حذف سرب از محلولهای آبی توسط بقایای گندم، ذرت و آفتابگردان

جواد عبدالهی قره‌کند [۱]، ابراهیم سپهر [۲]
۱-دانشجوی دکتری خاکشناسی گروه علوم خاک دانشگاه ارومیه ۲- دانشیار گروه علوم خاک دانشگاه ارومیه

چکیده
این تحقیق به منظور بررسی کاربرد برخی از جاذب‌های آلی (ساقه آفتابگردان، کاه گندم و ساقه ذرت) در حذف سرب از محلولهای آبی با غلظت اولیه سرب (۰ تا ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر) و مطالعه همدماهای جذب سرب اجرا شد. نتایج نشان داد که ترتیب مناسب‌ترین برازش همدماهای جذب سرب برای ساقه آفتابگردان و ذرت به صورت معادله فروندلیچ > لانگمویر > تمکین و برای کاه گندم به صورت معادله لانگمویر > تمکین > فروندلیچ بود. بیشترین پارامترهای ظرفیت جذب (K_F , A , q_{max}) و شدت جذب (K_T,K_L ,1/n) مربوط به ساقه آفتابگردان بود. کارایی حذف (RE) سرب برای ساقه آفتابگردان ۹۹-۹۴ درصد، برای کاه گندم ۹۷- ۸۵ درصد و برای ساقه ذرت ۹۵- ۵۵ درصد بدست آمد. فاکتور جداسازی لانگمویر (R_L) برای جاذبهای مورد بررسی بین ۰۱۶/۰-۷۵/۰ بدست آمد که نشان دهنده جذب مطلوب سرب بر روی جاذب‌های مذکور می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: سرب، جاذب‌های آلی، همدماهای جذب، تمکین

مقدمه
آلودگی محیط زیست بوسیله انواع ترکیبات شیمیایی، آلی و معدنی بدلیل افزایش فعالیت‌های صنعتی و کشاورزی و همچنین توسعه روزافزون شهرنشینی مشکلات زیادی را از لحاظ آلودگیهای منابع آبی و خاک ایجاد کرده است. عناصر سنگین دارای قابلیت تحرک زیاد بوده و قابلیت تجمع در بافت‌های موجودات زنده را دارد (Quintelas et al, ۲۰۰۹). سرب در صنایع مختلفی از جمله تولید باطری، فعالیت‌های معدنی، تولید رنگ، رادیاتورسازی و بلورسازی به کار می‌رود و به همین دلیل مقدار زیادی از آن از طریق پساب این واحدها به محیط زیست افزوده می‌شود (Babarinde et al, ۲۰۰۶). روشهای مختلفی مانند ته‌نشینی با آهک، اسمز معکوس، تبادل یونی، ترسیب، انعقاد و جذب توسط کربن فعال برای کاهش میزان سرب از محلول‌های آبی وجود دارد (Bhatnagar and Sillanp , ۲۰۱۰). اما استفاده از این روشها در سطح وسیع هزینه‌های زیادی را دارد. به همین دلیل استفاده از ترکیبات ارزان قیمت به ویژه بقایای محصولات کشاورزی در سالهای اخیر مورد توجه محققان قرار گرفته است (Kumar, ۲۰۰۶; Maleki and Zarasvand, ۲۰۰۸). استفاده از بقایای گیاهی به عنوان جاذب‌های یونهای فلزی در منابع آب و خاک در ایران کمتر مورد مطالعه و استفاده گرفته است. با توجه به فراهمی بالای انواع بقایای گیاهی و هزینه کم این بقایا، استفاده گسترده از آنها در حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی ممکن می‌گردد. هدف از این مطالعه بررسی کارایی حذف سرب از محلولهای آبی توسط بقایای گندم، ذرت و آفتابگردان و رابطه بین میزان جذب سرب توسط این بقایا و پارامترهای بیوشیمیایی و شیمیایی این بقایای گیاهی است.

