

بررسی کارایی زائدات فضای سبز شهری در حذف کادمیوم از محیطهای آبی

فتح الله غلامی بروجنی^۱، فاطمه نجات زاده باراندوزی^۲

۱- دانشجوی دکترای بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی تهران

۳- عضو هیئت علمی دانشگاه آزاد اسلامی خوی (آذربایجان غربی) گروه باغبانی

چکیده:

در اواخر تابستان و فصل پاییز ریزش برگ درختان شروع می شود و سالیانه حجم زیادی از برگ درخت توسط شهرداریها جمع آوری می شود که برنامه مناسبی برای استفاده مجدد از آنها وجود ندارد در این مطالعه به بررسی یکی از روشهای استفاده مجدد از این زائدات شهری پرداخته خواهد شد. استفاده از زائدات کشاورزی به عنوان جاذب در حذف آلاینده های محیطی از دیرباز مورد توجه قرار گرفته است. در این مطالعه کارایی زائدات برگ درخت چنار و خاکستر آن در حذف کادمیوم از محیطهای آبی مورد بررسی قرار گرفت. کادمیوم با توجه به اینکه به صورت گسترده در صنایع مختلف از جمله آبکاری، تولید پیگمانهای رنگی برای تهیه رنگ، درپلاستیکهای PVC به عنوان عامل تثبیت کننده، تولید باتریهای Cd-Ag و Cd-Ni و ترکیبات لحیم کاری و تولید قطعات الکتریکی، تولید آلیاژها و در راکتورهای هسته ای مورد استفاده قرار می گیرد و از طریق فاضلاب این صنایع می تواند وارد محیط زیست شده و خطرات زیست محیطی و بهداشتی فراوانی را بوجود آورد. در این بررسی از برگ چنار و خاکستر آن به منظور جذب کادمیوم از محیط های آبی در مقیاس آزمایشگاهی مورد مطالعه قرار گرفت. بررسی زمان تعادل، اثر غلظت، اثر pH و اثر سایر کاتیونها (Ca, Mg, K, Na) بر تعادل جذب مورد مطالعه قرار گرفت. این مطالعه نشان داد که زمان تعادل جذب برابر ۶۰ دقیقه در pH بهینه ۶ در غلظت اولیه ۲ میلی گرم در لیتر کادمیوم ایجاد شده است و در این شرایط بهترین راندمان را دارا میباشد. حداکثر ظرفیت تعادلی جذب برای برگ درخت چنار ۴/۵۱ میلی گرم بر گرم و برای خاکستر آن ۶/۵۳ میلی گرم بر گرم برآورد شده است. مطالعات ایزوترم جذب نشان داد که تعادل جذب از هر دو مدل فروندلیخ و لانگموئر تبعیت می کند و تبعیت بیشتری از مدل فروندلیخ دارد و ظریب همبستگی R^2 برای مدل فروندلیخ بیش از ۰/۹ برای برگ خام و خاکستر آن می باشد. در این مطالعه مشخص گردید خاکستر برگ چنار می تواند مؤثرتر از برگ خام در جذب کادمیوم باشد. آیین جاذب ها در جذب کادمیوم نسبت به کروم مؤثرتر می باشند.

کلمات کلیدی: جذب، کادمیوم، برگ درخت چنار، محیط های آبی

مقدمه:

کادمیوم (Cd)، که بطور گسترده در مصارف مختلف استفاده می شود و در غلظتهای کم بسیار سمی است، یکی از فلزات سنگین (Heavy metals) اصلی می باشد که باعث ایجاد صدمات کبدی و کلیوی، افزایش فشار خون، ضایعات استخوانی و تخریب گلبولهای خون می شود (Drush, 1903). کادمیوم به دلیل سمیت و قابلیت تجمع بیولوژیکی توسط سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (USEPA) به عنوان یکی از آلاینده های درجه اول طبقه بندی شده است و کادمیوم را به عنوان یک ماده احتمالی سرطانزای انسان (گروه B1) بر اساس مثبت بودن آزمایش سرطانزایی طبقه بندی کرده است، با این وجود قانون گذاری مورد کادمیوم بر اساس اثرات کلیوی است، چون سرطانزایی از طریق استنشاق رخ می دهد. مقادیر MCL و MCLG پیشنهادی برای کادمیوم ۰/۰۰۵ میلی گرم در لیتر است. و حداکثر غلظت مجاز آن توسط WHO ۰/۰۱ میلی گرم در دسی لیتر تعیین شده است.

