

بررسی کارایی برخی از جاذب‌های آلی در حذف کادمیوم از محلول‌های آبی

ابراهیم سپهر^{۱*}، امیر توسن^۲

۱. دانشیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

۲. کارشناس ارشد علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۹/۱۱ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۴/۴/۳۰)

چکیده

استفاده از جاذب‌های آلی برای حذف فلزات سنگین از آب به‌جای جاذب‌های گران‌قیمت به‌خصوص در کشورهای در حال توسعه بسیار مناسب است. در این مطالعه هم‌دماهای جذب کادمیوم و کاربرد برخی جاذب‌های آلی (ساقه آفتابگردان، بقایای هرس سیب و انگور) در حذف کادمیوم از سیستم محلول با غلظت اولیه کادمیوم (۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر) در سه سطح pH (۴، ۶، ۸) بررسی شد. نتایج نشان داد که هر سه جاذب آلی کارایی نسبتاً بالایی در حذف کادمیوم از سیستم محلول داشتند. با افزایش غلظت اولیه کادمیوم، کارایی حذف کاهش پیدا کرد، ولی با افزایش pH افزایش یافت، به‌طوری‌که در pH_۸ و غلظت اولیه کمتر از ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، بالاترین کارایی حذف برای هرسه جاذب به دست آمد. برازش داده‌های آزمایشی با مدل‌های جذب لانگ مویر، فروندلیچ و تمکین نشان داد که مدل‌های لانگ مویر و فروندلیچ نسبت به مدل تمکین برازش بهتری با داده‌های آزمایشی داشتند. بیشترین جذب تک‌لایه‌ای لانگ مویر (q_{max}) برای ساقه آفتابگردان، بقایای هرس سیب و انگور، به ترتیب به‌میزان ۸۹۰۵، ۸۱۵۵ و ۷۸۹۵ میلی‌گرم در کیلوگرم در pH برابر ۸ به دست آمد. در ساقه آفتابگردان پارامترهای ظرفیت جذب (q_{max} , A, K_F) و شدت جذب (K_T , K_L , $1/n$) در مقایسه با بقایای هرس انگور و سیب بیشتر به دست آمد و ساقه آفتابگردان در مقایسه با دو جاذب دیگر کارایی نسبتاً بهتری در حذف کادمیوم از سیستم محلول داشت. فاکتور جداسازی لانگ مویر (R_L) بین ۰/۰۲ - ۰/۸۰ به دست آمد که نشان‌دهنده جذب مطلوب کادمیوم بر روی جاذب‌های بررسی شده است. منفی بودن تغییرات انرژی آزاد گیبس نشان‌دهنده خودبه‌خودی بودن واکنش جذب است.

کلیدواژه‌ها: جاذب‌های آلی، سیستم محلول، کادمیوم، هم‌دماهای جذب، pH.

۱. مقدمه

کادمیوم به طور طبیعی در محیط زیست بر اثر فرسایش و سایش سنگ و خاک و از پس حوادثی همچون فوران آتشفشانی و آتش سوزی جنگل ها ایجاد می شود. بنابراین، به طور طبیعی در هر جایی مثل آب و هوا، خاک و مواد غذایی وجود دارد. در سال های اخیر به کادمیوم به منزله سمی ترین فلز سنگین توجه زیادی شده است. این فلز عنصری بالقوه خطرناک برای سلامت انسان است (Alvarez *et al.*, 2007). غلظت معمول این عنصر در خاک ها ۰/۰۱ تا ۲ میلی گرم بر کیلوگرم و بیشترین غلظت مجاز کادمیوم در آب های آشامیدنی طبق استانداردهای سازمان بهداشت جهانی کمتر از ۰/۰۰۵ میلی گرم در لیتر است. کادمیوم معمولاً در مناطق صنعتی یافت می شود. این فلز در غلظت های بسیار کم نیز سمی است و موجب کم خونی، شکنندگی استخوان ها، دردهای کلیوی و دردهایی عصبی و پراکنده در انسان به نام ایتای-ایتای می شود.

تخلیه زباله های ناشی از استخراج آلیاژسازی ها، ذوب فلزات، سرامیک سازی ها، آبکاری فلزات، رنگدانه ها، صنایع چوب و پارچه و استخراج سرب و لجن فاضلاب از منابع اصلی ورود کادمیوم به آب هستند (Eckenfelder, 1989). کادمیوم از راه های مختلفی از قبیل مصرف آب آلوده، مواد غذایی گیاهی و تنفس گردوغبار وارد بدن می شود و چون بدن انسان توانایی دفع فلزات را ندارد، در اندام های مختلف بدن تجمع پیدا می کند و موجب آسیب های جدی می شود. بنابراین، حذف یون های فلزی سنگین از فاضلاب برای حفظ سلامت جامعه بسیار مهم است (Zuane, 1990). روش های مختلفی برای حذف فلزات سنگین از فاضلاب ها وجود دارند که شامل: ۱.

رسوب شیمیایی؛ ۲. تبادل یونی؛ ۳. الکترو دیالیز؛ ۴. اسمز معکوس؛ ۵. فیلتراسیون غشایی و ۶. جذب هستند (Gavrilescu *et al.*, 2009). در میان روش های ذکر شده در حال حاضر جذب به منزله یک روش مؤثر و کارآمد و اقتصادی برای تصفیه

فاضلاب ها در نظر گرفته شده است. مهم ترین مزیت جذب در مقایسه با روش های درمانی دیگر عبارتند از: ۱. راندمان بالا؛ ۲. هزینه کم؛ ۳. امکان بازیافت فلز و ۴. به حداقل رساندن مواد شیمیایی و بیولوژیکی. جذب سطحی یکی از فرایندهای کارآمد برای حذف فلزات سنگین از محلول های آبی است، به طوری که برخی مطالعات با هدف توسعه مواد جدید و به خصوص ارزان و جاذب هایی پایدار برای حذف فلزات سنگین از فاضلاب ها انجام شده است (Brinza *et al.*, 2005). در سال های اخیر جاذب های طبیعی مختلفی از ضایعات کشاورزی از جمله ساقه آفتابگردان، پوست اکالیپتوس، سبوس ذرت، پوسته نارگیل، ضایعات چای، کاه برنج، برگ درخت، پوسته بادام زمینی و پوست گردو برای رسیدن به حذف مؤثر فلزات سنگین امتحان شده اند (Sun & Shi, 2007). ضایعات کشاورزی، مواد جاذب کم هزینه برای حذف فلزات از آب و فاضلاب هستند و در دفع آلاینده ها نیز مشکلی ایجاد نمی کنند. ضایعات کشاورزی به خصوص آنهایی که حاوی سلولز هستند ظرفیت زیادی برای حذف فلزات سنگین و سمی مثل سرب، کادمیوم، جیوه، مس، نیکل، روی و کروم دارند (Demirbas, 2008). فرایند جذب سطحی تحت تأثیر شرایط محلول از جمله pH، ترکیب محلول و غلظت اولیه فلز قرار می گیرد (Jiang *et al.*, 2010). ظرفیت جذب بیشتر مواد جاذب با تغییر pH محلول تغییرات چشمگیری را نشان داده اند (Voleskey & Chong, 1995). در آزمایشی مشاهده شد که ظرفیت جذب کادمیوم توسط ضایعات پوست پرتقال به طور آشکار تحت تأثیر pH قرار گرفت، به طوری که با افزایش pH جذب کادمیوم توسط این جاذب افزایش پیدا کرد. این وابستگی جذب فلز به pH ممکن است در ارتباط با گروه های عاملی، بیومس و شیمی محلول باشد (Lee, 1998; Annadurai, 2002).

