

بررسی توانایی برگ گیاه سیر و جاذب‌های سلولزی استخراج شده از گیاه گلرنگ در حذف یون‌های کادمیم از محلول‌های آبی

ملیحه امینی^۱، آتنا نعیمی*^۲

۱ استادیار گروه علوم و مهندسی محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه جیرفت، ایران

۲ دانشیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه جیرفت، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۰/۰۲؛ تاریخ تصویب: ۱۳۹۸/۰۴/۱۰)

چکیده

در این مطالعه توانایی پودر برگ گیاه سیر برای جذب کادمیم از فاضلاب صنعتی بررسی و اثر فاکتورهای pH، غلظت برگ سیر و غلظت اولیه فلز کادمیم در محلول‌های آبی بر درصد جذب و ظرفیت جذب این فلز تعیین شد. محدوده pH، غلظت برگ سیر و غلظت اولیه فلز کادمیم به ترتیب، ۲-۸، ۰/۱-۴ g/l و ۵۰-۳۰۰ mg/l بودند. براساس نتایج در pH برابر ۵، غلظت برگ سیر ۰/۱ g/l و غلظت یون‌های کادمیم ۱۰۰ mg/l بالاترین درصد جذب ۴۵/۶۳٪ و ظرفیت جذب ۶/۲۵ mg/g به دست آمد. استفاده از جاذب‌های شیمیایی سنتز شده شامل سلولز، سلولز آلدییددار شده، سلولز آمین‌دار، سلولز استات‌دار و ۲- آمینو پیریدین تثبیت شده بر روی سلولز نیز نشان داد که هر چند میزان حذف یون‌های کادمیم توسط این مواد سنتزی چند درصد بالاتر از پودر برگ سیر بود اما ظرفیت جذب پایین‌تر این مواد نشانگر کارایی بالای پودر برگ سیر برای حذف یون‌های فلز کادمیم از محلول‌های آبی است. بنابراین، استفاده از پودر برگ سیر به عنوان جاذبی بیولوژیکی و بی‌خطر در محیط‌زیست راهکاری مناسب و حدود ۵۰ درصد آلودگی کادمیم را در جریان‌های صنعتی جذب و خطر آن را کاهش خواهد داد.

کلید واژه‌ها: برگ سیر، سلولز، کادمیم، گیاه گلرنگ، جاذب‌های شیمیایی

سرآغاز

فاضلاب‌های صنعتی از جمله آبکاری، عکاسی، هوانوردی، تسهیلات انرژی اتمی و پتروشیمی در اثر تخلیه به منابع آبی آلودگی آب‌ها را سبب می‌شوند (Malkotian & Heratinejad tourbati, 2013). این محلول‌های آبی حاوی انواع آلاینده‌ها از جمله فلزات سنگینی مانند کادمیم، سرب و نیکل هستند. این فاضلاب‌های آلوده برای آبیاری زمین‌های کشاورزی استفاده می‌شوند. بنابراین، جذب و تجمع فلزات سنگین در سبزیجات تحت تاثیر بسیاری از فاکتورها از جمله آب و هوا، رسوبات جوی، غلظت فلزات سنگین در خاک و آب، کیفیت خاکی که گیاه در آن رشد می‌کند و درجه رسیدگی محصول در زمان برداشت خواهد بود. کادمیم از آلاینده‌های مهم محیط‌زیستی است که می‌تواند در سطح یا بافت تازه گیاهان یافت شود (Tabande & Taheri, 2016). این فلز به علت سمیت بالا و حلالیت قابل توجه در آب یکی از آلاینده‌های ویژه و خطرناک است. اگرچه در غلظت‌های پایین برای گیاهان سمی نیست اما در غلظت‌های بالاتر بسیار سمی و به طور قابل توجهی مانع رشد ریشه و تقسیم سلولی در گیاهان، کاهش کلروفیل‌های برگ همراه با کاهش قابل توجه در سرعت فتوسنتز می‌شود. اختلال در تقسیم سلولی، ممانعت از تنفس در گیاه، کاهش انتقال الکترون در میتوکندری، کاهش فعالیت‌های آنزیمی و ممانعت از جذب دیگر عناصر مانند روی و کلسیم نیز از تاثیرات حضور کادمیم در بافت‌های گیاهی است (Jiang, 2001). نیمه عمر این عنصر در بدن انسان حد متوسط و حدود ۱۰ تا ۳۰ است و همین مساله موجب شده تا کادمیم مستعدترین فلز برای تجمع در بدن باشد. این عنصر برای انسان فوق‌العاده سمی است (Saremi Rad et al., 2014) و سبب آسیب‌های کبدی و ریوی، فشار خون، از کار افتادن کلیه، نقص جنینی، سرطان‌زایی و جهش‌زایی می‌شود. بنابراین، حذف و پاکسازی این آلاینده‌ها قبل از تخلیه فاضلاب در محیط‌زیست بسیار لازم و ضروری است (Heydari et al., 2010).

روش‌های متنوعی برای حذف فلزات سنگین شامل ته‌نشینی، فیلتراسیون، اکسیداسیون و احیا، تبادل یونی و جداسازی غشایی وجود دارد. وقتی فلزات در حجم زیاد و غلظت کم محلول باشند این روش‌ها بیشتر کم‌اثر یا گران هستند. کاربرد جاذب‌های طبیعی ارزان شامل مواد کربنی و زایعات کشاورزی به عنوان گزینه‌های جایگزین تکنولوژی‌های متداول، دارای بازده و کارایی

بالای جذب و حذف فلزات سنگین و انواع آلاینده‌های محیط‌زیستی می‌باشند (Malkotian & Heratinejad, 2013). توانایی استفاده از گیاهان با خاصیت تجمع قابل توجه فلزات به صورت انتخابی و توجه به چرخه جابه‌جایی فلزات در منابع آب و خاک از سال ۱۹۸۳ آغاز و اخیراً نیز ارزش و اهمیت گیاهان تجمع‌دهنده فلزها به طور کامل برای جداسازی آن‌ها از محیط‌زیست مشخص شده است (Jiang et al., 2001). تعدادی از تحقیق‌های گذشته در رابطه با بررسی تجمع یون‌های کادمیم در بافت‌های گیاهی مختلف انجام شده‌اند (Haghiri, 1973; Grant et al., 1998; Das et al., 1997; Vögeli-Weigel & Jäger, 1980; Wanger et al., 1988; Lange & Wanger, 1990). اما بررسی بر روی توانایی تجمع کادمیم به وسیله سیر بسیار محدود گزارش شده است (Jiang et al., 2001). همچنین تحقیق‌هایی در رابطه با ساخت مواد سنتزی و شیمیایی با پایه گیاهی صورت گرفته است (Aguiló Moreno et al., 2014; Naeimi et al., 2017; Naeimi et al., 2015; Honarmand et al., et al., 2014; 2017). بنابراین، هدف از این بررسی، افزایش دانسته‌هایمان در مورد میزان توانایی جذب و تجمع کادمیم توسط بافت برگ سیر و در ادامه مقایسه کارایی آن با مواد سنتزی و شیمیایی بود. برگ گیاه سیر به عنوان یک جاذب در دسترس و ارزان در تحقیق آزمایشگاهی حاضر با بررسی فاکتورهای pH، غلظت جاذب و مقدار غلظت یون‌های کادمیم مورد استفاده قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

