



نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه علم و صنعت ایران
۳-۵ آذر ماه ۱۳۸۳

حذف کروم شش ظرفیتی توسط زیست توده‌های گیاهی

محمد پازوکی*، شکوه شفیعی^۱ و محبوبه بنی فاطمی^۱

۱. کرج، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده انرژی، گروه محیط زیست

Kahforoushan @ sut.ac.ir

A - 444-ABASNIA @ yahoo.com

چکیده

در این تحقیق زیست توده‌های مختلف جهت حذف کروم شش ظرفیتی غریبال شدند. در ابتدا از میان زیست توده های مختلف یک نوع یونجه با حذف حدود ۹۲ درصد کروم به عنوان زیست توده مناسب انتخاب گردید، سپس شرایط جذب برای این زیست توده بهینه گردید و با غلظت اولیه کروم معادل ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر و زیست توده ۱۵ گرم بر لیتر درصد حذف کروم به ۹۸ که معادل ۶/۵ میلی گرم کروم شش ظرفیتی به ازای هر گرم زیست توده می باشد، در مدت ۲ ساعت رسید.

کلمات کلیدی: جذب زیستی، یونجه، روش پاسخ سطحی، کروم شش ظرفیتی

مقدمه

کروم عنصری فلزی با سمیت بالا می‌باشد که بواسطه استفاده وسیع در صنعت، در بیشتر کشورها به عنوان یک معضل جدی برای محیط زیست، گیاهان، حیوانات و انسان مطرح شده است. کروم در صنایع مختلفی همچون آبکاری و تکمیل فلزات، دباغی چرم و نگهداری چوب کاربرد دارد و به دو فرم متداول سه و شش ظرفیتی به پسابهای این صنایع وارد می‌گردد [۱-۳]. کروم شش ظرفیتی در مقایسه با کروم سه ظرفیتی سمیت بیشتری داشته، عامل ایجاد سرطان، ناراحتیهای کبدی، حساسیتهای پوستی و زخمهای معده و روده در انسان می‌شود [۱ و ۳].

روش عمومی تصفیه پسابهای حاوی کروم ترسیب هیدروکسید کروم سه ظرفیتی می‌باشد. در این روش کروم شش ظرفیتی به کمک مواد احیا کننده به کروم سه ظرفیتی احیا شده و سپس به صورت هیدروکسید رسوب می‌کند. در این روش لجن شیمیایی سمی زیادی تولید می‌شود و با توجه به هزینه بالای آن قادر به احیای کامل کروم شش ظرفیتی نیست. آبهای با غلظتهای پایینتر کروم بوسیله رزینهای تعویض یونی تصفیه می‌شوند. این روش بازده خوبی دارد و لجن زیادی نیز تولید نمی‌کند، لیکن قیمت بسیار بالای رزینها استفاده از این روش را در تصفیه پساب محدود کرده است [۲].

جذب زیستی فلزات با توجه به ارزانی و فراوانی جاذبههای زیستی و فرآیندهای ساده آنها روش مناسبی جهت حذف کروم می‌باشد. زیست توده‌های گیاهی تمایل به جذب اکسیدهای مختلف کروم را دارند. از گیاهان مختلف توانمند به جذب کروم می‌توان به لوبیا، گندم، جو، گل کلم و کلم پیچ اشاره کرد. برخی زیست توده‌های گیاهی فراوان و ارزانقیمت نیز مانند جلبکهای دریایی، سنبل آبی، خاک اره، جلبکهای سبز، قهوه‌ای و قرمز، یونجه و خزه‌ها نیز جهت حذف کروم مناسب می‌باشند [۴-۶].

مهمترین مرحله در هر فرآیند بیولوژیکی بهینه سازی شرایط فرآیند می‌باشد. روش پاسخ سطح یکی از روشهای عاملی بهینه‌سازی می‌باشد. طرح عاملی برای تعداد زیادی از متغیرها مفید می‌باشد و تعداد زیادی آزمایش را بطور همزمان انجام داده و تداخل اثرها نیز در آن مشخص می‌شود [۷]. روش پاسخ سطح ارتباطات موجود میان یک دسته از متغیرهای آزمایشگاهی را با پاسخهای اندازه‌گیری شده به صورت یک مدل نشان می‌دهد. این مدل معمولاً یک معادله رگرسیون می‌باشد و پاسخ بهینه با اپتیمم کردن این معادله بدست می‌آید. غالباً معادلات رگرسیون با مقادیر کد شده بدست می‌آیند، این مقادیر آزمایشگاهی با توجه به معادله زیر کد می‌شوند.

