



حذف یون‌های فلزی از پساب با استفاده از برگ درخت پرتقال با تکنیک طیف سنج جذب اتمی (مطالعه موردی: شهرستان نوشهر)

محمدباقر پاشازانوسی

دانشگاه آزاد اسلامی، واحد چالوس، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، چالوس، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۲/۹/۱۸، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۲/۱۰/۲۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۲/۱۱/۷

چکیده

در این تحقیق حذف یون‌های فلزی مس، سرب و روی موجود در پساب‌های صنعتی، توسط برگ درختان پرتقال با هدف معرفی جاذب‌های یون‌های فلزی ارزان، موثر و در دسترس، از مواد زائد طبیعی، به‌عنوان یک جایگزین در مقابل جاذب‌های تجاری موجود، مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور ۵ گرم برگ پرتقال از دو گونه پرتقال محلی *Citrus sinensis* و پرتقال والنسیا *Citrus sinensis. var. valencia* در منطقه شهرستان نوشهر پس از آماده‌سازی انتخاب شدند. سپس ۲۰۰ میلی‌لیتر پساب حاوی یون‌های فلزی با غلظت‌های معین تهیه و به‌منظور جلوگیری از تجزیه شدن یون‌ها توسط آب در $\text{pH}=5$ تنظیم گردیدند. در نهایت حذف یون‌های فلزی از پساب در زمان‌های مختلف ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که بین گونه‌های مختلف و زمان‌های مورد بررسی در حذف یون‌های فلزی، در سطح اطمینان ۹۹٪ اختلاف معنی‌دار وجود دارد. به‌نحوی که برگ گونه پرتقال محلی بیشترین مقدار پاک‌سازی را برای یون‌های روی، مس و سرب از خود نشان داده که مقادیر آن به‌ترتیب ۶۹/۶۰، ۳۶/۹۰ و ۲۰/۴۰ درصد می‌باشد. در صورتیکه مقدار پاک‌سازی برای یون‌های روی، مس و سرب توسط برگ گونه پرتقال والنسیا به ترتیب ۶۱/۴۰، ۱۸/۹۶ و ۱۳/۴۶ بوده است. از طرفی زمان ۳۰ دقیقه به‌عنوان بهترین زمان تماس برای حذف یون‌های فلزی به‌دست آمده است. همچنین نتایج حاکی از آن است که در پاک‌سازی یون‌های فلزی، برگ گونه‌های مورد مطالعه در مقایسه با جاذب آزمایشگاهی (کربن فعال) دارای کارایی کمتری می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: یون‌های فلزی، جاذب‌های طبیعی، پساب صنعتی، آلودگی‌های زیست‌محیطی، برگ درخت.

۱. 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، انعقاد، رسوب‌سازی، شناورسازی، فیلتراسیون، روش‌های غشایی، تکنیک‌های الکتروشیمیایی، تبادل یون، روش‌های بیولوژی و واکنش‌های شیمیایی می‌باشند. هر روش مزیت‌ها و محدودیت‌های

*عهده دار مکاتبات: محمدباقر پاشازانوسی

نشانی: چالوس - دانشگاه آزاد اسلامی - دانشکده علوم - گروه شیمی

تلفن: ۰۱۹۱۲۲۲۰۵۲۵ پست الکترونیک: mpashazanousi@yahoo.com E-mail:

مخصوص به خود را دارد. فرایند جذب با کربن فعال شده به علت موفقیت در حذف مقادیر کم فلزات سنگین با بازدهی مناسب مورد توجه بسیاری از دانشمندان بوده است. اما فرایندهای ذکر شده به دلیل هزینه‌های زیاد به‌طور گسترده مورد استفاده قرار نگرفته است. به همین دلیل، استفاده از مواد ارزان قیمت به عنوان ماده جاذب برای حذف یون‌های فلزی از پساب‌های صنعتی، کشاورزی و شهری مورد توجه قرار گرفته است. در تحقیق انجام شده بر روی محصولات فرعی سویا و لیف کتان، ساقه برنج و تفاله چغندر قند به عنوان جاذب یون فلزی در محلول‌های آبی نتایج نشان داد که ظرفیت جذب برای یون روی بین ۰/۰۶ - ۰/۵۲ میلی‌اکی‌والان بر گرم وزن خشک گیاه بوده و ساقه برنج و تفاله چغندر قند ظرفیت جذب اندک ۰/۱۲ میلی‌اکی‌والان بر گرم داشته است. در یک غلظت تحت اشباع یون فلزی (۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) سویا و لیف کتان دارای سطح زیاد جذب ۹۵/۶ تا ۹۹/۷ درصد از کرومیوم، کبالت، مس، نیکل و روی بوده است [۱]. در پژوهش دیگر از پوست کاج سوزنی‌برگ به عنوان جاذب یون‌های فلزی نظیر روی، مس و سرب استفاده نمودند. آنها با بهینه کردن شرایط محیطی و pH، دریافتند که پوست کاج، جاذب بسیار خوبی برای پاک‌سازی یون‌های سمی از فاضلاب می‌باشد به طوری که ظرفیت جذب آن ۸۵ تا ۹۵ درصد برای یون سرب، ۵۵ تا ۸۵ درصد برای مس و ۵۱ تا ۵۷ درصد برای روی بوده است [۲]. پژوهشگران دیگر از پوست بادام زمینی برای جذب کادمیوم از پساب استفاده کردند. به طوری که حجم پاک‌سازی در pH بین ۳/۵ تا ۹/۵ بین ۳۰ تا ۶۰ درصد بوده است. در صورتی که کربن فعال تجاری به عنوان یک جاذب آزمایشگاهی قابلیت جذب بسیار اندک (تقریباً ۳۰ برابر کمتر) را نسبت به پوست بادام زمینی دارد [۳]. در تحقیق مشابه دیگری کاربرد موثر پوست کاج برای جلوگیری از آلودگی آب به یون‌های فلزی نظیر کادمیوم، سرب و کروم را بررسی کردند [۴]. همچنین محققین از جاذب‌هایی نظیر تفاله چای، قهوه ترک، تفاله قهوه، پوست گردو و بادام زمینی برای پاک‌سازی پساب‌ها استفاده کردند [۵]. در سال ۱۹۹۴، از جاذب‌های ضایعات طبیعی برای پاک‌سازی پساب آلومینیوم استفاده نمودند، به طوری که ضریب جذب یون آلومینیوم به مقدار ۹۸، ۹۹، ۹۶، ۹۹/۵، ۹۶ درصد به ترتیب برای تفاله چای، قهوه ترک، تفاله قهوه، پوست گردو و بادام زمینی به دست آمده است [۶]. در پژوهش انجام شده از برگ اکالیپتوس برای حذف یون‌های فلزی از پساب‌های صنعتی استفاده کردند که نتایج نشان‌دهنده بیشترین مقدار پاک‌سازی به ترتیب برای سرب، مس، کادمیوم و روی بوده است [۷]. همچنین در سال ۲۰۰۸، از برگ زیتون به عنوان جاذب برای حذف یون‌های فلزی استفاده نمودند که نتایج حاصل، نشان‌دهنده حذف ۷۶/۸ درصد برای یون مس، ۶۷/۵ درصد برای یون نیکل، ۵۸/۴ درصد برای یون روی و ۴۱/۴۵ درصد برای یون سرب می‌باشد و همین محققین در تحقیق دیگر از دانه سور سوپ به عنوان جاذب برای حذف یون‌های فلزی نظیر سرب، مس، نیکل و روی استفاده نمود. نتایج حاصل نشان داد که زمان ۱۲۰ دقیقه به عنوان بهترین زمان تماس برای حذف یون‌های فلزی بوده و حذف ۴۰/۶ درصد برای یون سرب، حذف ۵۶/۴ درصد برای یون روی، ۶۸/۵ درصد برای نیکل و ۷۷/۶ درصد برای یون مس بود [۸-۹].

هدف از این پژوهش، بررسی حذف یون‌های فلزی روی، مس و سرب از پساب با استفاده از برگ درخت ۲ گونه پرتقال محلی و والنسیا به منظور شناسایی مناسب‌ترین جاذب بوده است.