تولید بیوماس مواد جاذب

برای آماده‌سازی برگ گیاه سیر پس از جمع‌آوری و شستشو به منظور رفع گردوغبار و مواد جامد با آب و سپس با آب مقطر، در آون به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا کاملاً خشک شود. در ادامه برگ‌ها کاملاً خرد و در هاون آسیاب شد. سپس پودر خرد شده از الک mesh ۱۰۰ عبور داده شد تا پودری کاملاً همگن و بسیار ریز با سطح جذب بالا به دست آید. این پودر آماده برای شروع آزمایش‌ها مورد نظر بود. برای آماده‌سازی مواد سنتزی، گیاه گلرنگ (*Carthamus tinctorius*) که در دانشگاه جیرفت کشت داده شده بود، مورد استفاده قرار گرفت. مواد شیمیایی مورد نیاز شامل ۲ آمینو پیریدین ۹۸٪ و سدیم متا پیریدات از شرکت خریداری شد.

سنتز سلولز استخراج شده از گیاه گلرنگ

گیاه گلرنگ را به صورت پودر در آورده و پس از یک ساعت چرخش با سدیم کلریت در دمای ۹۵ درجه سانتی‌گراد، محصول به دست آمده را با آب و اتانول شسته و در آن در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت خشک شد. سپس پودر خشک شده با پتاسیم هیدروکسید ۱۰٪ در دمای اتاق برای مدت ۵ ساعت چرخید. محصول سفید رنگ به دست آمده را با اتانول شسته و سپس در آن در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت ۳ ساعت خشک شد (شکل ۱) (Danial et al., 2015).

سنتز سلولز با عامل آلدیدی

ابتدا نیم گرم از سلولز استخراج شده در مرحله قبل را در بالن ۲۵۰ سی‌سی در محیطی تاریک ریخته و سپس به آن ۶۰ میلی‌لیتر آب و ۰/۲۷ گرم سدیم متا پریدات اضافه کرده و برای مدت ۹ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد چرخانده می‌شود. سپس به آن گلیسرول به منظور متوقف کردن واکنش اضافه می‌شود. بعد از نیم ساعت محصول به دست آمده را با آب مقطر شسته و در دمای محیط برای ۲۴ ساعت نگه داشته تا کاملا خشک شود (شکل ۱) (Chen & Ven., 2016).

سنتز ۲ آمینو پیریدین تثبیت شده بر روی سلولز

ابتدا ۰/۳۵۰ گرم سلولز اکسید شده را در ۲۰ میلی‌لیتر اتانول و ۴ میلی‌مول (۰/۳۷ گرم) ۲- آمینو پیریدین اضافه کرده و برای ۴۸ ساعت رفلاکس می‌شود. رسوب زرد رنگ به دست آمده با اتانول سه مرتبه شسته می‌شود تا ناخالصی‌های آن کاملا جدا شود (شکل ۱) (Jin, et al., 2015).

سنتز سلولز استات

۲ گرم از سلولز استخراج شده از گیاه گلرنگ را در مخلوط حلال ۱:۳۰ (وزنی/حجمی) از اسید فسفریک و اسید نیتریک بخش کرده و سپس سدیم نیتريت را یک دفعه وارد واکنش نموده و به مدت ۳۶۰ دقیقه در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد بدون حضور نور چرخانده می‌شود. بعد از اتمام واکنش رسوب به دست آمده را برای سه بار با آب شسته و به آن محلول پروپان‌تری‌ال اضافه کرده و به مدت ۲۰ دقیقه به منظور حذف اکسیدکننده در این محلول می‌چرخد. محصول نهایی را با استون سه بار شسته و سپس خشک می‌شود (شکل ۱) (Xu et al., 2014).

سنتز سلولز با گروه آمینی

ابتدا ۲ گرم از سلولز استخراج شده را در ۳۰ میلی‌لیتر اتانول در دستگاه سونیکیت قرار داده تا به طور کامل بخش شود و سپس به آن ۳ آمینوپروپیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان اضافه کرده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط بهم می‌خورد. سپس سلولز آمین‌دار شده را صاف کرده و با اتانول سه مرتبه شسته می‌شود. رسوب در دمای محیط قرار گرفته تا خشک شود (شکل ۱) (Zhang et al., 2016).