$$x_i = (X_i - X_i^*) / \Delta X_i$$

که x_i مقدار کد شده متغیر غیر وابسته ΔX_i مقدار غیر کد شده متغیر X_i^* مقدار غیر کد شده متغیر X_i مقدار مرکزی^۱ و ΔX_i مقدار متغیر مرحله‌ای^۲ x_i می‌باشد. یک آزمایش پاسخ سطحی با N متغیر دارای $2^N + 2N + 6$ آزمایش بوده و هر متغیر دارای ۵ سطح می‌باشد. سطوح متغیرها به این صورت تعریف می‌شوند که یک سطح پایین (-۱) و یک سطح بالا (+۱) برای هر متغیر در نظر گرفته می‌شود. میانگین سطح

^۱ Central point

^۲ Step change value

بالا و سطح پایین، سطح سوم (۰) می‌باشد که نقطه مرکزی نامیده می‌شود. تفاوت سطح مرکزی با هر یک از سطوح بالا و پایین (۱- یا ۱+) را با ΔX_i نشان داده و مقدار متغیر مرحله‌ای نامگذاری می‌شود. مثبت و منفی جذر تعداد متغیر، نقاط ویژه^۳ کد شده $(-N^{1/2}, +N^{1/2})$ را بیان می‌کند که با α نشان داده می‌شود. 2^N آزمایش از کل آزمایشها با توجه به سطوح بالا و پایین (۱+ و ۱-)، یک سری آزمایش فاکتوریال کامل در ترکیب مرکزی^۴، $2N$ آزمایشها در نقاط ویژه $(-N^{1/2}, +N^{1/2})$ و عدد ثابت ۶ تعداد تکرار یک آزمایش که همه متغیرهای آن در نقطه مرکزی (۰) هستند، می‌باشد. با توجه به پاسخهای بدست آمده از این آزمایشات مدل به صورت یک معادله رگرسیون ارائه می‌شود و حل معادله رگرسیون پاسخهای بهینه را می‌دهد. میزان نزدیکی مدل به پاسخها با روش آنالیز واریانس^۵ (ANOVA) سنجیده می‌شود. بهترین معیار سنجش ضریب اندازه‌گیری^۶ (R^2) می‌باشد که هر چه به یک نزدیکتر باشد، نتایج آزمایشها با مدل بیشتر مطابقت دارند که R^2 اندازه میانگین تغییرات اندازه‌گیری شده با مدل می‌باشد [۸ و ۹].

در این تحقیق از زیست‌توده‌های گیاهی متفاوتی به منظور انتخاب زیست‌توده مناسب و بهینه سازی شرایط حذف کروم شش ظرفیتی استفاده گردید. سپس بهینه سازی شرایط بر روی زیست‌توده انتخابی به روش پاسخ سطح انجام گردید.

مواد و روشها

زیست‌توده

در این تحقیق چند نوع زیست‌توده جهت جداسازی کروم استفاده گردید. این زیست‌توده‌ها عبارت از صدف شسته شده و خشک شده به صورت دانه‌ای و پودر شده، فلس ماهی شسته شده و خشک شده، سیوس به شکل خرد و پودر شده، دو نوع یونجه خشک شده و تفکیک شده به برگ و ساقه، شنبلیله تمیزشده، خشک شده و مجزا شده به برگ و ساقه، کاه جو و کاه گندم می‌باشند.

اندازه‌گیری درصد حذف کروم

اندازه‌گیری غلظت کروم شش ظرفیتی به روش رنگ‌آمیزی با دی‌فنیل کربازاید و استفاده از اسپکتروفتومتر PYE UNICAM در طول موج ۵۴۰ نانومتر انجام شده است. در صد جذب کروم با تفاضل غلظت نمونه از شاهد تقسیم بر غلظت شاهد بدست آمده است [۱۰].

تهیه محلول کروم

محلول مورد نظر برای آزمایشات از حل کردن ۵۰ و ۱۴۱/۴ میلی‌گرم دی‌کرومات پتاسیم در یک لیتر آب و تشکیل محلولهای ۱۷/۷ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر کروم شش ظرفیتی بدست آمد.