مواد و روش‌ها
بقایای گیاهی شامل کاه گندم، ساقه ذرت، ساقه آفتابگردان از استان‌های آذربایجان شرقی و غربی انتخاب شدند. تمامی نمونه‌های گیاهی پس از شستشو و خشک شدن در دمای ۶۵ درجه سانتیگراد به مدت ۴۸ ساعت، آسیاب شد و در ظروف پلی‌اتیلنی نگهداری شدند. پارامترهای بیوشیمیایی و شیمیایی این بقایای گیاهی در دو تکرار به شرح زیر اندازه‌گیری شد. مقدار خاکستر (As h) نمونه‌های گیاهی به روش سوزاندن در کوره، کربن آلی به روش اکسیداسیون مرطوب در مجاورت بی‌کرومات پتاسیم و اسید سولفوریک غلیظ (Nelson and Summers, ۱۹۸۲) و نیتروژن کل پس از هضم به روش کجلدال (Bremner and Mulvaney, ۱۹۸۲) اندازه‌گیری شد. برای تعیین همی‌سلولز، سلولز و لیگنین بقایا از روش مرحله‌ای Van Soest and Wine (۱۹۶۸) استفاده شد. در این روش، در سه گام متوالی با افزودن دترجنت خنثی (ND)، دترجنت اسیدی (AD) و سپس پرمنگنات پتاسیم به ترتیب مقادیر همی‌سلولز، سلولز و لیگنین به روش وزنی اندازه‌گیری شد. آزمایش جذب بصورت سیستم ناپیوسته در غلظتهای مختلف سرب (۰ تا ۱۰۰mg l^{-1}) بر روی g۲/۰ از این سه جاذب آلی با اندازه قطر (۵/۰ تا ۱ میلی‌متر) انجام گرفت. در انتهای آزمایش غلظت سرب باقیمانده در محلول با استفاده از دستگاه جذب اتمی (Shimadzu ۶۳۰۰ -AA) اندازه‌گیری شد. مقدار سرب جذب شده بر روی جاذب (میلی‌گرم بر گرم) توسط معادله (۱) محاسبه شد.

معادله (۱) $$q_e = (C_i-C_e)*V/m$$

در این معادله C_i و C_e به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی سرب ($mg\ l^{-1}$) و m وزن جاذب مورد استفاده (g)، V حجم محلول (l) و q_e نشان دهنده میزان جذب سرب در واحد وزن جذب کننده ($mg\ g^{-1}$) است. برای داده‌های به دست آمده، معادلات جذب لانگمویر (۲)، فروندلیچ (۳) و تمکین (۴) با استفاده از نرم‌افزار CurvrExpert ۲.۲ برازش گردید.

معادله (۲) $= q_e (1+K_LC_e)/(K_LC_eq_{max})$

معادله (۳) $q_e = K_FC_e^{1/n}$

معادله (۴) $q_e = A + K_T Ln\ C_e$

کارایی روش مذکور (RE) و فاکتور جداسازی لانگ موير (R_L) با استفاده از روابط زیر محاسبه گردید:

$RE = (C_i - C_e)/C_i * 100$

$R_L = 1/(1+K_LC_i)$

نتایج و بحث

ترکیب شیمیایی و بیوشیمیایی بقایای گیاهی مورد استفاده در جدول ۱ نشان داده شده است. بقایای آفتابگردان دارای بیشترین مقدار سلولز، لیگنین، خاکستر و نیتروژن کل بود. بالاترین میزان محتوای سلولی (Cell Content) و ترکیبات قابل حل در آب (WSC) مربوط به بقایای ذرت بود. گندم بیشترین میزان همی‌سلولز و نسبت C/N و C/P را داشت.

جدول ۱ - ترکیب شیمیایی و بیوشیمیایی بقایای گیاهی مورد استفاده

بقایای گیاهی	همی‌سلولز	سلولز	لیگنین	Cell Content	خاکستر (Ash)
			(%)		
ذرت	۲/۲۵	۵/۳۱	۲/۱۰	۴۴	۵/۴
آفتابگردان	۹/۲۰	۳۹	۱/۱۴	۲۶	۱/۱۴
گندم	۱/۳۰	۳۳	۱۲	۲۴	۲/۱۰