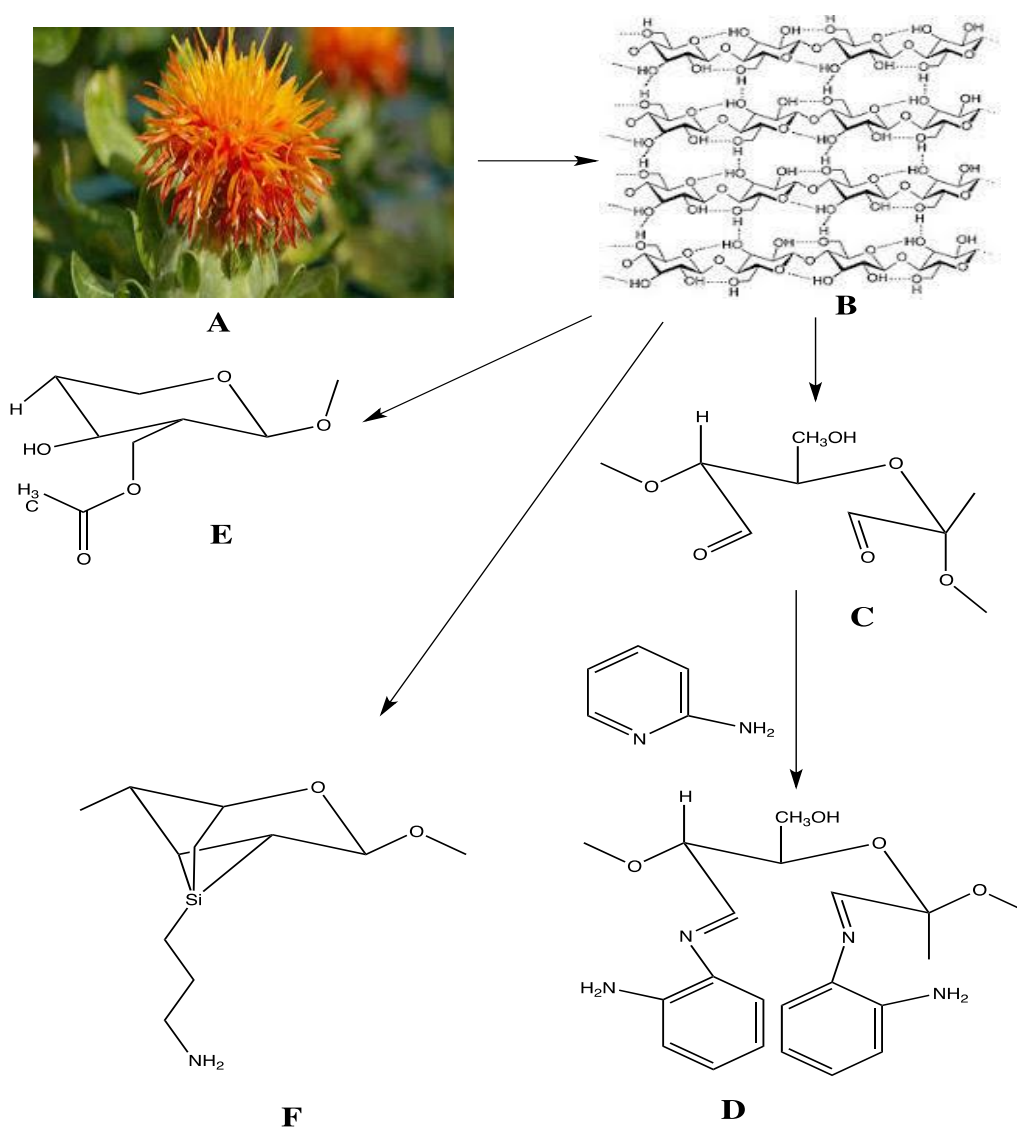
تهیه محلول فلز سنگین

محلول اصلی فلز کادمیم مورد استفاده در انجام آزمایش‌ها، محلول ۱۰۰۰ ppm فلز بود که از نمک آن فلز با محاسبه دقیق رابطه جرم ملکولی نمک فلز و مقایسه با مقدار مورد انتظار حضور فلز در محلول به دست آمده بود. در آزمایش‌های این تحقیق نمک مورد استفاده برای کادمیم نمک سولفات (CdSO₄) بود. پس از تهیه محلول ۱۰۰۰ ppm برای هر فلز، غلظت‌های پایین‌تر با توجه به محدوده آزمایش‌ها تهیه شد. حجم محلول‌های تهیه شده برای انجام آزمایش‌ها ۱۰۰ ml بود و در داخل ارلن‌های ۲۵۰ml قرار می‌گرفت. هر کدام از محلول‌ها دارای pH مشخصی بودند که تنظیم آن با NaOH و HNO₃ یک مولار صورت پذیرفت.

نحوه انجام آزمایش‌ها

پس از تهیه محلول‌های حاوی فلز کادمیم در سیستم‌های ناپیوسته در داخل ارلن، نمونه‌ها در هر ارلن همراه با ماگنت در داخل آن بر روی صفحه مغناطیسی قرار گرفت و با سرعت rpm ۲۰۰ شروع به چرخش نمود. مقدار مشخصی پودر برگ سیر در زمان صفر داخل ارلن ریخته و نمونه‌گیری از هر ارلن در زمان‌های ۱۰، ۲۰، ۴۰ و ۶۰ دقیقه انجام شد. قابل ذکر است که همه آزمایش‌ها در سه نوبت تکرار شدند و میانگین آن‌ها به عنوان نتیجه نهایی گزارش شد.

متغیرهای مورد بررسی در این تحقیق pH، مقدار جاذب و غلظت یون‌های فلز کادمیم در محلول‌های آبی بودند. در مرحله اول تغییر pH در محدوده ۸-۲ بررسی شد. در هر آزمایش بررسی یکی از pH های ۲، ۳، ۴، ۵، ۶ و ۷ صورت گرفت. مقدار محلول هر آزمایش ۱۰۰ml در داخل ارلن ریخته شد و pH آن با استفاده از سود و اسیدنیتريك یک نرمال به حد مورد نظر رسانده شد. در زمان صفر مقدار ۰/۵g/l از پودر برگ سیر در



شکل (۱): مراحل سنتز سلولز با گروه عاملی متفاوت: گیاه گلرنگ (A)، سلولز استخراج شده از گیاه گلرنگ (B)، سلولز آلدیید دار شده (C)، سلولز با گروه عاملی شیف باز ۲-آمینو پیریدین (D)، سلولز استات دار (E)، سلولز آمین دار (F)

حذف و ظرفیت جذب دست یافته شود. آزمایش‌های تغییر مقدار بیوماس شامل $1/0$ ، $3/0$ ، $5/0$ ، 1 ، 2 ، 3 و 4 انجام شد. در نهایت مقدار جاذب $1/0$ با درصد حذف $45/49\%$ و ظرفیت جذب مطلوب $23/6$ mg/g برای مراحل بعدی آزمایش‌ها ثابت در نظر گرفته شد. در مرحله سوم مقدار غلظت یون‌های فلز کادمیم در محلول در محدوده $300-50$ mg/l و با مقادیر 50 ، 100 ، 150 ، 200 و 250 mg/l تغییر داده شد. درصد حذف بهینه در مقدار غلظت کادمیم 100 mg/l در حد $45/63\%$ و ظرفیت جذب $25/6$ mg/g به دست آمد. با توجه به داده‌های به

محلول‌های فلزی 100 mg/l ریخته شدند و با گذشت زمان، نمونه‌گیری انجام شد. در این مرحله بالاترین درصد حذف یون‌های کادمیم در محلول‌های آبی بررسی شد تا بهترین pH برای ادامه آزمایش‌ها مشخص شود. نتایج بالاترین درصد حذف و ظرفیت جذب تعادلی را از بین آزمایش‌های انجام شده در pH ۵ نشان داد. بنابراین، در ادامه آزمایش‌ها این متغیر ثابت نگه داشته می‌شود و متغیر بعدی برای دستیابی به مقدار بهینه تغییر می‌یابد. در مرحله دوم مقدار جاذب بیولوژیکی استفاده شده از $1/0$ تا 4 g/l تغییر داده شد تا در نهایت به حد مطلوبی از درصد

در معادله (۲)، q_e مقدار فلز جذب شده به ازای واحد وزن جاذب (mg/g)، C_0 غلظت اولیه یون‌های فلزی در محلول (mg/l)، C_e غلظت تعادلی یون‌های فلزی در محلول (mg/l)، V حجم محلول (ml) و W وزن جاذب (g) است.