با توجه به فراوانی ساقه آفتابگردان و بقایای هرس سیب و انگور در استان آذربایجان غربی و اهمیت بقایای محصولات کشاورزی به منزله جاذب های آلی در جذب فلزات سنگین از محلول های آبی، در این پژوهش کارایی ساقه

ذرات با قطر ۰/۵ تا ۱ میلی‌متر پس از ۳ بار شست‌وشو با آب مقطر و خشک‌شدن در آن به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۵ درجه سانتی‌گراد به‌عنوان جاذب استفاده شدند که مشخصات آنها در جدول ۱ آمده است. این جاذب‌های طبیعی بیشتر از سلولز، همی‌سلولز و لیگنین تشکیل شده‌اند. سلولز زنجیره طولانی پلی‌ساکاریدی متشکل از ۷۰۰۰-۱۵۰۰۰ واحد مونومر گلوکز، همی‌سلولز دارای زنجیره کوتاه‌تر (۵۰۰-۳۰۰۰ مونومر) و بی‌شکل است. لیگنین نیز کمپلکس آروماتیک فنلی بی‌شکل است (جدول ۲).

آفتابگردان، بقایای هرس سیب و انگور در حذف کادمیوم از سیستم‌های آبی در pHهای مختلف انجام گرفت و رفتار جذب کادمیوم با مدل‌های لانگ‌مویر، فروندلیچ و تمکین بررسی شد.

۲. مواد و روش‌ها

در این آزمایش ساقه آفتابگردان و بقایای هرس سیب و انگور جمع‌آوری و پس از هواخشک کردن به قطعات یک سانتی‌متری خرد و با گریندر پودر شدند. سپس از الک‌های ۰/۵ و ۱ میلی‌متری گذرانده شدند.

جدول ۱. مشخصات جاذب‌های آلی استفاده‌شده در آزمایش

نوع جاذب آلی	ترکیب شیمیایی	قطر ذرات (میلی‌متر)
ساقه آفتابگردان	سلولز (۴۱٪)، همی‌سلولز (۳۵٪)، لیگنین (۲۰٪)	۰/۵ تا ۱
بقایای هرس انگور	سلولز (۳۰٪)، همی‌سلولز (۲۱٪)، لیگنین (۱۷٪)	۰/۵ تا ۱
بقایای هرس سیب	سلولز (۳۱٪)، همی‌سلولز (۲۵٪)، لیگنین (۱۷٪)	۰/۵ تا ۱

جدول ۲. مشخصات اجزای اصلی ترکیبات موجود در جاذب‌های آلی استفاده‌شده

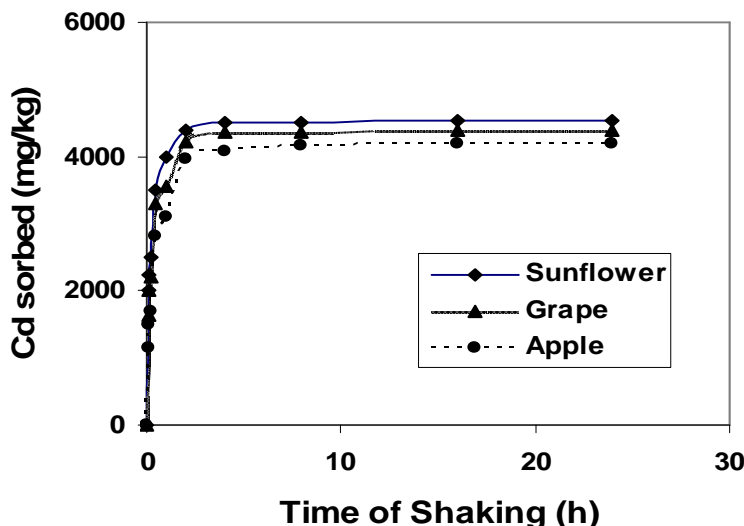
نام ترکیب	فرمول شیمیایی	بخشی از ساختار فضایی
سلولز	$(C_6H_{10}O_5)_x$	
همی‌سلولز	$(C_5H_8O_4)_m$	
لیگنین	$[C_9H_{10}O_3 - (OCH_3)_{0.9-1.7}]_n$	

جاذب با اندازه قطر (۰/۵ تا ۱ میلی‌متر) انجام گرفت، تا میزان جذب کادمیوم بر روی این جاذبها تعیین شود. در این آزمایش سه جاذب آلی از قبیل بقایای هرس سیب، انگور و ساقه

آزمایش جذب به صورت سیستم ناپیوسته در غلظت‌های مختلف کادمیوم (۰ تا 200 mg L^{-1}) در قدرت یونی 0.3 M نیترات پتاسیم و در سه سطح pH (۴، ۶، ۸) بر روی 0.5 g از سه

(۸، ۶، ۴) و اضافه کردن جاذب‌ها، نمونه‌ها ۴ ساعت شیک و یک شب نگهداری شدند تا سوسپانسیون به تعادل برسد (شکل ۱).

آفتابگردان آزمایش شدند. در ابتدای آزمایش ۲۵ میلی‌لیتر از محلول‌های کادمیوم (200 mg L^{-1}) - تهیه و پس از تنظیم pH محلول در سه سطح



شکل ۱. تأثیر زمان تماس بر میزان جذب کادمیوم توسط جاذب‌های تهیه‌شده از ساقه آفتابگردان و بقایای هرس سیب و انگور ($Cd=100 \text{ mg/L}$)

C_e غلظت تعادلی جذب‌شونده (mg L^{-1})؛ q_e وزن جذب‌شونده در واحد وزن جذب‌کننده (mg kg^{-1})؛ K_L ضریب لانگ مویر و نشانگر قدرت اتصال جذب‌شونده به ماده جاذب و q_{\max} بیشترین جذب تک‌لایه‌ای (mg kg^{-1}) و K_F و n ضرایب معادله فروندلیچ که به ترتیب نمایانگر ظرفیت و شدت جذب هستند، K_T و A ضرایب معادله تمکین که به ترتیب شیب و عرض از مبدأ معادله هستند. فاکتور جداسازی لانگ مویر (R_L) انرژی آزاد گیبس (ΔG_f) برای فرایند جذب روی از طریق روابط زیر تعیین شد.

$$R_L = 1 / (1 + K_L C_e)$$

$$\Delta G_f = - RT \ln K_L$$

R ثابت گازها ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)؛ T دما (K) (۲۹۸) K_L ضریب لانگ مویر است. گونه‌بندی کادمیوم نیز با نرم‌افزار Visual MINTQ انجام شد.