۲. مواد و روش‌ها

۲-۱. نمونه برداری

جهت انجام این تحقیق برگ درختان ۲ گونه پرتقال محلی و والنسیا در منطقه غرب مازندران (شهرستان نوشهر) از شاخه‌ها جدا و داخل یک کیسه پلاستیکی تمیز جمع‌آوری و سپس با آب مقطر 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 ۴۰ تا ۵۰ مش به دست آمد.

۲-۲. هضم نمونه‌ها

به منظور بهینه کردن شرایط آزمایش و تعیین مقادیر یون‌های فلزی مورد آزمایش در برگ درختان، عملیات هضم نمونه‌ها قبل از تهیه پساب انجام شد. به همین منظور ۵ گرم از هر نمونه درون آون در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد خشک شده، سپس یک گرم از ماده خشک به مدت ۶ ساعت در دمای 45.0 ± 25 درجه سانتی‌گراد درون کوره به خاکستر تبدیل گردید. خاکسترهای مربوط به هر نمونه درون ظرف پلی‌اتیلن به حجم

۱۰۰ میلی لیتر منتقل، ۳ میلی لیتر اسید نیتریک به آنها اضافه و سپس روی حمام آبی در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد 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 ۲۰ میلی لیتر رسانده، از کاغذ صافی واتمن شماره ۴۲ عبور داده و محلول زیر صافی، جهت آنالیز به دستگاه جذب اتمی شعله تزریق گردید [۱۰]. نتایج به دست آمده در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱. غلظت اولیه یون‌های فلزی روی، مس و سرب در برگ پرتقال.

یون فلزی نمونه	Zn^{2+} (ppm)	Cu^{2+} (ppm)	Pb^{2+} (ppm)
پرتقال محلی	۰/۱۰	۰/۱۱	۰/۱۴
پرتقال والنسیا	۰/۰۹	۰/۱۰	۰/۱۳

۳-۲. تهیه پساب مصنوعی

نمونه‌های پساب مصنوعی حاوی محلول روی به غلظت ۵۰ ppm، محلول مس به غلظت ۴۸/۵ ppm و محلول سرب به غلظت ۴۹ ppm از نمک‌های مربوطه ساخت شرکت مرک تهیه گردید. به طوری که برای تهیه محلول سرب، ۰/۰۱۶ گرم از نمک نترات سرب $Pb(NO_3)_2$ محلول مس، ۰/۰۲۹ گرم نمک نترات مس $Cu(NO_3)_2$ و محلول روی، ۰/۰۴۴ گرم نمک سولفات روی $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ، توسط ترازو مدل سارتوریوس با دقت ۰/۰۰۱ توزین و به صورت جداگانه در بالن حجم سنجی با آب مقطر به حجم ۲۰۰ میلی لیتر رسانده شد. پس از مخلوط کردن محتویات بالن‌ها، ۲۰۰ میلی لیتر پساب برای هر آزمایش مورد استفاده قرار گرفت. همچنین به منظور جلوگیری از تجزیه شدن یون‌ها توسط آب، pH پساب‌ها با چند قطره اسید نیتریک در حدود ۵ تنظیم شد.

۴-۲. روش آزمایش

۵ گرم از برگ هر یک از نمونه‌ها به طور جداگانه توزین و در دمای اتاق به داخل ۲۰۰ میلی لیتر پساب اضافه گردید. پس از انجام واکنش‌های مربوطه و به منظور بهینه کردن زمان تماس، در فواصل زمانی ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ دقیقه، برداشت محلول از پساب انجام و محلول‌های حاصل جهت تعیین جذب یون‌های فلزی روی، مس و سرب به طیف‌سنج جذب اتمی شعله ای ساخت شرکت واریان تزریق شدند. همچنین به منظور مقایسه جاذب‌های طبیعی با جاذب کربن فعال تجاری، تحت شرایط مشابه ۵ گرم کربن فعال (به غلظت ۵۰ ppm) 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 به دست آمده در جدول ۲ آمده است.

جدول ۲. درصد پاک‌سازی یون‌های فلزی از پساب توسط جاذب‌ها.