جذب و باز جذب برگ گیاه سیر

باز جذب برگ سیر حاوی یون‌های کادمیم با استفاده از معرف‌های اسیدی مانند اسیدکلریدریک، اسیدسولفوریک و اسیدنیتریک یک نرمال قابل انجام است. نمونه جلبک پس از مرحله اول جذب یون‌های فلزی در شرایط مشابه انجام آزمایش‌های جذب با محلول حاوی اسید شستشو و بازجذب می‌شود. نسبت بازجذب براساس مقدار یون‌های کادمیم جذب شده توسط برگ گیاه سیر و مقدار یون‌های فلزی بازجذب شده در محلول فلزی استفاده شده در فرآیند بازجذب، قابل محاسبه خواهد بود. نسبت بازجذب از معادله (۳) قابل محاسبه است (Genç et al., 2003):

دست آمده تغییر شرایط، تاثیر بالایی بر توانایی جذب کادمیم توسط پودر برگ سیر ندارد. بنابراین از این جاذب بیولوژیکی می‌توان بدون نیاز به آماده‌سازی بیوماس و فاضلاب و بسیار راحت و ارزان برای حذف یون‌های فلزات سنگین در فاضلاب‌های آلوده استفاده کرد.

نمونه‌ها در دستگاه جذب اتمی (Perkin Elmer, USA) آنالیز شدند. برای محاسبه مقدار R که میزان حذف فلز توسط بیوماس برگ گیاه است، از معادله (۱) استفاده شد:

$$R = \left(\frac{P_0 - P_e}{P_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

در معادله (۱)، R درصد بازیافت فلز توسط بیوماس، P_0 غلظت اولیه یون فلزی (mg/l) و P_e غلظت نهایی یون‌های فلزی است (mg/l).

برای محاسبه مقدار q که میزان ظرفیت جذب تعادلی یون‌های فلزی توسط بیوماس برگ گیاه سیر است نیز از معادله (۲) استفاده شد:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (2)$$

$$\text{Desorption ratio} = \frac{\text{amount of metal ions desorbed}}{\text{amount of metal ions adsorbed}} \times 100 \quad (3)$$

زیرا، در pHهای پایین، گروه‌های سولفیدریل موجود در سطح جاذب که با یون‌های فلزی به هم متصل می‌شوند، با حضور مقدار بالای یون‌های H^+ در محلول پروتونه می‌شوند و قابلیت خود را برای کمپلکس نمودن یون فلز از دست می‌دهند. یعنی با کاهش pH، درصد پروتونه شدن گروه‌های سولفیدریل افزایش و مکان‌های فعال برای ترکیب با یون‌های فلزات کاهش می‌یابد. به همین دلیل در pHهای پایین میزان جذب یون‌های فلزات پایین است (Algarra et al., 2005).

میزان pH بهینه در حذف فلز کادمیم در محلول ۵ به دست آمد. دلیل این امر کارایی بالای جذب جاذب‌های زیستی در محیط‌های نزدیک به خنثی بود که در این حالت یون‌های فلزی بر روی باندهای مشخص شده جاذب به خوبی جذب می‌شدند و این مطلب با نتایج تحقیقات (Abdel Ghani & El Chaghaby, 2007 & 2008) در رابطه با حذف مس، کادمیم و سرب توسط شلتوک برنج، (Raftari et al., 2011) در مورد

بحث و نتیجه‌گیری

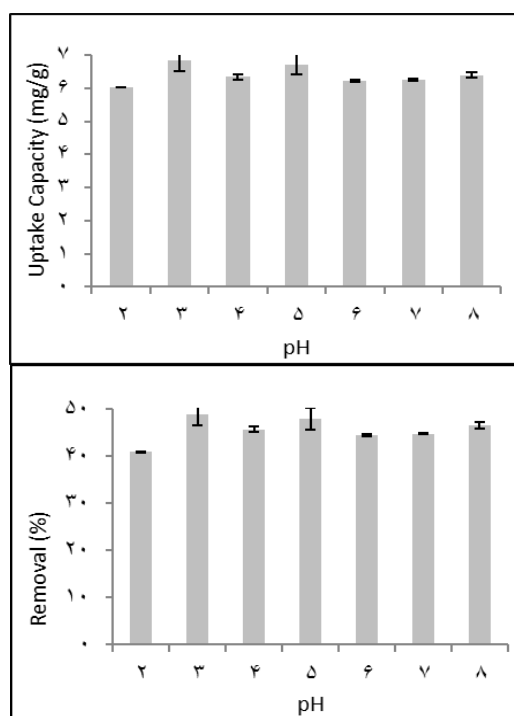
تاثیر pH اولیه محلول بر میزان جذب یون‌های کادمیم یکی از پارامترهای مهم در فرآیند جذب، pH اولیه محلول است (Heydari et al, 2010). با توجه به اهمیت و تاثیر بالای فاکتور pH بر فرآیند جذب یون‌های فلزی، در این پژوهش مقادیر pH در محدوده ۲ تا ۸ (شرایط اسیدی، خنثی و قلیایی) انتخاب شدند. نتایج ارایه شده در شکل (۲) نشان می‌دهند که بالاترین درصد حذف یون‌های فلزی در pH ۵ به دست آمد و ظرفیت جذب یون‌های فلزی نیز در pHهای مختلف تا حدودی نزدیک به هم بودند که با توجه به نتایج مربوط به درصد حذف که در pH ۵ (نزدیک به حالت خنثی)، مناسب‌تر گزارش شد. بنابراین، در ادامه آزمایش‌ها pH برابر ۵ به عنوان مقدار بهینه به صورت ثابت در نظر گرفته می‌شود و بهینه‌سازی دیگر فاکتورها صورت می‌گیرد. توانایی جذب و حذف یون‌های فلزی توسط بیوماس گیاه سیر در pHهای پایین و خیلی اسیدی کمتر است