در ادامه نمونه‌ها از کاغذ صافی (واتمن ۴۲) عبور داده شدند و مقدار کادمیوم باقی‌مانده در محلول توسط دستگاه جذب اتمی (AA-6300 Shimadzu) اندازه‌گیری شد، کارایی روش یادشده با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد:

$$RE = (C_i - C_f) / C_i * 100 \quad (1)$$

سپس نتایج بر روی معادلات لانگ مویر (۲)، فروندلیچ (۳) و تمکین (۴) با نرم‌افزار SigmaPlot-10 برازش داده شدند:

$$q_e = (K_L C_e q_{\max}) / (1 + K_L C_e) \quad (2)$$

معادله لانگ مویر

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

معادله فروندلیچ

$$q_e = A + K_T \ln C_e \quad (4)$$

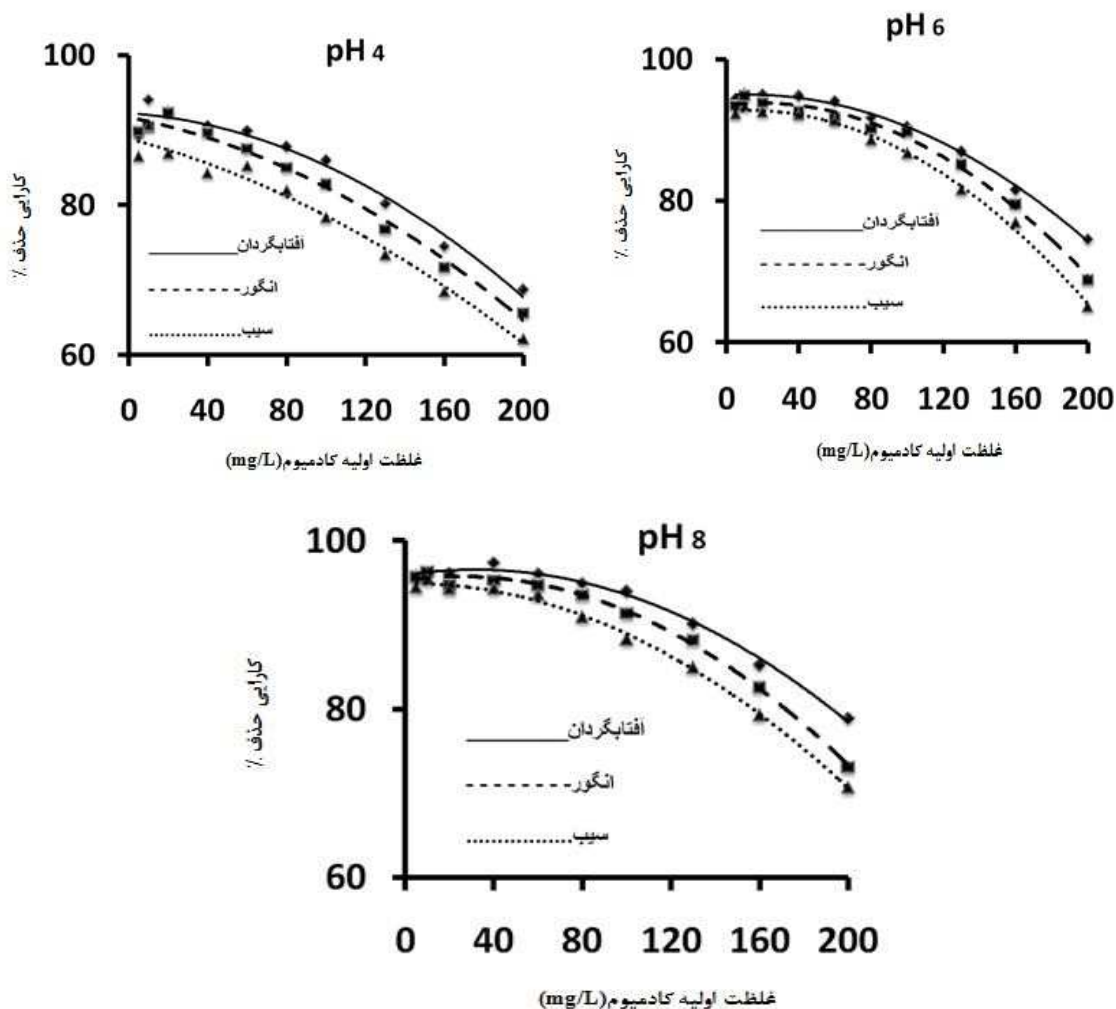
معادله تمکین

۳. نتایج

۱.۳. کارایی جاذب‌ها در حذف کادمیوم

در شکل ۲ کارایی حذف سه جاذب آلی (ساقه آفتابگردان و بقایای هرس سیب و انگور) در سه pH (۴، ۶، ۸) نشان داده شده است. با افزایش غلظت کادمیوم از ۰ به ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر، کارایی حذف در هر سه pH کاهش یافت؛ به طوری که در مورد ساقه آفتابگردان در pH ۸ با افزایش غلظت اولیه کادمیوم میزان کارایی حذف از ۹۶ درصد در غلظت

۵ میلی‌گرم در لیتر به ۷۸/۸ درصد در غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر رسید. در مورد بقایای هرس سیب و انگور نیز به ترتیب با افزایش غلظت کادمیوم میزان کارایی حذف از ۹۴ درصد و ۹۵ درصد در غلظت ۵ میلی‌گرم در لیتر به ۷۰ درصد و ۷۳ درصد در غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر رسید و بیشترین میزان کارایی حذف در بین سه جاذب مربوط به ساقه آفتابگردان بود که این میزان ۹۶ درصد در غلظت اولیه ۵ میلی‌گرم در لیتر و در pH ۸ اتفاق افتاد.



