



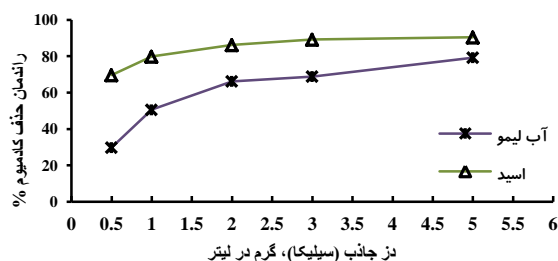
و پرکاربردترین جاذب می‌باشد اما از آنجایی که تهیه و کاربرد این جاذب پرهزینه می‌باشد لذا در سال‌های اخیر توجه متخصصین به استفاده از جاذب‌های کم‌هزینه به‌خصوص تولید جاذب از زائدات کشاورزی معطوف شده است. تولید جاذب از زائدات کشاورزی هم از نظر اقتصادی و هم از نظر زیست محیطی چندین مزیت دارد. اولاً استفاده از زائدات صرفه اقتصادی دارد و ثانیاً ضمن کاهش حجم زائدات [پسماند] جاذب‌هایی تولید خواهد شد که می‌توان با کمک آن‌ها آلاینده‌ها را نیز حذف نمود. شلتوک یکی از زائدات کشاورزی است که تولید سالانه‌ی آن در جهان، چین و ایران به ترتیب تقریباً ۸۰، ۴۰ و ۰/۵ میلیون تن در سال است بنابراین پیدا کردن راهی مناسب برای مصرف آن اهمیت زیست محیطی و اقتصادی زیادی دارد [۲۳]. شلتوک تقریباً ۲۳ درصد وزن برنج را تشکیل می‌دهد [۱۵] و غنی از سیلیکای بی‌شکل [حدود ۲۰ درصد] می‌باشد [۲۳]. برخی از کشورها شلتوک برنج را فقط ماده‌ای زائد و دور ریختنی محسوب می‌کنند اما واقعیت آن است که می‌توان استفاده‌های متعددی از آن به عمل آورد. برآورد شده است که هزینه تولید مواد جاذب از شلتوک برنج حدود یک درصد هزینه تهیه کربن فعال تجاری می‌باشد [۲۴]. آبلیمو نیز یکی از محصولات کشاورزی است که هم در فرآیند تولید زائدات دارد و هم با انقضای تاریخ مصرف، به ماده‌ای زائد و آسیب‌رسان به محیط زیست تبدیل می‌شود. هدف این پژوهش آن بوده است که دو روش تولید سیلیکا از شلتوک برنج از طریق کاربرد زائدات آبلیمو به جای اسید معدنی قوی را با هم مقایسه و کارایی سیلیکا‌هایی تولیدی در حذف کادمیوم از محیط‌های آبی را تعیین نماید.

## مواد و روش‌ها

تهیه - آماده سازی - اذاب. در این پژوهش تجربی - آزمایشگاهی، از شلتوک برنج منطقه‌ی شهرستان آستانه‌ی اشرفیه در استان گیلان استفاده گردید. برای تولید سیلیکا از شلتوک خام از روش Mantri and Jamwal الگوبرداری شد [۲۵]. ابتدا شلتوک با آب شیر لوله‌کشی شسته و تمیز گردید.