خصوصاً از نظر صرفه اقتصادی، در مرحله دوم آزمایش‌ها، بهینه‌سازی این فاکتور صورت گرفت. مقدار پودر برگ گیاه سیر از محدوده ۰/۱-۴ g/l در محلول‌هایی با pH ۵ و غلظت یون‌های کادمیم ۱۰۰ mg/l مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان دادند که با افزایش مقدار جاذب از ۰/۱ g/l تا ۲ g/l ابتدا درصد حذف و ظرفیت جذب یون‌های کادمیم افزایش می‌یابد و در ادامه با توجه به بالا رفتن مقدار بیوماس و چسبیدن ذرات جاذب به هم در داخل محلول، توانایی جاذب برای حذف یون‌های فلزی کم می‌شود شکل (۳). نتایج حاصله نشان‌دهنده این موضوع است که با افزایش مقدار جاذب، به دلیل بالا بودن مساحت سطح نمونه تعداد مکان‌های فعال برای کمپلکس نمودن یون‌های فلزات افزایش می‌یابد و موجب افزایش فرآیند جذب می‌شود و در موردی که مقدار جاذب به ۲ g/l می‌رسد، تعداد مکان‌های فعال موجود بر سطح جاذب پاسخگوی تعداد یون‌های فلزی موجود در محلول در فرآیند جذب تعادلی است (Heydari et al, 2010). البته با توجه به این که مقادیر کمتر بیوماس نیز از نظر درصد جذب و ظرفیت جذب تعادلی تفاوت چندانی با مقدار جاذب ۲ g/l نداشتند، بنابراین در ادامه آزمایش‌ها مقدار جاذب ۰/۱ g/l مورد استفاده قرار می‌گیرد که ضمن مطلوب بودن درصد حذف و مقدار ظرفیت جذب تعادلی، دارای صرفه اقتصادی خیلی بالاتری بوده و مقدار جاذب مورد استفاده در آن ۲۰ بار کمتر از ۲ g/l خواهد بود.

افزایش نسبی کارایی جذب با افزایش مقدار جاذب مورد استفاده ناشی از ترکیبات سلولزی و لینگنین موجود در دیواره برگ گیاه، سطح فعال جاذب و عوامل دینامیکی مانند افزایش میزان برخورد و افزایش باندهای آزاد بر روی جاذب است که از ایزومرهای جذب تبعیت می‌کند. نتایج بررسی‌های دیگر محققان نیز تاییدکننده این موضوع است. در تحقیقی که توسط (Abdel Ghani & El Chaghaby., 2007) در رابطه با حذف مس، کادمیم و سرب از محلول سنتتیک توسط گیاه نیل رز انجام شد، همین نتیجه گزارش شد.

حذف سرب توسط زایدات برگ چای و پوشال گندم و حذف مس توسط خاک اره و شلتوک برنج، (Pasha Zanos et al., 2010) برای حذف فلزات سرب، مس و روی توسط برگ درختان پهن برگ، (Zovar Mousavi & Lotfi., 2012) برای حذف مس و سرب توسط برگ درخت زیتون، (Božić et al., 2013) برای حذف مس توسط خاک اره درخت راش و همچنین بررسی‌های (Malkotian & Heratinejad, 2013) در حذف فلزات مس، کادمیم و سرب به وسیله برگ گیاه زعفران صورت گرفتند، همخوانی داشت و در همه آن‌ها مقدار pH بهینه برای انجام بهینه آزمایش‌ها جذب توسط مواد بیولوژیکی ۵ گزارش شد.

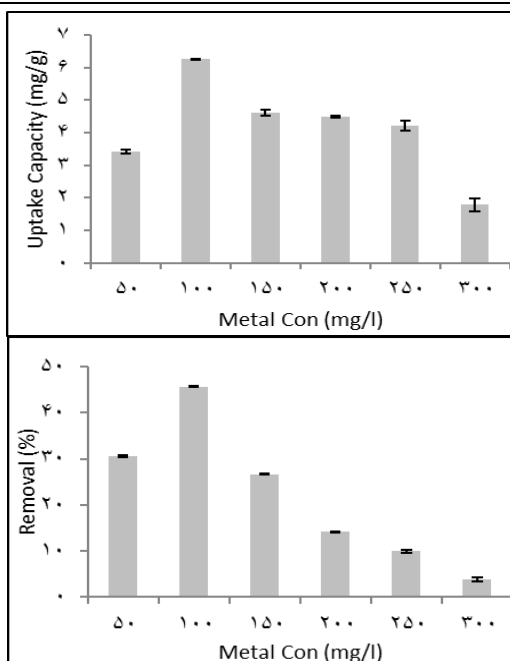
با افزایش بیشتر pH به سمت مقادیر قلیایی با توجه به افزایش تعداد یون‌های هیدروکسیل و ترکیب شدن با یون‌های فلزی و ایجاد رسوب در محلول، کارایی جاذب کاهش می‌یابد. بنابراین، در مجموع pH ۵ به عنوان مقدار بهینه برای انجام ادامه آزمایش‌ها در نظر گرفته می‌شود.



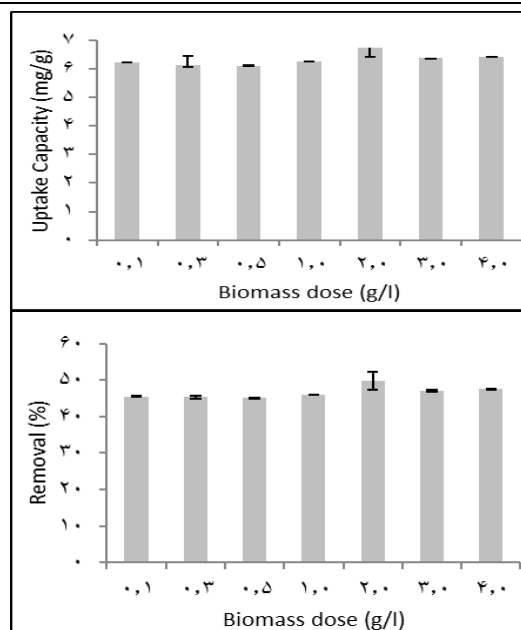
شکل (۲): تاثیر pH اولیه محلول بر درصد حذف و ظرفیت جذب یون‌های کادمیم