ادامه جدول ۱ - ترکیب شیمیایی و بیوشیمیایی بقایای گیاهی مورد استفاده

بقایای گیاهی	Total C (%)	Total N (%)	Total P (%)	C/N	C/P
ذرت	۵/۴۴	۷۵/۰	۰۶۸/۰	۶/۵۹	۴/۶۵۴
آفتابگردان	۱/۴۰	۰۵/۱	۱۲۲/۰	۲/۳۸	۷/۳۲۸
گندم	۹/۴۲	۷/۰	۰۴۷/۰	۳/۶۱	۸/۹۱۲

ترتیب مناسب‌ترین معادلات غیرخطی برازش شده برای داده های ایزوترمهای جذب در آفتابگردان و ذرت به صورت فروندلیچ > لانگمویر > تمکین و برای کاه گندم به صورت لانگمویر > تمکین > فروندلیچ بود (جدول ۲). در ساقه آفتابگردان پارامترهای ظرفیت جذب (q_{max} ,A ,K_F) و شدت جذب (K_T ,K_L ,1/n) در مقایسه با کاه و کلش گندم و ساقه ذرت بیشتر بود. حداکثر جذب تک لایه‌ای لانگمویر (q_{max}) برای ساقه آفتابگردان نسبت به کاه گندم و ساقه ذرت به ترتیب ۳۳ و ۱۰۰ درصد بیشتر بود که نشان می‌دهد ساقه آفتابگردان به عنوان یک جاذب زیستی، ظرفیت بالایی در جذب سرب دارد. ضریب K_F برای ساقه آفتابگردان به ترتیب ۴۰ و ۳۹۲ درصد بیشتر از کاه گندم و ساقه ذرت و ضریب A معادله تمکین برای ساقه آفتابگردان به ترتیب ۴۵ و ۳۳۳ درصد نسبت به کاه و کلش گندم و ساقه ذرت بیشتر بود. کارایی حذف سرب توسط ساقه آفتابگردان ۹۹-۹۴ درصد و برای کاه و کلش گندم ۹۷- ۸۵ درصد و برای ساقه ذرت ۹۵- ۵۵ درصد بود که با افزایش غلظت سرب از صفر به ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، کارایی حذف سرب بوسیله هر سه جاذب کاهش یافت. ظرفیت و کارایی بالای حذف سرب توسط ساقه آفتابگردان (جاذب لیگنوسلولزی) نسبت به دو جاذب لیگنوسلولزی دیگر شاید مربوط به سلولز و خاکستر بالای این جاذب می‌باشد (جدول ۱)، زیراکه که سلولز، لیگنین و همی‌سلولز به درجات متفاوتی توانایی جذب آلاینده‌های آبی از جمله فلزات سنگین را دارند و از بین این فرکشن‌ها بیشترین توانایی جذب مربوط به سلولز می‌باشد (Wan Ngah and Hanafiah, ۲۰۰۸; Kadirevelu et al, ۲۰۰۳). با توجه به محاسبات انجام شده بر اساس معادله لانگمویر، فاکتور جداسازی (R_L) بین ۰۱۶/۰-۷۳/۰ بدست آمد که نشان‌دهنده جذب مطلوب سرب بر روی جاذب‌های مورد بررسی می‌باشد و هر سه جاذب آلی کارایی نسبتا بالایی در جذب و حذف سرب از محلول‌های آبی را داشتند. بطور کلی هر سه جاذب آلی مورد استفاده در این پژوهش کارایی بالایی در جذب سرب از محلولهای آبی از خود نشان دادند که از این لحاظ ساقه آفتابگردان در رتبه اول قرار گرفت. در صورت برطرف کردن محدودیت‌های استفاده از این جاذبها و فعال‌سازی شیمیایی یا اصلاح شیمیایی آنها می‌توان کارایی آنها را افزایش داد.