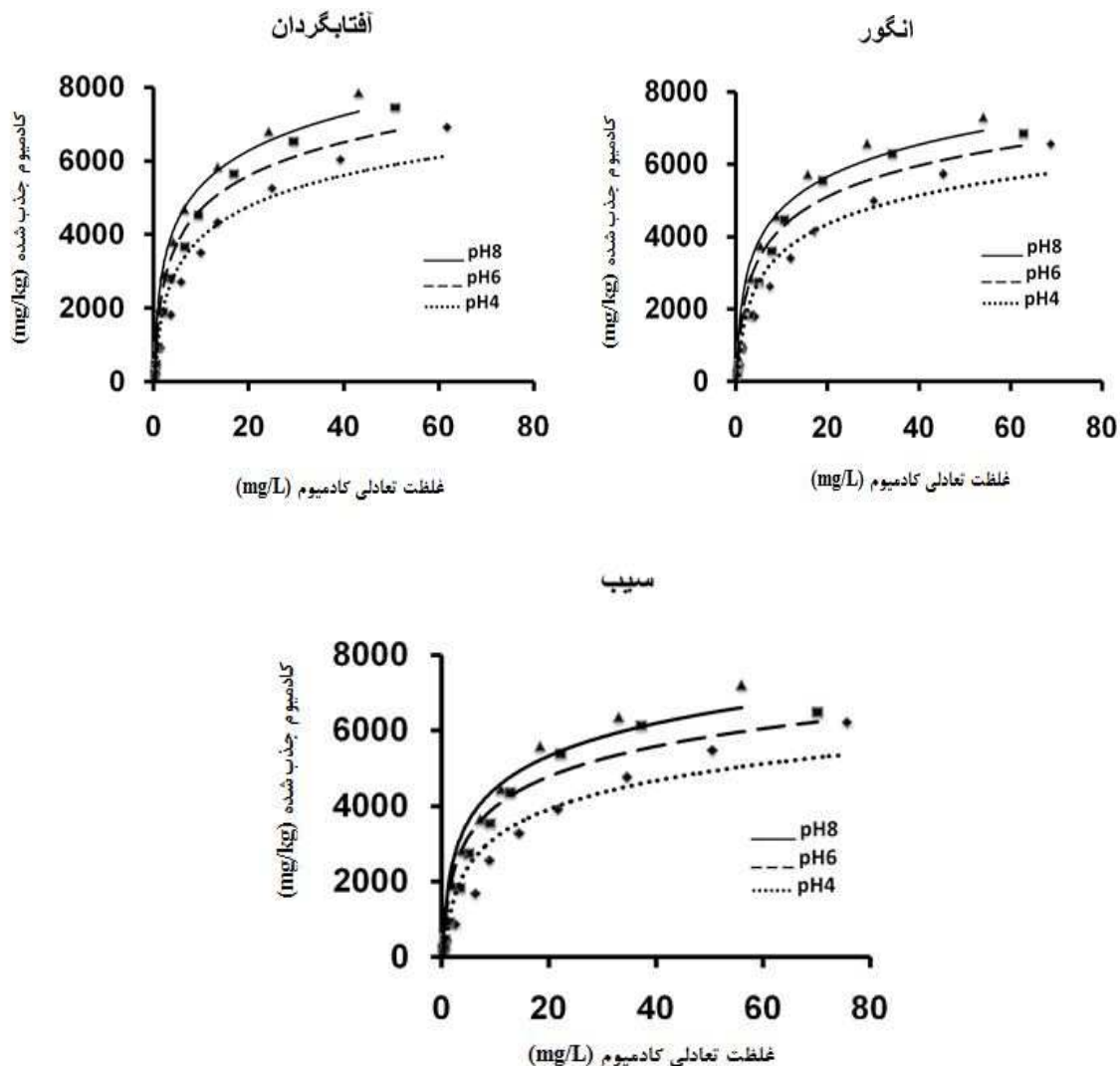
شکل ۲. کارایی حذف سه جاذب آلی (ساقه آفتابگردان، بقایای هرس سیب و انگور) در برابر غلظت اولیه کادمیوم در pHهای مختلف (۴، ۶، ۸)

۲.۳. میزان کادمیوم جذب شده در pH های مختلف

مختلف

مقدار جذب کادمیوم توسط سه جاذب آلی (ساقه آفتابگردان و بقایای هرس سیب و انگور) در سطوح مختلف pH (۴، ۶ و ۸) در شکل ۳ آورده شده است، نتایج نشان داد که جذب کادمیوم توسط هر سه جاذب آلی به شدت تابع pH محلول است و با افزایش pH از ۴ به ۸ میزان جذب کادمیوم توسط هر سه جاذب نیز به طور معناداری افزایش یافت،

به طوری که در ساقه آفتابگردان در غلظت اولیه ۲۰۰ میلی گرم در لیتر با افزایش pH از ۴ به ۸ میزان کادمیوم جذب شده از ۶۹۱۲ به ۷۸۸۷ میلی گرم در کیلوگرم افزایش پیدا کرد. در مورد بقایای هرس سیب و انگور نیز با افزایش pH از ۴ به ۸ مقدار کادمیوم جذب شده در غلظت اولیه ۲۰۰ میلی گرم در لیتر به ترتیب از ۶۲۱۳ و ۶۵۳۴ میلی گرم در کیلوگرم به ۷۱۱۵ و ۷۳۱۰ میلی گرم در کیلوگرم افزایش پیدا کرد.