تاثیر مقدار جاذب در محلول بر مقدار جذب یون‌های کادمیم

با توجه به اهمیت مقدار جاذب مورد استفاده در فرآیند جذب به



شکل (۴): تاثیر غلظت اولیه یون‌های فلزی بر درصد حذف و ظرفیت جذب یون‌های کادمیم



شکل (۳): تاثیر مقدار جاذب بر درصد حذف و ظرفیت جذب یون‌های کادمیم

تاثیر غلظت اولیه یون‌های فلزی بر میزان جذب یون‌های کادمیم

تاثیر فرآیند جذب و واجذب بر کارایی جاذب در جذب یون‌های کادمیم

درصد حذف و ظرفیت جذب یون‌های کادمیم تحت تاثیر مقدار اولیه یون‌های فلزی در محدوده ۵۰-۳۰۰ mg/l بررسی شدند. نتایج گزارش شده در شکل (۴) نشان می‌دهند که با افزایش غلظت اولیه یون‌های فلزی درصد جذب و ظرفیت جذب تعادلی جاذب افزایش می‌یابد و در ۱۰۰ mg/l به حداکثر مقدار می‌رسد. با افزایش غلظت اولیه یون‌های فلزی، تعداد یون‌های در حال رقابت برای واکنش با گروه‌های فعال سطح جاذب افزایش می‌یابد در نتیجه مکان‌های فعال جاذب اشباع می‌شود (Ghorbani & Younesi, 2008). به عبارت دیگر ظرفیت جذب با زیاد شدن غلظت یون‌های فلزی در محلول افزایش می‌یابد. علاوه بر آن افزایش غلظت یون‌های فلزی، سبب افزایش تعداد برخورد بین یون‌های فلزی و جاذب می‌شود که این پدیده به نوبه خود فرآیند جذب را تسریع می‌کند (Kumar, 2008). در ادامه با افزایش بیشتر غلظت اولیه یون‌های فلزی، درصد حذف و ظرفیت جذب یون‌های فلزی کاهش می‌یابد که دلیل این امر پر شدن باندهای تبادل یونی و امکان جای‌گیری کمتر یون‌های فلزی بر روی سطح جاذب است. نتایج مطالعه Kumar et al., (2006) در مورد حذف مس توسط پودر جلبک سبز نیز تاییدکننده همین موضوع است.

تاثیر فرآیند جذب و واجذب بر کارایی جاذب در جذب یون‌های کادمیم

بازجذب یون‌های فلزی قرار گرفته بر روی جاذب از نظر بررسی کارایی دوباره جاذب، برای استفاده در فرآیند جذب یون‌های فلزی در محلول‌های آبی دارای اهمیت بالایی است. استفاده از مواد جاذب در فرآیند تصفیه فاضلاب نه تنها از نظر درصد حذف و ظرفیت جذب تعادلی یون‌های فلزی حایز اهمیت است، بلکه توانایی دوباره جاذب برای استفاده در فرآیند تصفیه نیز بسیار مهم و نشانگر صرفه اقتصادی و توانایی چند بار استفاده از جاذب در حذف یون‌های فلزی از محلول‌های آبی است (Bayramoğlu et al., 2006). تحقیق‌های مربوط به استفاده از جاذب‌ها با استفاده از مواد بیولوژیکی مختلفی صورت گرفته است. در تحقیق حاضر استفاده از اسیدکلریدریک، اسیدنیتریک و اسیدسولفوریک برای شستشوی جاذب انجام شد. نتایج نشان دادند که کارایی جذب، طی مرحله بعدی استفاده از جاذب برای اسیدکلریدریک، اسیدنیتریک و اسیدسولفوریک به ترتیب دارای کاهش ۱۰، ۲۵ و ۴۰ درصدی بودند. البته ظرفیت جذب تعادلی یون‌های فلزی طی مراحل جذب-بازجذب و استفاده دوباره از جاذب در آزمایش‌های جذب تغییر چشم‌گیری را نشان نداد.

جاذبی بیولوژیکی و کم هزینه با جاذب‌های شیمیایی مورد مقایسه قرار گیرد. نتایج گزارش شده در جدول (۱) نشان دادند که مواد شیمیایی فوق‌الذکر به ترتیب دارای درصد حذفی برابر ۴۷/۳۶٪، ۴۸/۰۶٪، ۴۷/۶۱٪، ۴۷/۷۶٪، ۴۷/۸۴٪ و ظرفیت جذب تعادلی برابر ۳/۳۱ mg/g، ۳/۳۴ mg/g، ۳/۳۳ mg/g، ۳/۳۳ mg/g و ۳/۳۴ mg/g بودند. بنابراین، با توجه به این که درصد حذف برای مواد سنتزی دارای تفاوت کم و فقط چند درصدی بالاتر از برگ گیاه سیر است و از طرفی ظرفیت جذب تعادلی مواد جاذب سنتزی، خیلی کمتر از ماده بیولوژیکی مورد استفاده در تحقیق حاضر است، بنابراین استفاده از پودر گیاه سیر که نیاز به مواد شیمیایی ندارد، در دسترس و دورریز محصولات کشاورزی است و در صورت استفاده در فرآیند جذب آلاینده‌ها در فاضلاب نیز لجن سمی و ثانویه تولید نمی‌کند نسبت به مواد شیمیایی با کارایی مشابه و حتی کمتر از نظر زمان رسیدن به ظرفیت تعادلی دارای کارایی بالاتر و اولویت در استفاده است. این مطالب مطلوبیت بالا و توانایی به کارگیری برگ گیاه سیر را به منظور پاکسازی و حذف مواد آلاینده به خصوص فلزهای سنگین و سمی از جریان‌های آبی واقعی و پساب تایید می‌نماید.

بنابراین، برگ گیاه سیر قابلیت استفاده دوباره پس از شستشو با مواد اسیدی در جذب یون‌های فلزی را داراست.