یون فلزی	Zn^{2+} (ppm)		Cu^{2+} (ppm)		Pb^{2+} (ppm)	
غلظت اولیه	۵۰		۴۸/۵		۴۹	
pH اولیه	۵/۲۰		۵/۴۴		۵/۴۰	
نمونه	غلظت نهایی (ppm)	حذف فاضلاب (%)	غلظت نهایی (ppm)	حذف فاضلاب (%)	غلظت نهایی (ppm)	حذف فاضلاب (%)
پرتقال محلی	۱۵/۲۰	۶۹/۶۰	۳۰/۶۰	۳۶/۹۰	۳۹/۰۰	۲۰/۴۰
پرتقال والنسیا	۱۹/۳۰	۶۱/۴۰	۳۹/۳۰	۱۸/۹۶	۴۲/۴۰	۱۳/۴۶
کربن فعال	۱۴/۴۰	۷۱/۲۰	۱۳/۶۰	۷۲/۸۰	۷/۲	۸۵/۶۰

۲-۵. 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 ۹۹٪ جهت مقایسه میانگین‌ها استفاده شد.

۳. نتایج و بحث

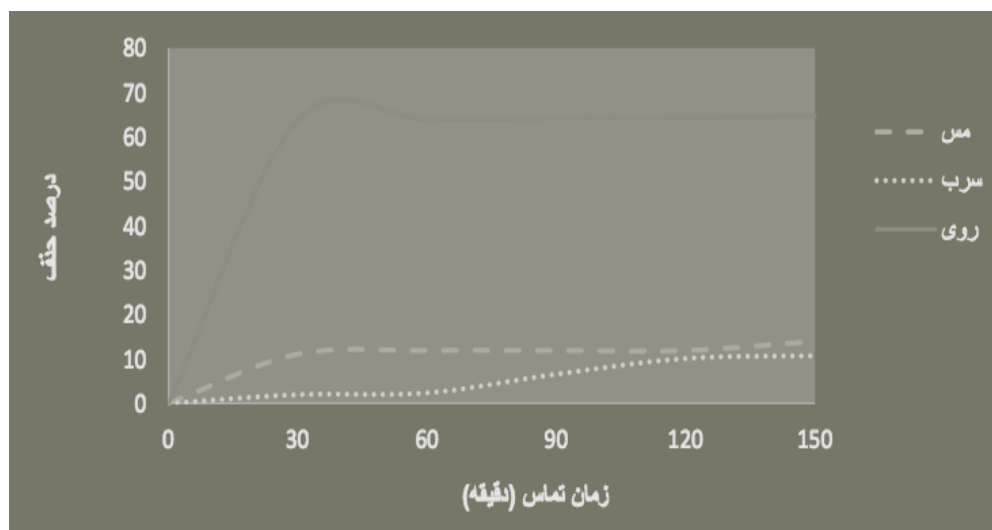
نتایج نشان داد که بین گونه‌های مختلف و زمان‌های مورد بررسی در حذف یون‌های فلزی در سطح اطمینان ۹۹٪ اختلاف معنی‌دار وجود دارد (جدول ۳).

جدول ۳. تجزیه واریانس مقادیر حذف یون‌های فلزی پس از بین گونه‌های مورد بررسی در زمان‌های متفاوت.