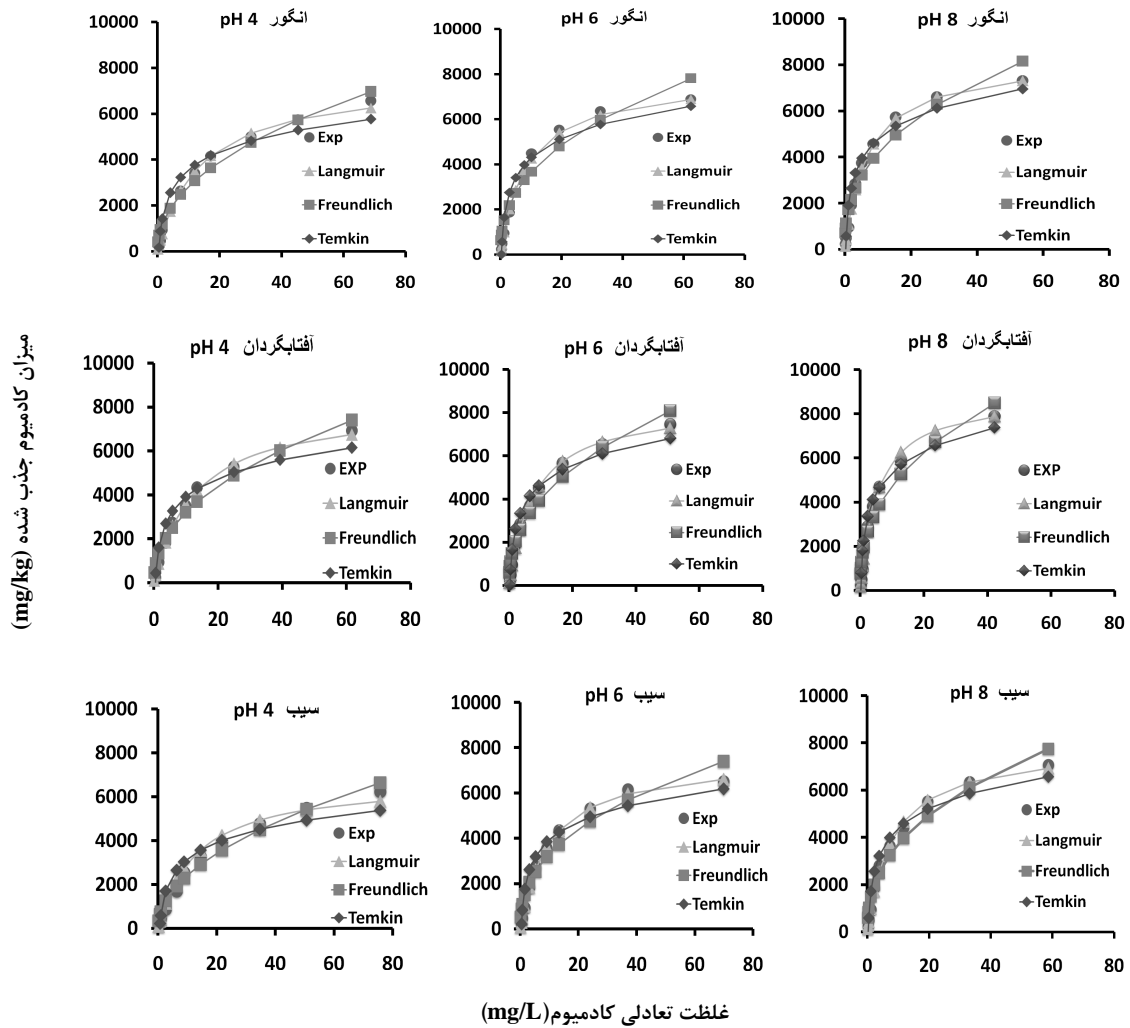


شکل ۳. مقدار کادمیوم جذب شده توسط سه جاذب (ساقه آفتابگردان، بقایای هرس سیب و انگور) در سطوح مختلف pH (۴، ۶، ۸)

۳.۳. مدل‌های هم‌دمای جذب کادمیوم

بر اساس مدل‌های ایزوترمی، داده‌های به‌دست‌آمده از آزمایش با مدل‌های لانگ مویر، فروندلیچ و تمکین برازش داده شدند و در شکل ۴ برازش غیرخطی ایزوترم‌های فروندلیچ، لانگ مویر و تمکین که با استفاده از برنامه SOLVER انجام گرفته، نشان داده شده است و در جدول‌های ۳ تا ۵ ضریب تبیین و پارامترهای مدل‌های یادشده آورده شده است. شکل ۳ و جدول‌های ۳ تا ۵ نشان می‌دهند مدل‌های لانگ مویر و فروندلیچ نسبت به مدل تمکین برازش بهتری یافته‌اند ($R^2 = 0.99 - 0.95$)، و ترتیب برازش به‌صورت مدل لانگ مویر < فروندلیچ < تمکین است (جدول‌های ۳ تا ۵). ضریب هم‌دمای لانگ مویر (q_{max} (mg kg⁻¹)) بیان‌کننده بیشترین مقدار جذب تک‌لایه‌ای در شرایط اشباع کامل سطوح ماده جاذب است. مقدار ضریب q_{max} در pH‌های مختلف نشان داد که با افزایش pH، در هر سه جاذب به‌طور معناداری افزایش پیدا کرد. در pH‌های ۴، ۶ و ۸ برای ساقه آفتابگردان به‌ترتیب (۸۱۰۶، ۸۴۰۸ و ۸۹۰۵) میلی‌گرم در کیلوگرم، برای بقایای هرس سبب (۷۰۰۰، ۷۵۲۶ و ۷۸۹۵) میلی‌گرم در کیلوگرم و برای بقایای هرس انگور (۷۵۰۰، ۷۸۲۹ و ۸۲۵۵) میلی‌گرم در کیلوگرم به دست آمد (جدول‌های ۱ تا ۳). مقایسه ضریب q_{max} در هر سه جاذب آلی نشان داد که ساقه آفتابگردان در هر سه سطح (۴، ۶، ۸) pH نیز q_{max} بیشتری نسبت به بقایای هرس سبب و انگور را داشته است، (جدول‌های ۳ تا ۵). از دیگر ضرایب مدل تجربی لانگ مویر، K_L (L mg⁻¹) است، که بستگی به انرژی جذب دارد مقادیر K_L به‌دست‌آمده در جذب کادمیوم بر روی هر سه جاذب آلی با افزایش pH افزایش یافت، به‌طوری‌که مقدار این ضریب در pH‌های ۴، ۶ و ۸ برای ساقه آفتابگردان به‌ترتیب (۰/۰۸، ۰/۱۳ و ۰/۲۱) لیتر در میلی‌گرم برای بقایای هرس سبب (۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۱۲) لیتر در میلی‌گرم و برای بقایای هرس انگور

(۰/۰۷، ۰/۱۲ و ۰/۱۶) لیتر در میلی‌گرم است. در هر سه سطح pH ساقه آفتابگردان نسبت به دو جاذب دیگر K_L بیشتری داشته است (جدول‌های ۱ تا ۳). ضرایب مدل فروندلیچ K_F و n به‌ترتیب ظرفیت جذب جاذب و تمایل ماده جاذب برای جذب یون‌های فلزی هستند. مقادیر K_F در pH‌های ۴، ۶ و ۸ به‌ترتیب ۱۱۱۴، ۱۴۹۶ و ۱۸۹۵ میلی‌گرم در لیتر برای ساقه آفتابگردان و ۷۷۵، ۱۲۸۲ و ۱۴۲۴ میلی‌گرم در لیتر برای بقایای هرس سبب و ۹۶۲، ۱۳۹۷ و ۱۶۷۹ میلی‌گرم در لیتر برای بقایای هرس انگور محاسبه شد. مقایسه K_F در pH‌های مختلف نشان داد که با افزایش pH محلول از ۴ به ۸، K_F به‌طور معناداری افزایش یافت که به‌ترتیب در ساقه آفتابگردان از ۱۱۱۴ به ۱۸۹۵، در بقایای هرس سبب از ۷۷۵ به ۱۴۲۴ و در بقایای هرس انگور از ۹۶۲ به ۱۶۷۹ افزایش یافت. از دیگر ضرایب مدل تجربی فروندلیچ n است که به تمایل ماده جاذب برای جذب یون‌های فلزی دلالت دارد. مقادیر $1/n$ در pH‌های ۴، ۶ و ۸ به‌ترتیب ۰/۴۶، ۰/۴۳ و ۰/۴۰ برای ساقه آفتابگردان، ۰/۵۰، ۰/۴۱ و ۰/۴۲ برای بقایای سبب و ۰/۴۷، ۰/۴۲ و ۰/۴۰ برای بقای انگور به دست آمد، و نشان می‌دهد با افزایش pH، اگرچه تمایل به جذب یون‌های کادمیوم توسط جاذب‌ها افزایش یافته است ولی این افزایش معنادار نیست. با افزایش pH مقدار ضریب K_T تمکین (شیب نمودار) افزایش یافت. مقدار این ضریب در pH‌های (۴، ۶ و ۸) به‌ترتیب (۱۲۱۹، ۱۳۰۶ و ۱۳۹۳) برای ساقه آفتابگردان، (۱۰۹۱، ۱۱۴۷ و ۱۲۳۲) برای بقایای هرس سبب و (۱۱۴۰، ۱۲۵۱ و ۱۲۸۳) برای بقایای هرس انگور به دست آمد (جدول‌های ۱ تا ۳). از دیگر ضرایب معادله تمکین، ضریب A بوده و بیانگر میزان جذب کادمیوم در غلظت واحد است. در هر سه جاذب آلی با افزایش pH، مقدار این ضریب به‌طور معناداری افزایش یافته است و بیشترین مقدار این ضریب در هر سه سطح pH نیز برای ساقه آفتابگردان به دست آمد.