مقایسه کارایی جذب و حذف یون‌های فلز کادمیم توسط پودر برگ گیاه سیر با جاذب‌های سنتزی

جذب سطحی فلزهای سنگین در سال‌های اخیر توسعه یافته است و شکل‌های مختلفی از دور ریزهای گیاهی مانند شلتوک برنج، خاک اره و پوست کاج به طور وسیعی به عنوان جاذب فلزات سنگین استفاده شده‌اند (Nuhoglu & Oguz, 2003). در تحقیق حاضر نیز از برگ گیاه سیر به عنوان جاذبی بیولوژیکی در محلول‌های آبی برای حذف یون‌های فلز کادمیم بهره‌گیری شد. همان‌طور که در بخش‌های قبلی ذکر شد بهینه‌سازی فاکتورهای pH، مقدار بیوماس جاذب و غلظت اولیه یون‌های فلزی در محلول صورت گرفت و به ترتیب در مقادیر ۵، ۱ g/l و ۱۰۰ mg/l درصد حذف ۴۵/۶۳٪ و ظرفیت جذب ۶/۲۵ mg/g به دست آمد. به منظور بررسی توانایی و کارایی پودر برگ گیاه سیر در حذف یون‌های کادمیم از محلول، چند ماده سنتزی و شیمیایی دیگر شامل سلولز، سلولز دی‌آلدئیدی، سلولز آکرلیدین، سلولز استات و سلولز بنزآلدئید نیز در شرایط بهینه به دست آمده، مورد آزمایش قرار گرفتند تا نتایج تحقیق حاضر به عنوان

جدول (۱): مقایسه کارایی جذب و حذف یون‌های فلز کادمیم توسط پودر برگ گیاه سیر با جاذب‌های سنتزی

نام جاذب	درصد حذف (%)	ظرفیت جذب (mg/g)
برگ سیر	۴۵/۶۳	۶/۲۵
سلولز	۴۷/۳۶	۳/۳۱
سلولز آلدئید دار شده	۴۸/۰۶	۳/۳۴
سلولز آمین دار	۴۷/۶۱	۳/۳۳
سلولز استات	۴۷/۷۶	۳/۳۳
۲-آمینو پیریدین تثبیت شده بر روی سلولز	۴۷/۸۴	۳/۳۴

سلامتی انسان‌هاست. آلودگی کادمیم با سرعت قابل توجهی از شروع انقلاب صنعتی افزایش یافته است. سمیت کادمیم در گیاه ناشی از واکنش این عنصر با گروه سولفیدریل موجود در ساختار آنزیم‌ها و پروتئین‌هاست. بعلاوه اینکه مقادیر بالای کادمیم به دلیل ایجاد اختلالات متابولیسمی، تولید انواع اکسیژن فعال را در سلول افزایش داده و منجر به وقوع تنش اکسیداتیو در گیاه می‌شود. در برخی از مطالعه‌ها نشان داده شده است که توانایی

نتیجه‌گیری

آلودگی خاک‌ها و گیاهان با فلزهای سنگین، یک مشکل جدی و در حال گسترش است. تحقیق حاضر با هدف بررسی میزان جذب کادمیم توسط برگ گیاه سیر انجام شد. هر چند که کادمیم یکی از فلزهای سنگین غیرضروری و در غلظت‌های پایین برای گیاهان سمی نیست، اما تجمع کادمیم در خاک و آب در حال حاضر به عنوان یک معضل در محیط‌زیست و مشکل‌ساز برای

پساب است. متغیرهای pH اولیه محلول، مقدار جاذب مورد استفاده در محلول و غلظت اولیه یون‌های فلزی بر حذف یون‌های فلزی از محلول موثر می‌باشند. حداکثر درصد جذب در $\text{pH} = 5$ ، مقدار جاذب 0.1 g/l و مقدار یون‌های کادمیم 4 mg/g 100 برابر با $45/63$ % و میزان ظرفیت جذب تعادلی $6/25$ به دست آمد. بنابراین، برگ گیاه سیر بدون نیاز به هیچ آماده‌سازی قادر به حذف حدود نیمی از یون‌های فلز سنگین کادمیم از محلول‌های آلوده در pH نزدیک به خنثی با نیاز به مقدار خیلی کم ماده جاذب و دارای توانایی حذف غلظت بالای یون‌های فلزی است.

تحمل به کادمیم در گیاهان قادر به جلوگیری از انتشار کادمیم یا غیرسمی نمودن آن در گیاه می‌شود. سیر با مقدار ریشه زیاد و مقدار بیوماس و محصول بالا می‌تواند مقادیر قابل توجهی از کادمیم را از منابع آب و خاک جمع‌آوری کند. فلز کادمیم با میزان تحرک بالا به آسانی از سطح ریشه گیاهان جذب شده، به بافت چوبی آنها حرکت کرده و در قسمت‌های بالایی گیاه تجمع می‌یابد به طوری که تجمع کادمیم در قسمت‌های هوایی گیاه، بیشتر از قسمت‌های زمینی (غده یا ریشه) خواهد بود. نتایج حاصل از تحقیق حاضر نشان می‌دهد که پودر برگ گیاه سیر به دلیل داشتن مساحت سطح بالا و داشتن گروه‌های عاملی سولفیدریلی، جاذبی موثر و کارا برای حذف یون‌های کادمیم از

فهرست منابع

- Abdel-Ghani, N. E. D. & El-Chaghaby, G. A. 2007. Influence of operating conditions on the removal of Cu, Zn, Cd and Pb ions from wastewater by adsorption, International Journal Environment Science Technology, 4(4): 451-456.
- Abdel-Ghani, N. E. D. & El-Chaghaby, G. A. 2008. The use of low cost and environment friendly materials for the removal of heavy metals from aqueous solutions, Current World Environment Journal, 3(1): 31-38.
- Aguiló, J.; Naeimi, A.; Bofill, R.; Bunz, H.M.; Liobet, A. & Escriche, L. 2014. Dinuclear ruthenium complexes containing a new ditopic phthalazin-bis(triazole) ligand that promotes metal-metal interactions, New Journal of Chemistry, 38: 1980-1987
- Algarra, M.; Jiménez, M.V.; Rodríguez-Castellón, E.; Jiménez-López, A. & Jiménez-Jiménez, J. 2005. Heavy metals removal from electroplating wastewater by aminopropyl-Si MCM-41, Chemosphere, 59: 779-786.
- Azzam, F.; Galliot, M.; Putaux, J.L.; Heux, L. & Jean, B. 2015. Surface peeling of cellulose nanocrystals resulting from periodate oxidation and reductive amination with water-soluble polymers, Cellulose, 3701-3714
- Bayramoğlu, G.; Celik, G. & Arica, M.Y. 2006. Studies on accumulation of uranium by fungus *Lentinus sajor-caju*, Journal of Hazardous Materials, 136: 345-353.
- Božić, D.; Gorgievski, M.; Stanković, V.; Štrbac, N.; Šerbula, S. & Petrović, N. 2013. Adsorption of heavy metal ions by beech sawdust-Kinetics, mechanism and equilibrium of the process, Ecological Engineering, 58: 202-206.
- Chen, D. & Ven T.G. 2016. Morphological changes of sterically stabilized nanocrystalline cellulose after periodate oxidation, Cellulose, 23: 1051-1059.
- Danial, W. H.; Majid, Z. A.; Muhid, M. N. M.; Triwahyono, S.; Bakar, M. B. & Ramli, Z. 2015. The reuse of wastepaper for the extraction of cellulose nanocrystals, Carbohydrate Polymer, 118: 165-169.
- Das, P.; Samantaray, S. & Rout, G.R. 1997. Studies on cadmium toxicity in plants: a review, Environmental Pollution, 98: 29-36.
- Genç, ö.; Yalçınkaya, Y.; Büyüktuncel, E.; Denizli, A.; Arıca, M.Y. & Bektas, S. 2003. Uranium recovery by immobilized and dried powdered biomass: characterization and comparison, International Journal of Mineral Processing, 68: 93-107.
- Ghorbani, F. & Younesi, H. 2008. Removal of cadmium ions by *Saccharomyces cerevisiae* biomass from aqueous solutions, Journal of water and wastewater, 68: 33-39. (in Persian)
- Grant, C.A.; Buckley, W.T.; Bailey, L.D. & Selles, F. 1998. Cadmium accumulation in crops, Canadian Journal of Plant Science, 78: 1-17.
- Haghiri, F. 1973. Cadmium uptake by plants, Journal of Environmental Quality, 2: 93-(in Persian).