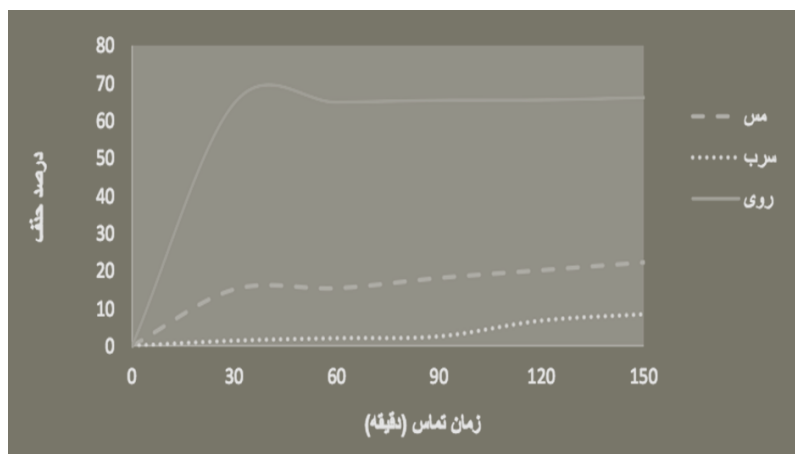
Sig	میانگین مربعات	مجموع مربعات	درجه آزادی	منبع تغییرات	یون‌های فلزی
۰/۰۰۵	۱۵۲/۹۶	۶۱۳۵/۱۸	۱	گونه	سرب
۰/۰۱۲	۱۱۹/۹۷	۴۸۱۲/۰۹	۴	زمان	
۰/۰۰۱	۶۳/۰۳	۲۵۲۸/۳۳	۴	گونه × زمان	
-	-	۴۰/۱۱	۱۱	خطا	
-	-	۱۳۵۱۵/۷۱	۱۷	کل	
۰/۰۰۰	۱۲۹/۸۰	۵۱۶۳/۳۴	۱	گونه	مس
۰/۰۰۲	۱۰۱/۰۲	۴۰۱۸/۷۲	۴	زمان	
۰/۰۰۶	۲۳/۷۹	۹۴۶/۵۶	۴	گونه × زمان	
-	-	۳۹/۷۸	۱۱	خطا	
-	-	۱۰۱۶۸/۷۳	۱۷	کل	
۰/۰۲۲	۲۷/۱۰	۱۱۲۸/۳۱	۱	گونه	روی
۰/۰۱۴	۸۲/۰۹	۳۴۱۷/۷۴	۴	زمان	
۰/۰۰۹	۱۷/۰۱	۷۰۸/۰۹	۴	گونه × زمان	
-	-	۴۱/۶۳	۱۱	خطا	
-	-	۵۲۹۵/۷۷	۱۷	کل	

همچنین در جدول ۲ مشاهده می‌شود که نمونه حاصل از برگ گونه پرتقال محلی بیشترین درصد پاک‌سازی را برای یون‌های روی، مس و سرب نشان داده که مقدار آن به ترتیب ۶۹/۶۰، ۳۶/۹۰ و ۲۰/۴۰ درصد می‌باشد. در صورتیکه مقدار پاک‌سازی برای یون‌های روی، مس و سرب توسط برگ گونه پرتقال والنسیا به ترتیب ۶۱/۴۰، ۱۸/۹۶ و ۱۳/۴۶ بوده است. با توجه به نتایج، نسبت پاک‌سازی یون‌های فلزی در فاضلاب توسط برگ گونه‌های پرتقال به ترتیب $Zn^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+}$ می‌باشد. این در حالی است که نسبت پاک‌سازی یون‌های فلزی در فاضلاب فلزی Zn^{2+} ، Cu^{2+} و Pb^{2+} توسط کربن فعال تجاری که به دلیل دانه‌بندی ریز و سطح مخصوص زیاد یکی از جاذب‌های موثر و مفید آزمایشگاهی می‌باشد به ترتیب $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$ می‌باشد. که با توجه به آن می‌توان مقایسه‌ای بین مواد جاذب آزمایشگاهی با جاذب‌های مواد زائد طبیعی که ارزان و در دسترس می‌باشند به عمل آورد، به طوری که بیشترین درصد پاک‌سازی یون روی توسط نمونه حاصل از برگ گونه پرتقال محلی ۶۹/۶۰ درصد بوده که تحت شرایط یکسان این میزان پاک‌سازی توسط کربن فعال ۷۱/۲۰ درصد می‌باشد. همچنین بیشترین درصد پاک‌سازی یون مس توسط نمونه حاصل از برگ گونه پرتقال والنسیا به مقدار ۳۹/۳۰ درصد بوده که این میزان پاک‌سازی توسط کربن فعال به مقدار ۷۲/۸۰ درصد و بیشترین درصد پاک‌سازی یون سرب توسط نمونه حاصل از برگ گونه پرتقال محلی به مقدار ۲۰/۴۰ درصد