شکل ۴. برازش داده‌های آزمایشی جذب کادمیوم با مدل‌های لانگ مویر، فروندلیچ و تمکین

جدول ۳. ثابت‌های ایزوترمی، ایزوترم لانگ مویر، فروندلیچ و تمکین (pH۴)

نوع جاذب آلی			پارامترهای	معادلات
بقایای سیب بقایای انگور ساقه آفتابگردان			معادلات	جذب
۸۱۰۶ ± ۱۸۳	۷۵۰ ± ۱۹۰	۷۰۰۰ ± ۱۹۲	$q_{max} (mg\ kg^{-1})$	لانگ مویر
۰/۰۸ ± ۰/۰۰۴	۰/۰۷ ± ۰/۰۰۴	۰/۰۵ ± ۰/۰۰۳	$K_L (L\ mg^{-1})$	
۰/۹۹	۰/۹۹	۰/۹۹	R^2	
۱۱۱۴ ± ۱۵۴	۹۶۲ ± ۱۲۵	۷۷۵ ± ۱۱۰	K_F	فروندلیچ
۰/۴۶ ± ۰/۰۰۴	۰/۴۷ ± ۰/۰۰۳	۰/۵ ± ۰/۰۳۸	1/n	
۰/۹۶	۰/۹۶	۰/۹۷	R^2	
۱۱۱۵ ± ۲۵۹	۹۳۳ ± ۲۵۸	۶۴۹ ± ۲۹۹	A	تمکین
۱۲۱۹ ± ۱۰۹	۱۱۴۰ ± ۱۰۳	۱۰۹۱ ± ۱۰۹	K_T	
۰/۹۳	۰/۹۳	۰/۹۱	R^2	

اعداد بعد از علامت ± نشان‌دهنده خطای استاندارد میانگین هستند.

جدول ۴. ثابت‌های ایزوترمی، ایزوترم لانگ مویر، فروندلیچ و تمکین (pH۶)

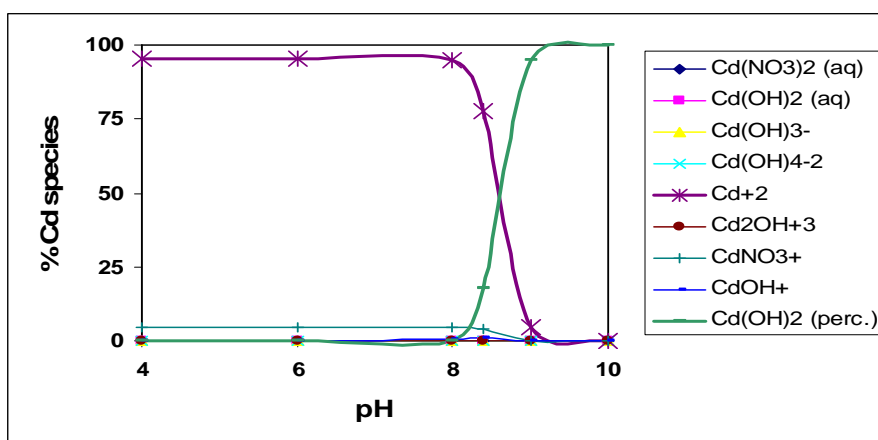
نوع جاذب آلی			پارامترهای معادلات	معادلات جذب
بقایای سیب بقایای انگور ساقه آفتابگردان				
۸۴۰۸ ± ۱۷۲	۷۸۲۹ ± ۱۲۰	۷۵۲۶ ± ۱۲۰	$q_{max} (mg\ kg^{-1})$	لانگ مویر
۰/۱۳ ± ۰/۰۰۷	۰/۱۲ ± ۰/۰۰۶	۰/۱۰ ± ۰/۰۰۴	$K_L (L\ mg^{-1})$	
۰/۹۹	۰/۹۹	۰/۹۹	R^2	
۱۴۹۶ ± ۱۹۴	۱۳۹۷ ± ۲۲۹	۱۲۸۲ ± ۲۰۹	K_F	فروندلیچ
۰/۴۳ ± ۰/۰۴	۰/۴۲ ± ۰/۰۴	۰/۴۱ ± ۰/۰۴۷	1/n	
۰/۹۴	۰/۹۴	۰/۹۴	R^2	
۱۶۷۹ ± ۲۱۹	۱۴۰۴ ± ۲۳۰	۱۳۰۴ ± ۲۴۷	A	تمکین
۱۳۰۶ ± ۱۰۰	۱۲۵۱ ± ۱۰۱	۱۱۴۷ ± ۱۰۳	K_T	
۰/۹۴	۰/۹۴	۰/۹۳	R^2	

اعداد بعد از علامت ± نشان‌دهنده خطای استاندارد میانگین هستند.

جدول ۵. ثابت‌های ایزوترمی، ایزوترم لانگ مویر، فروندلیچ و تمکین (pH۸)

نوع جاذب آلی			پارامترهای معادلات	معادلات جذب
بقایای سیب بقایای انگور ساقه آفتابگردان				
۸۹۰۵ ± ۲۵۵	۸۱۵۵ ± ۱۲۴	۷۸۹۵ ± ۱۷۸	$q_{max} (mg\ kg^{-1})$	لانگ مویر
۰/۲۱ ± ۰/۰۱۹	۰/۱۶ ± ۰/۰۰۷	۰/۱۲ ± ۰/۰۰۸	$K_L (L\ mg^{-1})$	
۰/۹۹	۰/۹۹	۰/۹۹	R^2	
۱۸۹۵ ± ۲۴۱	۱۶۷۹ ± ۲۴۲	۱۴۲۴ ± ۱۹۴	K_F	فروندلیچ
۰/۴۰ ± ۰/۰۴	۰/۴۰ ± ۰/۰۴۵	۰/۴۲ ± ۰/۰۴	1/n	
۰/۹۳	۰/۹۳	۰/۹۴	R^2	
۲۱۶۶ ± ۱۷۸	۱۸۴۸ ± ۲۰۶	۱۵۵۱ ± ۲۰۳	A	تمکین
۱۳۹۲ ± ۸۷	۱۲۸۳ ± ۹۵	۱۲۳۲ ± ۸۹	K_T	
۰/۹۶	۰/۹۵	۰/۹۵	R^2	

اعداد بعد از علامت ± نشان‌دهنده خطای استاندارد میانگین هستند.