شرح آزمایشات

روش انجام آزمایشات بدین صورت بود که ۵۰ میلی‌لیتر از محلولهای کروم با غلظت تعیین شده به فلاسکه‌های ۳۵۰ میلی‌لیتری اضافه شد و زیست‌توده نیز به میزان مشخص به آن اضافه گردید و فلاسکه‌ها روی شیکر با

³ Star point

⁴ Central Composite

⁵ Analysis of variance

⁶ Determination Coefficient

سرعت ۱۶۰ دور بر دقیقه در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد قرار داده شدند و از آنها در فواصل زمانی معین نمونه برداری و کروم آنها اندازه گیری شد. از هر نمونه دو فلاسک تهیه و نتایج گزارش شده میانگین دو بار تکرار می باشند. آزمایشات در مراحل مختلف انجام شد. ابتدا با شرایط یکسان جذب زیست توده ها مقایسه و زیست توده برتر انتخاب گردید که شرایط یکسان غلظتهای ۱۷/۷ و ۵۰ mg/l کروم شش ظرفیتی و ۱۵g/l زیست توده بود. سپس برگ و ساقه زیست توده برگزیده تفکیک و آزمایشات با غلظت ۵۰ mg/l کروم شش ظرفیتی و ۱۵g/l زیست توده انجام شد. در مرحله بعد که جهت بهینه کردن شرایط حذف و انتخاب غلظت مناسب زیست توده و کروم از روش پاسخ سطح با دو فاکتور غلظت کروم و مقدار زیست توده استفاده شد. با این روش و داشتن دو فاکتور جمعاً ۱۳ آزمایش انجام شد که جدول ۱ مقادیر کد شده و واقعی را در روش پاسخ سطح با یکدیگر مقایسه می کند و جدول ۲ چگونگی انجام آزمایشات و غلظت مواد را برای هر آزمایش بیان می کند. سپس آزمایش نهایی با مقادیر بهینه بدست آمده جهت اطمینان از صحت آزمایش و نتایج انجام گردید.

جدول ۱- مقایسه مقادیر واقعی و کد شده در روش پاسخ سطح

| مقدار کد شده | ۱/۴۱۴ | ۱/۰۰۰ | ۰ | -۱/۰۰۰ | -۱/۴۱۴ |
|-----------------------|---------|---------|--------|--------|--------|
| مقدار کروم (mg/l) | ۱۱۰/۳۶۰ | ۱۰۰/۰۰۰ | ۷۵/۰۰۰ | ۵۰/۰۰۰ | ۳۹/۶۴۰ |
| مقدار زیست توده (g/l) | ۲۲/۰۷۰ | ۲۰/۰۰۰ | ۱۵/۰۰۰ | ۱۰/۰۰۰ | ۷/۹۳۰ |

جدول ۲- طرح آزمایش پاسخ سطح

| شماره آزمایش | غلظت کروم (mg/l) | غلظت زیست توده (g/l) |
|--------------|------------------|----------------------|
| ۱ | ۷۵/۰۰ | ۱۵/۰۰ |
| ۲ | ۱۱۰/۳۶ | ۱۵/۰۰ |
| ۳ | ۱۰۰/۰۰ | ۱۰/۰۰ |
| ۴ | ۷۵/۰۰ | ۷/۹۳ |
| ۵ | ۵۰/۰۰ | ۲۰/۰۰ |
| ۶ | ۱۰۰/۰۰ | ۲۰/۰۰ |
| ۷ | ۷۵/۰۰ | ۱۵/۰۰ |
| ۸ | ۵۰/۰۰ | ۱۰/۰۰ |
| ۹ | ۷۵/۰۰ | ۲۲/۰۷ |
| ۱۰ | ۷۵/۰۰ | ۱۵/۰۰ |
| ۱۱ | ۷۵/۰۰ | ۱۵/۰۰ |
| ۱۲ | ۷۵/۰۰ | ۱۵/۰۰ |
| ۱۳ | ۷۵/۰۰ | ۱۵/۰۰ |

بحث و نتیجه گیری

غربال زیست توده‌ها

در آزمایشات اولیه که جهت انتخاب زیست توده انجام گردید درصد جذب نمونه‌ها پس از ۲ و ۴ ساعت اندازه گیری شد. نتایج این آزمایشات در جدول ۳ ارائه شده است. با توجه به نتایج ارائه شده در جدول ۳ یونجه نوع دوم با جذب حدود ۹۲٪ برای غلظت اولیه ۱۷/۷ میلی گرم بر لیتر کروم شش ظرفیتی به عنوان زیست توده مناسب جهت حذف کروم انتخاب گردید. نتایج ارائه شده میانگین دو مرتبه تکرار می باشند.