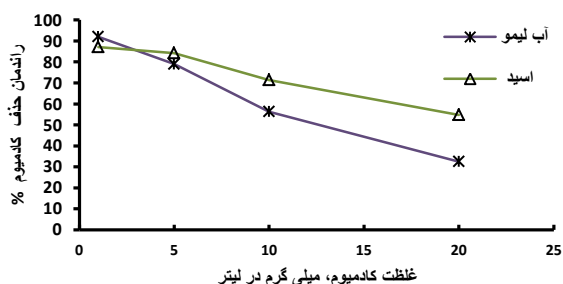
کادمیوم به محیط زیست فاضلاب صنایع آب‌کاری، ذوب آهن، ساخت آلایژ، رنگدانه‌ها، پلاستیک، باتری‌سازی و فرایندهای استخراج و پالایش نفت می‌باشد. انسان‌ها ممکن است به طور دائم و یا موقت در معرض ۲۳ فلز سنگین قرار گیرند [۱۰] که از بین آن‌ها کادمیوم جزء عناصری است که برای انسان سمیت بسیار زیادی دارد [۱۱]. سمیت کادمیوم ۲ تا ۲۰ برابر بیش‌تر از بسیاری از فلزات می‌باشد [۱۲]. کادمیوم به راحتی در بدن موجودات زنده تجمع می‌یابد و آثار سوء زیادی از جمله تخریب و اختلالات کلیوی؛ تورم مخاط دستگاه تنفس، بیماری‌های مزمن و نارسایی ریه؛ پوکی، شکنندگی و ضایعات استخوانی؛ سرطان و فشار خون بالا ایجاد می‌کند [۱۰-۱۴]. کادمیوم از سوی دپارتمان محیط زیست انگلستان در فهرست قرمز آلاینده‌های متقدم و از سوی انجمن اقتصاد اروپا در فهرست سیاه راهنمای مواد خطرناک قرار گرفته است [۱۵]. سازمان حفاظت محیط زیست کشورهای آمریکا و بریتانیا کادمیوم را در گروه B1 از مواد سرطانزا و سازمان حفاظت محیط زیست ایران آن را در فهرست آلاینده‌های خطرناک طبقه‌بندی کرده‌اند [۱۶]. هم‌چنین در بازنگری غلظت کادمیوم در آب آشامیدنی توسط سازمان ملی استاندارد ایران در سال ۱۳۸۸، حداکثر مقدار مجاز کادمیوم در آب آشامیدنی ۰/۰۰۳ میلی‌گرم در لیتر تعیین شده است [۱۷]. برای حذف فلزات سنگین و کادمیوم از محیط‌های آبی روش‌های مختلفی مانند ترسیب شیمیایی، انعقاد و ته‌نشینی، تبادل یون، اسمز معکوس و الکترودیالیز به کار گرفته شده است اما اکثر این روش‌ها روندی پیچیده داشته و پرهزینه‌اند [۱۸]. البته از جاذب‌های طبیعی و اصلاح شده می‌توان برای حذف آلاینده‌های آنیونی مانند فلوئور نیز استفاده نمود [۱۹]. یکی از روش‌های قابل توجه برای حذف کادمیوم از محیط‌های آبی جذب سطحی است چرا که کارایی زیاد، سهولت اجرا و کاهش غلظت فلز به مقادیر بسیار کم از ویژگی‌های آن است [۲۰، ۲۱]. مزیت‌های دیگر فرآیند جذب شامل ارزان بودن، عدم تولید لجن، امکان استفاده از آن در نقطه مصرف و در اجتماعات کوچک می‌باشد [۲۲]. کربن فعال شناخته‌شده‌ترین





شکل ۳. تاثیر تغییرات دز جاذب بر کارایی حذف کادمیوم توسط سیلیکای تولید شده با اسید و آب لیمو ( زمان تماس ۶۰ دقیقه،  $\text{pH} = 6$  و غلظت اولیه کادمیوم ۵ میلی گرم در لیتر)

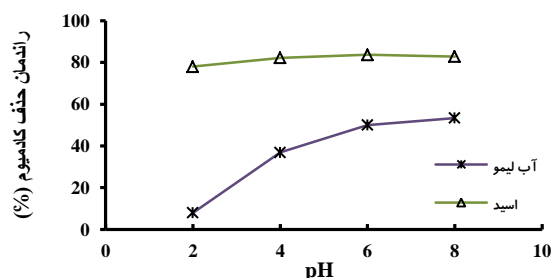
نتایج مربوط به اثر غلظت‌های مختلف فلز کادمیوم در کارایی حذف این فلز توسط دو جاذب مورد بررسی در این مطالعه نشان داد که با افزایش غلظت فلز در شرایطی که دیگر پارامترهای موثر بر فرایند جذب ثابت نگهداشته شود درصد حذف کاهش می‌یابد. البته این بدان معنی نیست که با افزایش غلظت فلز "مقدار میلی‌گرم فلز حذف شده به ازای هر گرم جاذب" کاهش یافته است بلکه بر عکس "مقدار میلی‌گرم فلز حذف شده به ازای هر گرم جاذب" افزایش می‌یابد. در غلظت اولیه فلز ۲۰ میلی‌گرم در لیتر حدود ۱۱ میلی‌گرم در لیتر از فلز کادمیوم (۵۴/۸ درصد، ۳/۶۷ میلی‌گرم بر گرم) و در غلظت اولیه فلز ۱۰ میلی‌گرم در لیتر حدود ۷ میلی‌گرم در لیتر از فلز (۷۱/۴ درصد، ۲/۱۷ میلی‌گرم بر گرم) توسط غلظت ۳ گرم در لیتر جاذب حذف شده است (شکل ۴).