شکل ۵. گونه‌بندی کادمیوم با نرم‌افزار Visual MINTQ در غلظت ۲۰۰ mg/L از منبع نیترات کادمیوم در قدرت یونی ۰/۰۳ مولار KNO3 (P=1atm, T=298 0K, PCO2=0.0003atm, KNO3=0.03 M, Cd(NO3)2= 1.779 M, Cd=200 mg/L)

جدول ۶. تغییرات درصد گونه‌های مهم کادمیوم با افزایش pH محاسبه شده با نرم افزار Visual Mint-Q در غلظت ۲۰۰ mg/L از منبع نیترات کادمیوم در قدرت یونی ۰/۰۳ مولار KNO₃ (P=1atm, T=298 0K, PCO₂=0.0003atm, KNO₃=0.03 M, Cd(NO₃)₂= 1.779 M, Cd=200 mg/L)

گونه‌های مهم کادمیوم*	pH			
	۹	۸/۴	۸	۶
Cd ²⁺ (aq)	۴/۸	۷۷/۵	۹۴/۷	۹۵/۲
CdNO ₃ ⁺ (aq)	۰/۲۴	۳/۸۹	۴/۷۳	۴/۷۵
Cd(OH) ₂ (perc.)	۹۴/۷	۱۷/۵	.	.

* از گونه‌های دیگر موجود در محلول مانند Cd(OH)⁺, Cd₂(OH)³⁺, Cd(NO₃)₂ (aq) و غیره به علت درصد بسیار پایین صرف نظر شده است.

جدول ۷. انرژی آزاد گیبس (ΔGr) محاسبه شده برای واکنش جذب کادمیوم توسط جاذب‌های آلی

نوع جاذب آلی	ΔGr (J/mol ⁰ K)		
	pH ₈	pH ₆	pH ₄
بقایای سیب	-۲۹۰۲۳	-۲۸۵۸۱	-۲۶۱۳۲
بقایای انگور	-۲۹۶۴۶	-۲۸۷۵۳	-۲۷۵۲۹
ساقه آفتابگردان	-۳۰۲۹۴	-۲۹۱۰۴	-۲۷۹۶۷

جدول ۸. فاکتور جداسازی لانگ مویر (RL) برای واکنش جذب کادمیوم توسط جاذب‌های آلی

نوع جاذب آلی	RL		
	pH ₈	pH ₆	pH ₄
بقایای سیب	۰/۰۳-۰/۶۱	۰/۰۴-۰/۶۶	۰/۰۹-۰/۸۰
بقایای انگور	۰/۰۳-۰/۵۵	۰/۰۴-۰/۶۴	۰/۰۶-۰/۷۴
ساقه آفتابگردان	۰/۰۲-۰/۴۹	۰/۰۳-۰/۶۱	۰/۰۵-۰/۷۱

۴. بحث و نتیجه گیری

شد. pH محلول به عنوان مهم ترین عامل مؤثر در جذب یون‌های فلزی مشخص شده است. ظرفیت جذب بیشتر مواد جاذب با تغییر pH محلول تغییرات شایان توجهی را نشان داده‌اند (Voleskey, Chong & 1995).

براساس نتایج به دست آمده مشخص شد که میزان جذب کادمیوم توسط هر سه جاذب آلی با افزایش pH افزایش می‌یابد، به طوری که بیشترین میزان کادمیوم جذب شده توسط هر سه جاذب در pH ۸ به دست آمد. نتایج حاصل از گونه بندی کادمیوم توسط نرم افزار MINTQ نشان داد تا pH برابر ۸ گونه غالب کامیوم یون Cd²⁺ بوده ۹۵ درصد کادمیوم محلول را تشکیل می‌دهد و در این pH کادمیوم رسوب نمی‌دهد (شکل ۵ و جدول ۶).

نتایج حاصل از کارایی حذف کادمیوم در ساقه آفتابگردان، بقایای هرس سیب و انگور در غلظت‌های مختلف کادمیوم و مقادیر مختلف pH نشان داد که با افزایش pH کارایی حذف افزایش و با افزایش غلظت اولیه کادمیوم، کارایی حذف توسط هر سه جاذب آلی، کاهش می‌یابد. Kannan و همکاران (2010) جذب کادمیوم به وسیله کربن فعال به دست آمده از درخت *Herea- brasiliensis* در محدوده pH ۲-۱۰ را مطالعه کردند و به این نتیجه رسیدند که با افزایش pH درصد حذف کادمیوم توسط این جاذب افزایش می‌یابد و pH مناسب ترین برای جذب کادمیوم تشخیص داده

ظرفیت جذب و تمایل و نزدیکی بین سایت‌های فعال و یون‌های فلزی کادمیوم با افزایش مقدار pH افزایش می‌یابد. Gaber و همکاران (2012) نوعی جلبک سبز به نام *Chorella Vulgaris* را برای حذف کادمیوم و سرب از سیستم محلول در pHV را بررسی کردند، برای کادمیوم و سرب به ترتیب q_{max} (۶/۷۹، ۱۴/۹۳ میلی‌گرم بر گرم)، K_L (۰/۰۶۱۷، ۰/۱۸۱ لیتر بر میلی‌گرم)، K_F (۰/۵۳، ۰/۴۳ لیتر بر گرم)، K_T (۱/۱۹، ۱/۰۴۴ لیتر بر گرم) و n (۱/۵۳۶، ۱/۳۹۱) به دست آمد. در پژوهشی دیگر Aki و همکاران (2011) ضایعات برگ *Eriobotrya Japonica* را برای حذف کادمیوم از سیستم محلول در محدوده ۲-۶ pH را مطالعه کردند که بیشترین میزان q_{max} به مقدار ۴۸/۷۸ میلی‌گرم بر گرم برای کادمیوم به دست آمد.

به‌طور کلی، می‌توان نتیجه گرفت مقدار q_m به‌دست‌آمده از طریق معادله لانگ مویر نشان داد که جاذب‌های یادشده ظرفیت بالایی در جذب کادمیوم دارند و تغییرات انرژی آزاد گیبس واکنش نشان داد که واکنش جذب خودبه‌خودی است و با افزایش pH انرژی آزاد گیبس منفی‌تر شده است (جدول ۷). با توجه به محاسبات انجام‌شده براساس معادله لانگ مویر، فاکتور جداسازی (R_L) بین ۰/۰۲ - ۰/۸۰ به دست آمد (جدول ۸) که نشان‌دهنده جذب مطلوب کادمیوم بر روی جاذب‌های بررسی‌شده است و هر سه جاذب آلی (ساقه آفتابگردان، بقایای هرس سیب و انگور) کارایی نسبتاً بالایی در جذب و حذف کادمیوم از محلول‌های آبی را داشتند، جذب سطحی کادمیوم وابستگی قوی به pH و غلظت اولیه کادمیوم محلول داشت. در ساقه آفتابگردان پارامترهای ظرفیت جذب (q_{max} , A, K_F) و شدت جذب (K_T , K_L , $1/n$) در مقایسه با بقایای هرس سیب و انگور بیشتر به دست آمد، همچنین کارایی حذف ساقه آفتابگردان نسبت به دو جاذب آلی دیگر در هر سه سطح (۴، ۶، ۸) pH بیشتر حاصل شد که می‌توان به سلولز و همی‌سلولز بالاتر این جاذب مرتبط دانست ولی اظهار نظر دقیق‌تر، به مطالعات بیشتر و شناسایی گروه‌های عاملی با FTIR یا NMR نیاز دارد.