عمده ترین راه ورود کادمیوم به محیطهای آبی بوسیله فاضلاب فرایند های صنعتی مثل آبکاری، تولید پلاستیک، استخراج و ذوب فلزات، رنگ سازی و تولید باتریهای Cd/Ni می باشد (Charemisinoff, 1995).

روشهای مختلفی جهت حذف فلزات سنگین مورد مطالعه قرار گرفته و بکار رفته است، از جمله این روشها می توان به ترسیب شیمیایی، تعویض یونی، الکترو دیالیز و... اشاره کرد که هر کدام دارای معایبی می باشد. جذب فلزات سنگین بوسیله کربن فعال بطور گسترده به عنوان یکی از واحدهای بهره برداری تصفیه فاضلاب صنعتی مورد استفاده قرار گرفته است. استفاده از کربن فعال برای کشورهای در حال توسعه به دلیل هزینه های بالای واردات عملی نمی باشد بنابراین نیاز به تولید کربن فعال از مواد ارزاتر و قابل دسترس تر که بتواند بطور گسترده مورد استفاده قرار گیرد احساس می گردد. کربن فعال از موادی همچون پوسته برنج، پوسته بادام زمینی، پوسته گردو، مورینگا اولفرا، پوسته نارگیل و خاک اره تهیه میشود (Manju, 1997, Rajietal, 1997).

در سالهای اخیر جذب سطحی با استفاده از مواد آلی نظیر جلبک، باکتری، قارچ، برگ درخت و زائادات کشاورزی بعنوان یکی از روشهای مناسب و ارزان قیمت با راندمان بالا برای حذف فلزات سنگین در غلظتهای کم و متوسط به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است.

Biosorption به عنوان حذف فلزات سنگین از مواد آلی همچون جلبک، باکتری، قارچ، برگ درخت و زائادات کشاورزی جهت سمیت زدایی و بازیافت فلزات با ارزش و سمی مورد استفاده قرار گرفته می گیرد (Viglio and Beolchini, 1997).

مواد زائد مختلفی از فرایندهای صنعتی و کشاورزی می توانند قابلیت جذب فلزات سنگین را دارا باشند مثلا جذب کادمیوم با استفاده از زائدات چوب ، پوست و برگ درخت به طور گسترده در برخی مطالعات آورده شده است.

در فصل پاییز زائدات کشاورزی و فضای سبز شهری منجمله برگ درختان به عنوان قسمتی از زباله های شهری در حجم زیادی جمع آوری و دفع می شوند که این بخش از زائدات شهری می تواند تا ۳ درصد زباله های شهری را به خود اختصاص دهد. استفاده از این بخش زائدات شهری بعنوان جاذب در تصفیه فاضلاب صنعتی می تواند راهکاری مناسب جهت بهبود مدیریت مواد زائد شهری و روشی ارزان قیمت با راندمان بالا برای حفاظت محیط زیست از آلاینده های سمی می تواند از اهمیت بالایی برخوردار باشد.

در این مطالعه به بررسی کارایی برگ درخت چنار به عنوان یکی از پرکاربردترین درختان در طراحی محیط زیست در حذف کادمیوم از محیط های آبی پرداخته شده است . عوامل موثر بر جذب مثل غلظت اولیه فلز ، زمان تماس ، pH ، اثر سایر کاتیونها نظیر کلسیم ، منیزیم ، سدیم و پتاسیم مورد مطالعه قرار گرفت.

مواد و روشها

آماده سازی جاذب

به این منظور برگ درخت چنار از پارکهای مختلف تهران در کیسه های پلاستیکی جمع آوری گردید و سپس با استفاده از آب مقطر شستشو داده شدند و در هوای آزاد خشک گردیدند سپس با استفاده از آسیاب دستی خرد شدند و با الک ۶۰-۷۰ مش غربال شدند تا اندازه جاذب به ۲-۳ میلی متر برسد سپس برگ درخت در دمای ۸۰ درجه به مدت ۲۴ ساعت به منظور رسیدن به وزن خشک، آبیگری شدند. به منظور تهیه خاکستر برگ درخت در دستگاه آون در دمای ۵۰۰ درجه به مدت ۱۵ دقیقه سوراخ شده شدند ، جاذب ها تا قبل از استفاده در دسیکاتور نگهداری شدند.