بررسی مکانیزم جذب کروم توسط یونجه

جهت بررسی چگونگی جذب کروم توسط یونجه برگ و ساقه آن تفکیک و آزمایشات جداگانه‌ای با برگ و ساقه مجزا در غلظت کروم معادل ۵۰ mg/l و زیست توده ۱۵g/l در مدت ۴ ساعت انجام گردید، نتایج نشان داد (جدول ۴) که برگ یونجه درصد جذب خیلی بالاتری نسبت به ساقه آن دارد و در آزمایشات بعدی از برگ یونجه تمیز و خشک شده استفاده گردید. مطالعات انجام شده نشان داده که حذف کروم به هر (دو شکل سه و شش ظرفیتی) ابتدا در سطح یونجه صورت می گیرد. بر اساس یک گزارش سیستم انتقال سولفاتی در جذب کرومات توسط گیاهان دخیل می باشد. بر اساس گزارشهای دیگر مکانیزم جذب کروم سه و شش ظرفیتی کاملاً متفاوت می باشد. اتصال کروم سه ظرفیتی به یونجه از طریق اتصال به لیگاندهای کربوکسیل می باشد و افزایش دما جذب کروم سه را افزایش می دهد، در حالیکه جذب کروم شش با تغییرات دما ثابت می ماند. مکانیزم حذف کروم شش ظرفیتی متفاوت می باشد. هر چند به نظر می رسد که یونجه به عنوان رزینهای کاتیونی عمل می کند و کروم شش را به سه احیا می کند لیکن متأسفانه مکانیزم آن هنوز شناخته نشده است [۱، ۴ و ۵].

جدول ۳- نتایج آزمایشات انتخاب زیست توده

| میانگین درصد جذب کروم شش ظرفیتی ۱۷/۷mg/l | | میانگین درصد جذب کروم شش ظرفیتی ۵۰mg/l | | زیست توده |
|--|--------------|--|--------------|-------------------|
| پس از ۴ ساعت | پس از ۲ ساعت | پس از ۴ ساعت | پس از ۲ ساعت | |
| ۲/۴ | ۵/۸ | - | - | خاک صدف |
| - | ۳/۲ | - | - | دانه صدف |
| ۱۹/۱ | ۱۹/۸ | ۱۴/۱ | ۲۶/۱ | فلس ماهی |
| - | ۲/۲ | - | - | سبوس |
| ۵/۱ | ۴ | ۱۶/۲ | ۱۴/۶ | پودر سبوس |
| ۵۵/۴ | ۳۸/۱ | ۲۹/۹ | ۳۱/۲ | یونجه ۱ |
| ۹۲/۵ | ۹۲/۲ | ۷۵ | ۷۷/۲ | یونجه ۲ |
| ۷۳/۲ | ۸۰/۷ | ۴۵/۹ | ۴۴/۷ | برگ شنبلله |
| ۱۹/۴ | ۲۲/۷ | ۶/۸ | ۱۲/۳ | ساقه شنبلله |
| ۳۱/۴ | ۴۲/۴ | ۱۹/۷ | ۲۱/۲ | برگ و ساقه شنبلله |
| ۸/۶ | ۱۱/۵ | - | ۲/۷ | کاه جو |
| ۱۱/۲ | ۱۲/۹ | - | ۲۰/۴ | کاه گندم |

جدول ۴- نتایج آرمایش با برگ و ساقه یونجه

| زمان | ساقه | برگ |
|--------|------|------|
| ۲ ساعت | ۳۰/۲ | ۹۳/۵ |
| ۴ ساعت | ۱۷/۱ | ۶۷/۱ |

بهینه‌سازی جذب کروم با استفاده از روش پاسخ سطح

بهینه‌سازی شرایط به روش پاسخ سطح با برگ یونجه انجام شد و چگونگی و ترتیب انجام آزمایشات در جدول ۱ و ۲ ارائه شد. جدول ۵ درصدهای جذب هر کدام از آزمایشهای این مرحله را نشان می‌دهد. با توجه به آزمایشات انجام شده و نتایج به دست آمده معادله رگرسیون مناسب این روش به صورت زیر می‌باشد.

$$y = 86.34808 + 0.049478A + 0.73369B + 1.89900 \times 10^{-4} A^2 - 0.022052B^2 - 1.39000 \times 10^{-3} AB$$

این معادله با نرم افزار مطلب در محدوده ۵۰-۱۰۰ mg/l برای کروم و ۱۰-۲۰ g/l برای زیست‌توده بهینه گردید. نتایج بهینه ۱۰۰ mg/l کروم شش ظرفیتی و ۱۵ g/l یونجه بود که طبق معادله بایستی جذبی در حدود ۹۷ درصد داشته باشد. آزمایش نهایی با مقادیرهای بهینه به دست آمده انجام شد و ۹۸ درصد جذب پس از گذشت ۲ ساعت از شروع آزمایش به دست آمد که همین ۲ ساعت بعنوان زمان بهینه تعیین گردید.