بوده که این میزان پاک‌سازی توسط کربن فعال به میزان ۸۵/۶۰ درصد به دست آمد. از این رو می‌توان بیان داشت هرچند استفاده از جاذب طبیعی ارزان، موثر و در دسترس گونه‌های مورد مطالعه برای پاک‌سازی یون‌های فلزی روی، مس و سرب 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 گونه‌های مورد مطالعه در زمان‌های مختلف در شکل‌های ۱ و ۲ آمده است. همانطور که مشاهده می‌شود، زمان ۳۰ دقیقه به‌عنوان بهترین زمان تماس برای حذف یون‌های فلزی توسط برگ گونه‌ها ارزیابی شد. زیرا پس از این محدوده زمانی درصد پاک‌سازی تقریباً ثابت مانده است.



شکل ۱. حذف یون‌های فلزی فاضلاب توسط برگ گونه پرتقال والنسیا در زمان‌های مختلف.



شکل ۲. حذف یون‌های فلزی فاضلاب توسط برگ گونه پرتقال محلی در زمان‌های مختلف.

در تحقیق انجام شده در سال ۱۳۹۱ با عنوان کاربرد مواد زائد کشاورزی (پوست مرکبات) در حذف کادمیوم و کروم از محیط های آبی، نتایج حاکی از قابلیت بالای پوست میانی پرتقال و نارنج به عنوان جاذب در حذف یون های فلزی در محیط های آبی بوده است [۱۱].

۴. نتیجه گیری

با توجه به موارد ذکر شده و نتایج حاصل از این پژوهش می توان نتیجه گیری کرد که برگ درختان می توانند به عنوان یک جاذب طبیعی ارزان، موثر و در دسترس برای پاک سازی یون های فلزی در پساب های صنعتی، کشاورزی و شهری مورد استفاده قرار گیرند. درصد جذب یون های فلزی به نوع جاذب های طبیعی بستگی دارد، به طوری که این جاذب ها می توانند با توجه به یون های مختلف موجود در پساب عملکرد و بازدهی متفاوتی داشته باشند. از میان جاذب های طبیعی مورد بررسی در این پژوهش، جاذب گونه پرتقال محلی بیشترین کارایی را در جهت پاک سازی پساب حاوی یون های فلزی روی، مس و سرب دارد. از طرفی هر چند که قابلیت پاک سازی یون های فلزی توسط برگ گونه های مورد مطالعه در مقایسه با جاذب آزمایشگاهی (کربن فعال) دارای کارایی کمتری می باشد ولی می توان به عنوان یک جاذب طبیعی، ارزان، موثر و در دسترس به منظور پاک سازی یون های فلزی در پساب های صنعتی، کشاورزی و شهری پیشنهاد گردد.

۵. مراجع

[۱] م.ع. زرزولی، پ. ابراهیمی، م. باقری، کاربرد مواد زائد کشاورزی (پوست مرکبات) در حذف کادمیوم و کروم از محیط های آبی. همایش بین المللی مدیریت پسماند، (۱۳۹۱).

[2] N.T. Abdel-Ghani, M.M. Hefny, G.A. EL-Chaghaby, *Journal of the Chilean Chemical Society*, 53 (2008) 1585.

[3] L.A. De Vasconcelos, B. Teles, C.G. Gonzales, *European Water Pollution Cont.*, 2 (1992) 13.

[4] W.E. Marshall, T.E. Champagne, *Journal of Environmental Science sand Health, Part A: Environmental Science and Engineering*, 30 (1995) 241.

[5] j. ghazanshahi, *Plant and soil analysis*, Homa Publication, p311 (1997) (in Persian).

[6] O.I. Oboh, E.O. Aluyor, *African Journal of Biotechnology*, 7 (2008) 4508.

[7] O.I. Oboh, E.O. Aluyor, *Leonardo Journal of Sciences*, 14 (2008) 58.

[8] Y. Orhan, H. Buyukgungor, *Science and Technology*, 28 (1993) 247.

[9] K. Periasamy, C. Namasivayam, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 33 (1994) 317.

[10] D.T. Taylor, R.G.J. Edyvean, D.J. Johnson, *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. P:116 (1994).

[11] G. Vazquez, G. Antorrena, J. Gonzalez, M.D. Doval, *Biotransformation*, 48 (1994) 251.