eucalyptus camaldulenis tree leaves. Journal of the Chilean Chemical Society. 53:3.1585-1587

2- De Vasconcelos, L. A., Teles, B., Gonzales, C. G. 1992. Pine Bark for Heavy Metals Removal in Waste Water Treatment. European Water Pollution Cont. 2:5. 13-21.

3- Marshall, W. E. and Champagne, T.E. 1995. Agricultural Byproducts as Adsorbents for Metal Ions in Laboratory Prepared Solutions and in Manufacturing Wastewater, Journal of Environmental Science sand Health, Part A: Environmental Science and Engineering. 30: 2.241–261.

4- ghazanshahi, j. 1997. Plant and soil analysis, Homa Publication, 311p (in Persian).

5- Oboh, O. I., Aluyor, E.O., 2008. The removal of heavy metal ions from aqueous solutions using sour sop seeds as biosorbent. African Journal of Biotechnology. 7:24. 4508- 4511.

6- Oboh, O. I., Aluyor, E.O.2008.Biosorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions Using a Biomaterial. Leonardo Journal of Sciences. Issue 14.p: 58-65.

7- Orhan, Y., and Buyukgungor, H. 1993. Removal of Heavy Metals by Using Agricultural Wastes", Water. Science and Technology. 28:2. 247-255.

8- Periasamy, K., Namasivayam, Ch. 1994 .Process Development for Removal and Recovery of Cadmium From Wastewater by a Low-cost Adsorbent: Adsorption Rates and Equilibrium Studies. Industrial and Engineering Chemistry Research. 33:2. 317-320.

9- Taylor, DT., Edyvean, RGJ., and Johnson, DJ. 1994. Investigations Into the Use of Linseed Flax Straw for the Removal of Metals From Waste Water. Institution of Chemical Engineers Symposium Series. Published by Institute of Chemical Engineers, Rugby, England. pp:116-118.

10- Vazquez, G., Antorrena, G., Gonzalez, J., and Doval, M. D. 1994. Adsorption of Heavy Metal Ions by Chemically Modified Pinus Pinaster Bark. Bioresource Technology: Biomass, Bioenergy, Biowastes, Conversion Technologies, Biotransformation. 48:3. 251-255.