جدول ۵- نتایج آزمایش پاسخ سطح

| شماره نمونه | جذب ۲ ساعت | جذب ۴ ساعت |
|-------------|------------|------------|
| ۱ | ۹۵/۸ | ۸۳/۴ |
| ۲ | ۹۷/۸ | ۹۰/۴ |
| ۳ | ۹۷/۱ | ۶۱/۷ |
| ۴ | ۹۴/۵ | ۵۶/۴ |
| ۵ | ۹۴/۲ | ۹۵/۵ |
| ۶ | ۹۶/۵ | ۹۴/۷ |
| ۷ | ۹۵/۴ | ۰۳/۱ |
| ۸ | ۹۴/۱ | ۸۷/۰ |
| ۹ | ۹۴/۰ | ۹۷/۰ |
| ۱۰ | ۹۵/۰ | ۹۲/۷ |
| ۱۱ | ۹۵/۶ | ۹۵/۸ |
| ۱۲ | ۹۶/۳ | ۹۳/۰ |
| ۱۳ | ۹۳/۴ | ۹۴/۸ |

نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج بیان شده در جدول ۳ ابتدا یونجه نوع دوم به عنوان زیست‌توده مناسب با بیش از ۹۲٪ حذف کروم شش ظرفیتی از میان زیست‌توده‌های آزمایش شده انتخاب گردید. سپس جهت افزایش درصد جذب آزمایشات مختلفی بر روی این زیست‌توده انجام گردید. نتایج ارائه شده در جدول ۴ نشان می‌دهد که برگ یونجه درصد حذف بسیار بالاتری نسبت به ساقه‌های آن دارد. با بهینه‌سازی به روش پاسخ سطح بهترین حذف ۹۸ درصد با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر کروم شش ظرفیتی و ۱۵ گرم بر لیتر یونجه و بهترین زمان برای به دست آوردن نتیجه مناسب ۲ ساعت می‌باشد که بعد از آن ممکن است درصد حذف کاهش یابد که بستگی به توانایی گیاه در نگهداری کروم و عدم مسمومیت گیاه در اثر کروم دارد. با توجه به نتایج به دست آمده هر گرم برگ یونجه خشک شده توانایی حذف ۶/۵ میلی‌گرم کروم شش ظرفیتی را دارد.

منابع و مراجع

1. K. Dokken, G. Games, I. Herrera, K. J. Tiemann, N. E. Pingitore, R. R. Chianelli, J. L. Gardea-Torresdey, Characterization of Chromium(VI) Bioreduction and Chromium(III) Binding to Alfalfa Biomass, Proceeding of the Conference on Hazardous Waste Research, 1999.
2. D. Park, Y. Yun, J. M. Park, Removal Of Chromium With Ecklonia Biosorbent, www.postech.ac.kr/ce/great/publication/interconfer/interconfer16.pdf.
3. J.L. Gardea-Torresdey, J.H. Gonzalez, K.J. Tiemann, O. Rodriguez, Biosorption of Cadmium, Chromium, Lead, and Zinc by Biomass of Medicago Sativa (Alfalfa), the Proceedings of the HSRC/WERC Joint Conference on the Environment, published in hard copy and on the Web by the Great Plains/Rocky Mountain Hazardous Substance Research Center, May 1996.
4. C. Cervantes, J. C. Garcia, S. Devars, F. G. Corona, H. L. Tavera, Interaction of Chromium with Microorganisms and Plant, FEMS Microbiology Reviews, 25, 335-347, 2001.
5. S. Schiewer, M. H. Wong, Ionic Strength Effects in Biosorption of Metals by Marine Algae, Chemosphere, 41(1-2), 271-282, 2000.
6. Y. S. Yun, D. Park, J. M. Park, B. Volesky, Biosorption of Trivalent Chromium on the Brown Seaweed Biomass, Environmental Science Technology, 35, 21, 4353-4358, 2001.
7. P. W. Araujo. R. G. Breton, Experimental Design, Analytical Chemistry, 15, 1, 26-31, 1996.
8. R. Sen, Response Surface Optimization of the Critical Media Components for the Production of Surfactin, Journal Chemical Technology Biotechnology, 68, 263-270, 1997.
9. D. C. Montgomery, Design and Analysis of Experiment, John Wiley, 5thed, 2000
10. D. Eaton, L. S. Clesceri, A. E. Greenergy, Standard Method for the Examination of Water and Wastewater, John Wiley, 19th ed, 1995.