آماده سازی محلولهای سنتتیک

برای تهیه محلول کادمیوم از نترات کادمیوم استفاده گردید و محلول ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر کادمیوم آماده شد و سپس با رقیق سازی غلظتهای مورد نظر تهیه شد. به منظور جلوگیری از تشکیل رسوب pH محلول به زیر ۲ با استفاده از اسید نیتریک تنظیم گردید.

انجام آزمایشات جذب

به منظور بدست آوردن زمان تعادل ابتدا غلظت ۲ میلی گرم در لیتر از محلول کادمیوم آماده شد و در بشر های یک لیتری ریخته شد و سپس به هر کدام از ظروف ۱ گرم از جاذب اضافه گردید و در مدت زمانهای ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۱۸۰، ۲۴۰، ۳۰۰ دقیقه با استفاده از دستگاه جار در دور ۳۰۰ به هم زده شد سپس نمونه ها با استفاده از صافی غشایی ۰/۴۵ میکرون صافسازی شدند و محلول صافسازی شده در ظروف پلی اتیلنی ریخته شد و سپس بمنظور نگهداری نمونه ها pH آنها با استفاده از اسید نیتریک به زیر ۲ رسانده شد و تا قرائت غلظت باقیمانده توسط اتمیک ابسربشن در یخچال نگهداری شدند.

به منظور اندازه گیری غلظت باقیمانده از دستگاه اتمیک ALPH-4Flams با طول موج ۲۲۸/۸ با سوخت استیلن طبق استاندارد متد انجام شد.

با استفاده از فرمول زیر محاسبه q_e (میزان ماده جذب شده در واحد جرم جاذب) انجام شد.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

که در این فرمول

q_e : میلی گرم جرم جذب شده کادمیوم در یک گرم جاذب

C_0 : غلظت اولیه جذب شونده بر حسب میلی گرم در لیتر

C_e : غلظت ثانویه جذب شونده بر حسب میلی گرم در لیتر

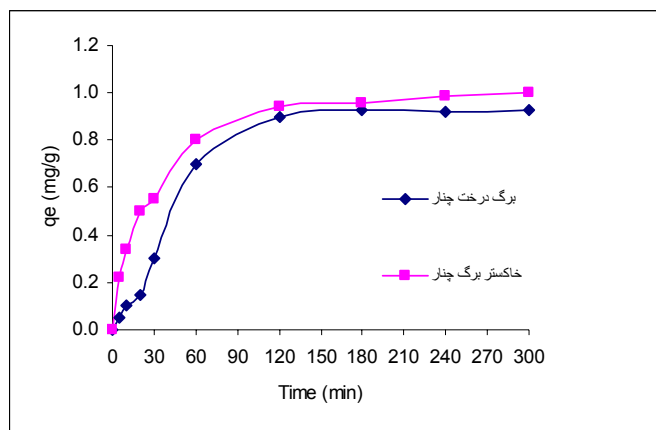
V : حجم محلول بر حسب لیتر

M : جرم جاذب بر حسب گرم

بحث و نتیجه گیری

مطالعه زمان تعادل

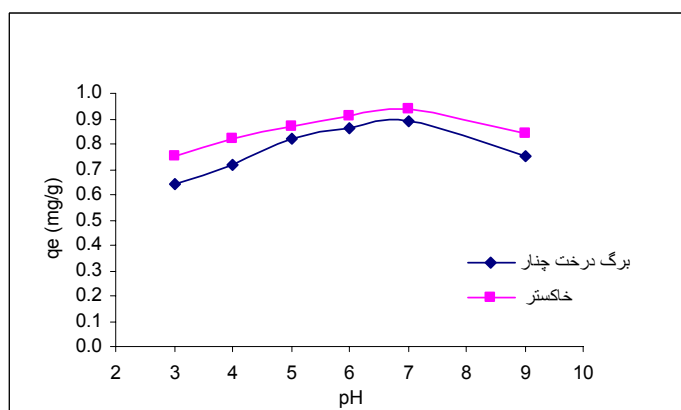
آزمایشات نشان می دهد با افزایش زمان میزان جذب به شدت افزایش یافته و تا ۱۲۰ دقیقه به حد اکثر خود میرسد و بعد از آن میزان جذب کاهش یافته است. نمودار شماره ۱ نشان میدهد که بعد از ۱۲۰ دقیقه میزان q_e با گذشت زمان افزایش چشمگیری ندارد و مدت زمانی که طول می کشد تا جذب به به حد تعادل برسد ۶۰ دقیقه می باشد. حداکثر سرعت جذب در طی ۶۰ دقیقه نخست واکنش اتفاق می افتد و در طی این مدت حدود ۹۵ درصد ظرفیت جذب کامل میشود. بالا بودن سرعت واکنش حجم واحدهای فرایندی را کاهش داده و از دیدگاه مهندسی و اقتصادی بسیار مطلوب و حائز اهمیت است. بالا بودن سرعت جذب در این مطالعه خود می تواند از مزایای این جاذب باشد. نتایج مشابهی توسط علوی و همکارانش و نیز Aj mel ارائه گردیده است.