- Heydari, A.; Younesi, H. & Mehraban, Z. 2010. Removal of mixtures of lead, nickel and cadmium metal ions from aqueous solutions using modified MCM-41 nanocavity, *Journal of water and wastewater*, 21(1): 25-33. (in Persian)
- Honarmand, M.; Naeimi, A. & Zahedifar, M. 2017. Nanoammonium salt: a novel and recyclable organocatalyst for one-pot three-component synthesis of 2-amino-3-cyano-4*H*-pyran derivatives, *Journal of Iranian Chemical Society*, 14:1875-1888. (in Persian)
- Jiang, W.; Liu, D. & Hou, W. 2001. Hyperaccumulation of cadmium by roots, bulbs and shoots of garlic (*Allium sativum* L.), *Bioresource Technology*, 76: 9-13.
- Jin, L.; Li, W.; Xu, Q. & Sun, Q. 2015. Amino-functionalized nanocrystalline cellulose as an adsorbent for anionic dyes, *Cellulose*, 22: 2443-2456.
- Kumar, Y.P.; King, P. & Prasad, V. 2006. Removal of copper from aqueous solution using *Ulva fasciata* sp.- A marine green algae. *Journal of hazardous materials*, 137(1): 367-373.
- Kumar, R.; Bishnoi N.; Garima, J.R. & Bishnoi, K. 2008. Biosorption of chromium(VI) from aqueous solution and electroplating wastewater using fungal biomass, *Chemical Engineering Journal*, 135: 202-208.
- Naeimi, A.; Saeednia, S.; Yoosefian, M.; Rudbari, H. A. & Nardo, V.M. 2015. A Novel Dinuclear Schiff Base Copper Complex as an Efficient and Cost Effective Catalyst for Oxidation of Alcohol: Synthesis, Crystal structure, and Theoretical Studies, *Journal of Chemical Science*, 127: 1321-1328. (in Persian)
- Naeimi, A.; Amiri, A. & Ghasemi, Z. 2017. A novel strategy for green synthesis of colloidal porphyrins/silver nanocomposites by *Sesbania sesban* plant and their catalytic application in the clean oxidation of alcohols, accepted in *Journal of Taiwan Institute Chemical Engineers*. (in Persian)
- Nuhoglu, Y. & Oguz, E. 2003. Removal of copper(II) from aqueous solutions by biosorption on the cone biomass of *Thuja orientalis*, *Process Biochemistry*, 38: 1627-1631.
- Malkotian, M. & Heratinejad tourbati, A. 2013. Investigation of removal efficiency of heavy metals (Cu, Cd and Pb) on saffron leaf in aqueous solutions and determination of adsorption isotherms, *Journal of Torbat Heydariyeh university of medical sciences*, 3: 15-23. (in Persian)
- Moreno, A. L.; Tejada, D.C.; Calbo, J.; Naeimi, A.; Bermejo, E. & Orti, E. 2014. Biomimetic oxidation of pyrene and related aromatic hydrocarbons. Unexpected electron accepting abilities of pyrenequinones, *Chemical Communication (Camb)*, 50: 9372-9375.
- Pasha Zanosi, M.; Raisi, M. & Kurd, B. 2010. Tree leaf ability to remove metal ions from wastewater (Case study: Kojour Noshahr Section), *Journal of science and technology in natural resources*. (in Persian)
- Raftari, H.; Mossami, H.; Ghanji dust, H. & Ayati, B. 2011. The effect of natural adsorbents on the removal of copper and lead, *Journal of environmental science*, 8(3): 97-108. (in Persian)
- Saremi Rad, B.; Esfandiari, A.; Shokr pour, M.; Sofalian, A.; Avans, A. & Mousavi, B. 2014. Effect of cadmium on some morphological and physiological properties of wheat at seedling stage. *Journal of plant research (Iranian journal of biology)*, 27(1): 1-11. (in Persian)
- Tabande, L. & Taheri, M. 2016. Evaluation of copper, zinc, cadmium and lead exposure to heavy metals in vegetables in zanzan province, *Journal of health and environment*, 9(1): 41-56. (in Persian)
- Vögeli-Lange, R. & Wagner, G.J. 1990. Subcellular localization of cadmium and cadmium-binding peptides in tobacco leaves, *Plant Physiology*, 92: 1086-1093.
- Wagner, G.J.; Sutton, T.G. & Yeargan, R. 1988. Root control of leaf cadmium accumulation in tobacco, *Tobacco Science*, 32: 88-91.
- Weigel, H.J. & Jäger, H.J. 1980. Subcellular distribution and chemical form of cadmium in bean plants, *Plant Physiology*, 65: 480-482.
- Xu, Y.; Qiu, C.; Zhang, X. & Zhang, W. 2014. Crosslinking chitosan into H₃PO₄/HNO₃-NANO₂oxidized cellulose fabrics as antibacterial-finished material, *Carbohydrate Polymer*, 112: 186-194.
- Zhang, D.; Hegab, H.E.; Lvov, Y.; Snow, L.D. & Palmer, J. 2016, Immobilization of cellulase on a silica gel substrate modified using a 3-APTES self-assembled monolayer, *SpringerPlus*, 5, 48.
- Zovar Mousavi, H. & Lotfi, Z. 2012. Utilization of heavy metal ions by olive leaves: Equilibrium and kinetics studies, *Journal of applied chemistry*, 7(23): 49-56. (in Persian)