بنابراین، کاهش غلظت کادمیوم محلول مربوط به فرایند جذب می‌شود. با افزایش pH سطح جاذب پروتون‌زدایی می‌شود و موجب کاهش غلظت یون‌های H^+ و افزایش گروه‌های با بار منفی در سطح جاذب می‌شود در نتیجه میزان جذب کادمیوم افزایش پیدا می‌کند (Nuhoglu, 2003). کاهش جذب فلز در pH های پایین هم می‌تواند به دلیل غلظت و تحرک بالای یون‌های H^+ باشد که ترجیحاً به جای یون‌های فلزی جذب می‌شوند (et al., 2002). این نتایج با نتایج آزمایش‌های جذب کادمیوم توسط ضایعات پوست پرتقال (Annadurai Marin et al., 2007)، جذب کادمیوم توسط پوست درخت سرو کوهی (Shin et al., 2007)، جذب سه فلز کادمیوم، مس و سرب بر روی هومیک اسید (Liu et al., 1999) و حذف سرب به‌وسیله جاذب‌های مختلف از قبیل سبوس برنج، چوب بلال ذرت و خاک اره (Abdel-Ghani et al., 2007) مطابقت داشت.

معادله لانگ مویر شکل غیرلگاریتمی، فروندلیچ لگاریتمی و تمکین نیمه‌لگاریتمی برای توضیح رفتار جذبی یون‌های فلزی روی جاذب‌ها هستند. این سه معادله گسترده‌ترین مدل‌های استفاده‌شده برای توضیح رابطه بین فلز جذب‌شده و غلظت نهایی فلز هستند و از جمله مدل‌های رایجی هستند که برای برآزش داده‌ها در مورد جاذب‌های آلی استفاده می‌شوند (Kaewsarn & Yu, 2001 ; Saikaew & Kaewsarn, 2010). برآزش داده‌های آزمایشی با مدل‌های جذب لانگ مویر، فروندلیچ و تمکین نشان داد که که مدل لانگ مویر و فروندلیچ نسبت به مدل تمکین برآزش بهتری را با داده‌های آزمایشی داشتند ($R^2 = 0.99 - 0.95$). Rao و همکاران (2006) کربن فعال مشتق‌شده از مواد زاید کشاورزی را برای حذف کادمیوم از سیستم محلول استفاده کردند، ثابت لانگ مویر q_{max} و K_L برای کادمیوم به ترتیب ۱۹/۵ میلی‌گرم در گرم و ۰/۴۸ گرم در لیتر به دست آمد. Marin و همکاران (2007) با مطالعه جذب کادمیوم بر روی ضایعات پوست پرتقال به این نتیجه رسیدند که با افزایش pH در محدوده مطالعه‌شده ۶-۲ q_{max} و K_L افزایش پیدا کرد و این نشان می‌دهد که

REFERENCES

- Abdel Ghani N.T. and Elchaghaby, G.A., 2007. Influence of operating conditions on the removal of Cu, Zn, Cd and Pb ion from wastewater by adsorption. *International Journal Environmental Science and Technology*, 4(4), 451-456.
- Aki M. Awwad, Nida M. Salem. 2011. Kinetics and thermodynamics of Cd(II) biosorption onto loquat (*Eriobotrya japonica*) leaves. *Journal of Saudi Chemical Society*. 18: 486-493.
- Alvarez-Ayuso E., Garcia-Sanchez A., 2007. Removal of cadmium from aqueous solution by palygorskite, *Journal of Hazardous Material*. 147:594-600.
- Annadurai G, Juang, R. S., Lee D. J., 2002. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Material*. 47:263-274.
- Brinza L., Dring M.J., Gavrilesu M., 2005. Biosorption of Cu²⁺ ions from aqueous solution by *Enteromorpha* species, *Environmental Engineering and Management Journal*. 4: 41-51.
- Chong K H, Volesky B. 1995. Description of two metal biosorption equilibria by Langmuir-type models. *Biotech Bioeng*, 47: 451- 60.
- Demirbas, A. 2008. Heavy metal adsorption onto agro based waste materials: A review, *Journal of Hazardous Materials*. 157:220-229.
- Eckenfelder, W.W. 1989. *Industrial Water Pollution Control*, 2nd., McGraw Hill, New York, p.104.
- Gaber, E., Yahia, A., Abdulrahim, A. 2012. Cadmium and Lead Biosorption by *Chlorella Vulgaris*. Sixteenth International Water Technology Conference, IWTC 16, Istanbul, Turkey.
- Gavrilesu M., 2004. Removal of heavy metals from the environment by biosorption, *Engineering, Life Science*. 4: 219-232.
- Jiang, J., Xu, R.-k., Li, S.-z., 2010. Effect of ionic strength and mechanism of Cu(II) adsorption by goethite and -Al₂O₃. *J. Chem. Eng. Data*, 55: 5547-5552.
- Kaewsarn P. and Yu Q. 2001. Cadmium (II) removal from aqueous solutions by pretreated biomass of marine alga *Padinasp.*, *Environ. Pollut.* 112(1): 209-213.
- Kannan, N. Veemaraj, T. 2010. Detoxification of toxic metal ions by sorption onto activated carbon from *Hevea brasiliensis* bark. *Global NEST Journal*. 2(12): 197-205.
- Lee, S. H. Jung, C. H. Chung, H. Lee, M. Y. Yang, J. W. 1998. Removal of heavy metals from aqueous solution by apple residues, *Process Biochemical*. 33: 205-211.
- Liu, A.G. and Gonzalez, R.D. 1999. Adsorption/desorption in a system consisting of humic acid, heavy metals, and clay minerals, *Journal of Colloid and Interface Science*, 218, 225-232.
- Marín, A.B., Meseguer, V., Zapata, J.F., Ortuño, M., Aguilar, J., Sáez S., and Lloréns, M. 2007. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *J. Hazardous Materials*. 139: 122-131.
- Nuhoglu, Y. Oguz E. 2003. Removal of copper(II) from aqueous solutions by biosorption on the cone biomass of *Thujaorientalis*, *Process Biochemical*. 37: 1627-1631.
- Rao M. M., Ramesh A., Rao G.P.C., Seshaiiah K., 2006. Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon derived from *Ceiba pentandra* hulls. *J. Hazard. Mater.*, Vol. B129, pp. 123-129.
- Saikaew W. and Kaewsarn, P. 2010. Durian Peel As Biosorbent For Removal of cadmium ions from aqueous solution, *Journal of Environmental Resources*, Vol. 32, No. 1, pp. 17-30.
- Shin, E. W. Karthikeyan K. G. Tshabalala M. A. 2007. Adsorption mechanism of cadmium on juniper bark and wood, *Bioresource Technology*. 98: 588-594.
- Sun G, Shi W., 1998. Sunflower stalks as adsorbents for the removal of metal ions from waste water, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 37(4) : 1324-1328.
- Zuane J. 1990. *Handbook of Drinking Water Quality Standards and Controls*, Van Nostrand Reinhold, New York. Pp: 64-69.