نمودار شماره ۱- مطالعه زمان تعادل برای جذب کادمیوم با استفاده از برگ درخت چنار و خاکستر آن

مطالعه اثر pH

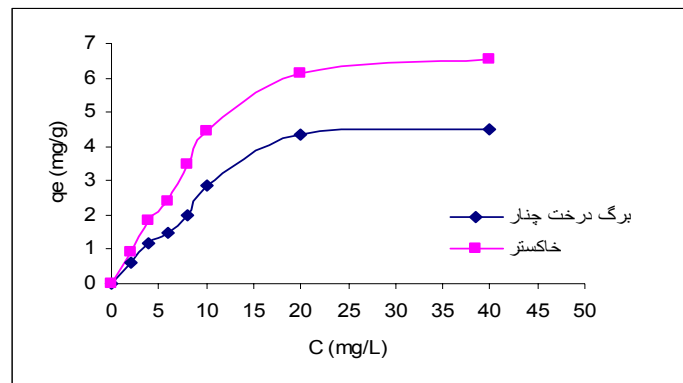
برای مطالعه اثر pH از اسید نیتریک و سود سوز آور جهت تنظیم pH محلولهای سنتتیک بین ۳-۹ استفاده شده است و آزمایش جذب در مدت زمان ۶۰ دقیقه انجام شده است. این مطالعه نشان می دهد با کاهش pH میزان جذب کاهش می یابد و نیز با افزایش pH هم کاهش می یابد. با کاهش pH به دلیل آزاد شدن یون هیدروژن در محلول به این دلیل که اندازه یون هیدروژن کوچکتر از یون کادمیوم می باشد سریعتر از آن جذب شده و ظرفیت جذب را کاهش میدهد. با افزایش pH بدلیل آزاد شدن یون هیدروکسید قابلیت جذب کادمیوم کاهش می یابد و بیشترین جذب در pH برابر ۶ رخ داده است. نتایج مشابهی توسط Namasi در سال ۱۹۹۵ ارائه گردیده است. این نتایج در نمودار شماره ۲ به خوبی قابل مشاهده می باشد.



نمودار شماره ۲- مطالعه اثر pH بر تعادل جذب کادمیوم با استفاده از برگ درخت چنار و خاکستر آن

مطالعه اثر غلظت

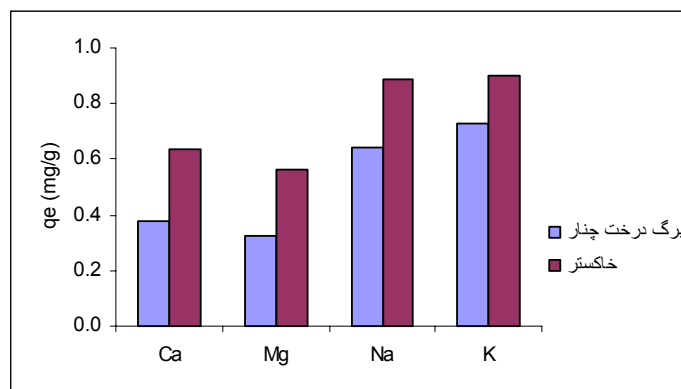
اثر غلظت کادمیوم بر میزان جذب در غلظتهای ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۲۰، ۴۰ میلی گرم در لیتر در پ اچ برابر ۶-۷ و زمان تعادل ۱۲۰ دقیقه مورد مطالعه قرار گرفت. این مطالعه نشان می دهد که با افزایش غلظت میزان جذب افزایش می یابد و این افزایش میزان جذب تا غلظت ۲۰ میلی گرم در لیتر می باشد و غلظتهای بیشتر از آن میزان جذب ثابت می باشد که این یکی از ویژگیهای Biosorption می باشد که در غلظت های کم و متوسط کارایی خوبی دارند. نمودار شماره ۳ اثر افزایش غلظت را به خوبی نشان میدهد.