جدول ۲- پارامترهای همدماهای جذب سرب

نوع جاذب	لانگمویر				فروندلیچ				تمکین			
	q_{max} (mg g^{-1})	K_L (L g^{-1})	R^2	SE	1/n	K_f (L g^{-1})	R^2	SE	A	K_T	R^2	SE
افتابگردا				۴۰/	۵۱۴/			۳۵/	۸۱/			۷۶/
ن	۱۲/۱۰	۷۱۷/۰	۹۸/۰	۰	۰	۸۹/۳	۹۹/۰	۰	۴	۶۲/۱	۹۵/۰	۰
				۴۹/	۳۹۵/			۶۷/	۳۱/			۵۶/
گندم	۵۹/۷	۷۰۱/۰	۹۷/۰	۰	۰	۸/۲	۹۵/۰	۰	۳	۴۷/۱	۹۶/۰	۰
				۴۰/	۳۸۱/			۲۴/	۱۱/	۵۹۵/		۵۰/
ذرت	۰۳/۵	۰۷۷/۰	۹۳/۰	۰	۰	۷۹/۰	۹۸/۰	۰	۱	۰	۸۸/۰	۰

منابع

Bremner J.M. and Mulvaney C.S. ۱۹۸۲. Nitrogen-total. in: A.L. Page (Ed.), Methods of Soil Analysis. American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin, Pp. ۵۹۵-۶۲۴.

Babarinde, N. A. A., Babalola, J. O. and Sanni, R. A. ۲۰۰۶. Biosorption of lead ions from aqueous solution by maize leaf. International Journal of Physical Sciences, Vol. ۱ (۱), pp: ۲۳- ۲۶.

Kadirevelu, K., Kavipriva, M. and Kartnika, O. ۲۰۰۳. Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solution. J. Bioresource Technology. ۸۷ (۱): ۱۲۹-۱۳۲.

Kumar, U. ۲۰۰۶. Agricultural products and by-products as low cost adsorbent for heavy metal removal from water and wastewater: A review. Scientific Research and Essay. Vol. ۱(۲): ۳۳- ۳۷.

Quintelas C, Rocha Z, Silva B, Fonseca B, Figueiredo H, Tavares T. Biosorptive performance of an Escherichia coli biofilm supported on zeolite NaY for the removal of Cr(VI), Cd(II), Fe(III) and Ni(II). Chemical Engineering Journal ۲۰۰۹;۱۵۲:۱۱۰-۱۱۵.

Maleki A, Zarasvand MA. Heavy metals in selected edible vegetables and estimation of their daily intake in Sanandaj, Iran. Southeast Asian Journal of Tropical Medicine an d Public Health ۲۰۰۸;۳۹:۳۳۵-۳۴۰.

Bhatnagar, A., Sillanp , M., ۲۰۱۰. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review. Chem. Eng. J. ۱۵۷, ۲۷۷-۲۹۶.

Nelson D.W. and Sommers, L.P. ۱۹۸۲. Total carbon, organic carbon and organic matter. in: A.L. Page (Ed.), Methods of Soil Analysis. American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin, Pp. ۵۳۹-۵۷۹.

Van Soest P.J. and Wine R.H. ۱۹۶۸. Determination of lignin and cellulose in acid detergent fiber with permanganate. Journal of the AOAC. Offic. Anal. Chem. ۵۱: ۷۸۰-۷۸۵.

Wan Ngah W.S. and Hanafiah, M. ۲۰۰۸. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. Bioresource Technology. ۹۹: ۳۹۳۵-۳۹۴۸.

Abstract

To investigate the efficiency of some biosorbents in removing of Pb (II) from aqueous solution, an experiment was conducted with three biosorbents (sunflower stalks, wheat straw and corn stalks) and initial concentration of Pb (II) (۰ - ۱۰۰ mg L^{-1}). Isothermal adsorption tests showed that the Freundlich model better fitted than the Langmuir and Temkin models for sunflower and corn stalks. While for wheat straw the Langmuir model had the highest coefficient of determination (R^2). All sorption parameters (q_{max}, A, K_F, K_T, K_L, 1/n) for sunflower stalks was more than those of wheat straw and corn stalks. Therefore, sunflower stalks in comparison to wheat straw and corn stalks, have a high efficiency in removing of lead from aqueous solution may because of high cellulose and ash in chemical

composition of sunflower stalks. Removal efficiency of Pb (II) for sunflower stalks was about ۹۴-۹۹ % and wheat straw ۸۵-۹۷ % and corn stalks about ۵۵-۹۵ %. Separation factor of Langmuir (R_L) indicated that the sorption reactions of Pb (II) by all three biosorbents are favorable, especially sunflower stalks.