نمودار شماره ۳- مطالعه اثر غلظت اولیه بر ظرفیت تعادلی جذب کادمیوم با استفاده از برگ درخت چنار و خاکستر آن

مطالعه اثر سایر کاتیونها

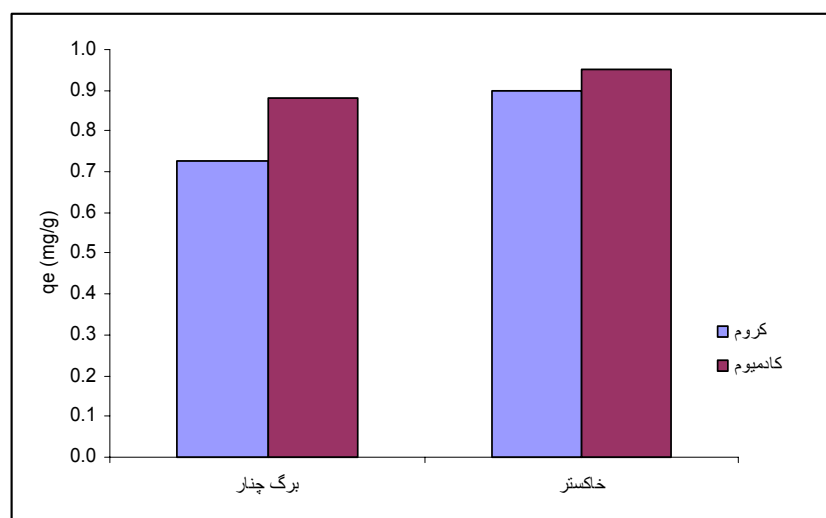
این مطالعه در غلظت ۲ میلی گرم در لیتر کادمیوم و ۲ مول در لیتر از هر کدام از کاتیونهای (کلسیم، منیزیم، سدیم و پتاسیم) بطور جداگانه انجام شده است. این مطالعه نشان میدهد سایر کاتیونها می توانند در جذب کادمیوم تداخل ایجاد کنند و باعث کاهش میزان جذب شوند و همچنین نشان داد که فلزات دوظرفیتی کلسیم و منیزیم اثر بیشتری نسبت به سدیم و پتاسیم در کاهش میزان جذب از خود نشان می دهند. اثر این فلزات در نمودار شماره ۴ نشان داده شده است.



نمودار شماره ۴- مطالعه اثر کاتیونها بر ظرفیت تعادلی جذب کادمیوم با استفاده از برگ درخت چنار و خاکستر آن

مطالعه قدرت رقابتی جذب کروم و کادمیوم

اثر جذب رقابتی کروم و کادمیوم در غلظت ۲ میلی گرم در لیتر از هرکدام از فلزات مورد نظر در یک محلول سنتتیک در حضور جاذب به مدت ۱۲۰ دقیقه مورد مطالعه قرار گرفت و نشان داد که برگ درخت چنار در حذف کادمیوم می تواند موثرتر از کروم باشد نمودار شماره ۵ این امر را بخوبی نشان میدهد.

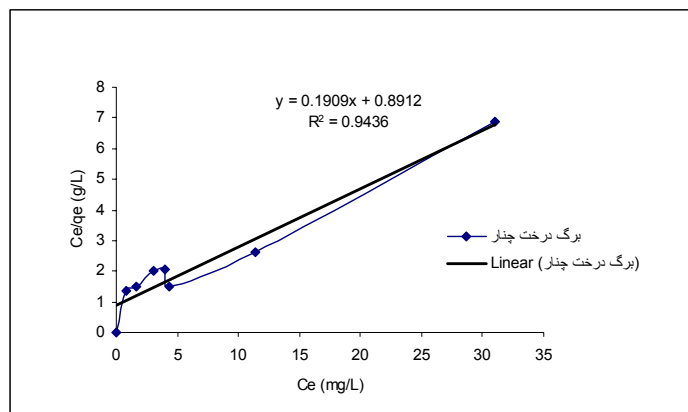


نمودار شماره ۵- مطالعه قدرت جذب انتخابی کروم و کادمیوم با استفاده از برگ درخت چنار و خاکستر آن

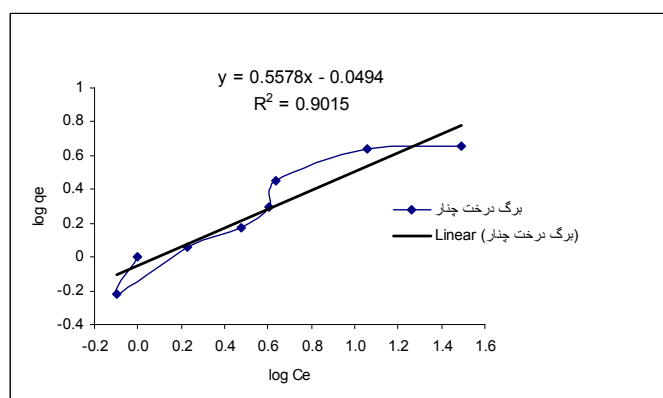
مطالعات ایزو ترم جذب

دو مدل فروندلیخ و لانگموئر در این مورد مطالعه قرار گرفتند. این مطالعه نشان میدهد جذب کادمیوم توسط برگ درخت چنار از مدل فروندلیخ تبعیت بیشتری دارد و ضریب همبستگی برای

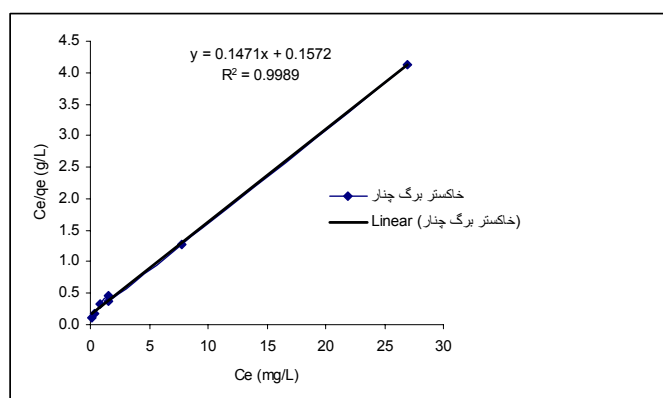
برگ خام برابر ۰/۹۶ و برای خاکستر آن برابر ۰/۹۷ می باشد. نمودارهای شماره ۸، ۷، ۶ و ۹ مربوط به مدل‌های فروندلیخ و لانگموئر می باشد



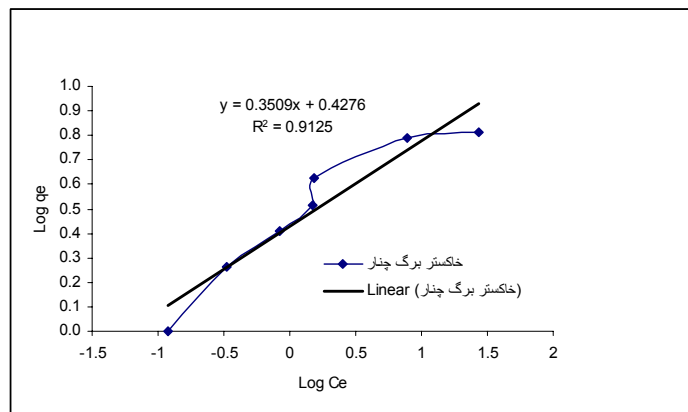
نمودار شماره ۶- مدل‌سازی ایزوترم لانگموئر جذب کادمیوم با استفاده از برگ درخت چنار



نمودار شماره ۷- مدل‌سازی ایزوترم فروندلیخ جذب کادمیوم با استفاده از برگ درخت چنار



نمودار شماره ۸- مدل‌سازی ایزوترم لانگموئر جذب کادمیوم با استفاده از خاکستر برگ درخت چنار



نمودار شماره ۹- مدل‌سازی ایزوترم فروندلیخ جذب کادمیوم با استفاده از خاکستر برگ درخت چنار

نتیجه گیری:

ظرفیت تعادلی جذب کادمیوم در غلظت‌های اولیه ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۲۰ و ۴۰ میلی‌گرم در لیتر به ترتیب برای برگ درخت چنار ۰/۶، ۱/۱۵، ۱/۵، ۱/۹۸، ۲/۸۵، ۴/۳۳ و ۴/۵۱ میلی‌گرم بر گرم و برای خاکستر چنار به ترتیب ۱، ۱/۸۴، ۲/۵۸، ۳/۲۵، ۴/۲۳، ۶/۱۲ و ۶/۵۳ میلی‌گرم بر گرم بوده است.

این مطالعه نشان می‌دهد که خاکستر برگ چنار موثرتر از خام آن در جذب کادمیوم می‌باشد. استفاده از زائدات طبیعی به دلیل هزینه پایین و دردسترس بودن آنها می‌تواند روشی مناسب جهت جایگزینی آن با روش‌های متداول حذف فلزات سنگین از فاضلاب باشد.

References

- Bailey, S.E., T. J. Olin, R. M. Bricka, and D.A. Adrian, (1999). A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water. Res.*, 33 (11): 2469-2479.
- Cheung, C. W., J. F. Porter, and G. McKay, (2001): Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char, *water. Res.*, 35 (3): 605-621.
- Dezuane, J., (1990): *Handbook of drinking water quality standards and controls*. Van Nostrand Reinhold, New York, 64-69.
- Peternele, W.S., A. A. Winkler-Hechenleitner, and E. A. GomezPineda, (1999): Adsorption of Cd (II) and Pb (II) on the functionalized formic lignin from sugar cane bagasse, *Bioresource. Tech.* 68: 95-100.
- Ajmal, M., R. A. Rao, S. Anwar, J. Ahmad, and R. Ahmad, (2003): Adsorption studies on rice husk: removal and recovery of Cd (II) from wastewater, *bioresource. Tech.*, 86: 147-149.
- Gabaldon, C., P. Marzal, and A. Seco, (1996): Cadmium and Zinc adsorption on to activated carbon: influence of temperature, pH and mental/carbon ratio, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 66: 279-285.
- Allen, S. J. and P. A. Brown, (1995): Isotherm analyses for single component and multicomponent metal sorption on to lignite. *J. Chem. Tech. Biotechnonl.* 62: 7-24.
- Mahvi, A. H., A. Maleki, and A. Eslami, (2004): Potential of rice husk and rice hujsk ash for phenol revomal in aqueous system. *American. J. APP. Sci.*, (4): 321-326.

- Lopez, F. A., C. Perez, E. Sainz, and M. Alosa, (1995): Adsorption of Pb (II) on blast furnace sludge, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 62: 200-206.
- Khalid. N., S. Ahmad, A. Toheed. And J. Ahmad. (2000): Potential of rice hush for antimony removal, *App. Radiat. Isot.*, 47: 467.
- Iqbal, M., A. Saeed, and N. Ahhtar, (2002): petiolar felt sheath of Plam: a new biosorbent for the removal of heavy metal from contaminated water, *Bioresource. Tech.*, 81(3): 151-153.
- Marshall, W. E. and M. Johns, (1996): Agricultural By-Products as metal adsorbents: sorption properties and resistance to mechanical abrasion, *J. Chem. Tech. Biotech.*, 66: 192-198.
- Apak, R., E., Tutem, M. Hugul, and J. Hizal, (1998): Heavy metal cation retention by unconventional sorbents (red Muds and Fly Ashes), *Water. Res.*, . 32(2), 430-440.
- Sun, G. and W. Shi, (1998): Sum flowerew stalks as adsorbents for the removal of metal ions from wastewater, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37(4): 1324-1328.
- Namasivayam, C. and K. Ranganthan, (1995): Revoval of Cd (II) from wastewater by adsorption on waste Fe (III)/ Cr(III) hydroxide, *Water . Res*29(7): 1737-1744.
- APHA, AWWA, WEE., (1995): Standard methods for the examination of water and wastewater. 19th Ed, Washington.
- Elliott, H. A. and C.M.Denneny, (1982): Soil adsorption of Cadmium from solutions containing organic ligands, *J. Environ. Qual.*, 11: 658-663.
- DRASHGA, increase of cadmium body burden for this century. *Sci. total Environ.* 67: 75-89, 1993.
- Ewan , k.b., Pamphlet , R.,Increased inorganic mercury in spinal motor neurous following chelating agents. *Neur . tox.*1996.