شکل ۴. تاثیر تغییرات غلظت فلز کادمیوم بر کارایی حذف کادمیوم توسط سیلیکای تولید شده با اسید و آب لیمو ( زمان تماس ۶۰ دقیقه،  $\text{pH} = 6$  و دز جاذب ۳ گرم در لیتر)

نتایج این تحقیق نشان داده است که حداکثر راندمان حذف کادمیوم به میزان ۹۱/۱ درصد و توسط سیلیکای تولید شده با اسید در  $\text{pH}$  برابر ۶ و دز جاذب ۳ گرم در لیتر، زمان تماس

نتایج بررسی تاثیر  $\text{pH}$ های مختلف در کارایی حذف فلز سنگین کادمیوم توسط جاذب‌های مورد مطالعه (سیلیکای تولید شده با اسید معدنی، تولید شده با آب لیمو) نشان داده است که هر چند کارایی حذف کادمیوم توسط سیلیکای تولید شده با اسید چندان تحت تاثیر تغییرات مقادیر مختلف  $\text{pH}$  نبوده است اما عمل‌کرد سیلیکای تولید شده با آب لیمو تحت تاثیر  $\text{pH}$  بوده و  $\text{pH}$  بهینه مشاهده شده برای حذف فلز کادمیوم برای هر دو جاذب،  $\text{pH} = 6$  است (شکل ۲). هم‌چنین این مطالعه نشان داده است که صرف تغییرات  $\text{pH}$  در محدوده ۲-۶ (بدون حضور جاذب) باعث تغییر قابل ملاحظه‌ای در غلظت فلز کادمیوم نمی‌گردد.



شکل ۲. تاثیر تغییرات  $\text{pH}$  بر کارایی حذف کادمیوم توسط سیلیکای تولید شده با اسید و آب لیمو ( زمان تماس ۶۰ دقیقه، دز جاذب ۱ گرم در لیتر و غلظت اولیه کادمیوم ۵ میلی‌گرم در لیتر)

نتایج این مطالعه در مورد اثر دز جاذب در کارایی حذف کادمیوم با ثابت در نظر گرفتن سایر پارامترهای مورد مطالعه، نشان داده است که افزایش دز جاذب در ابتدا تاثیر زیادی بر راندمان حذف کادمیوم خواهد داشت اما به تدریج از شدت تاثیر آن کاسته خواهد شد. به عبارت دیگر به رغم افزایش دز جاذب، تمامی فلز جذب جاذب نمی‌شود و نرخ جذب در مراحل بالاتر کاهش می‌یابد. در این پژوهش تفاوت دو دز ۳ و ۵ گرم در لیتر جاذب‌های مورد مطالعه چندان زیاد نبوده و به دلایل اقتصادی و مقرون به صرفه بودن، مقدار ۳ گرم در لیتر [برای شرایط ثابت مطالعه] به عنوان مقدار بهینه تعیین شده است (شکل ۳).



آن به عنوان جاذبی مؤثر در حذف فلز سنگین کادمیوم از محیط‌های آبی استفاده نمود.

## تشکر و قدردانی

این مقاله منتج از پایان‌نامه‌ی مقطع کارشناسی ارشد مهندسی محیط زیست- گرایش آب و فاضلاب می‌باشد که با پشتیبانی دانشگاه آزاد- واحد علوم و تحقیقات تهران و دانشگاه علوم پزشکی سمنان انجام شده است لذا نویسندگان مقاله مراتب تقدیر و تشکر خود را از سازمان‌های مذکور اعلام می‌نمایند.

## منابع

- [1] Sobhanardakani SM, Jamali, and M. Maanijou, Evaluation of As, Zn, Cr and Mn concentrations in groundwater resources of Razan plain and preparation of zoning map using GIS. 2014.
- [2] Gupta V, Nayak A. Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. Chem Engin J 2012; 180: 81-90.
- [3] Gupta VK, Ali I. Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste. J Colloid Interface Sci 2004; 271: 321-328.
- [4] Buragohain M1, Bhuyan B, Sarma HP. Seasonal variations of lead, arsenic, cadmium and aluminium contamination of groundwater in dhemaji district, assam, India. Environ Monit Assess 2010; 170: 345-351.
- [5] Smith AH1, Steinmaus CM. Health effects of arsenic and chromium in drinking water: recent human findings. Annu Rev Public Health 2009; 30: 107-122.
- [6] Hou D, He J, Lü C, Ren L, Fan Q, Wang J, Xie Z. Distribution characteristics and potential ecological risk assessment of heavy metals (Cu, Pb, Zn, Cd) in water and sediments from Lake Dalinouer, China. Ecotoxicol Environ Saf 2013; 93: 135-144.
- [7] Brahman KD, Kazi TG, Afridi HI, Naseem S, Arain SS, Ullah N. Evaluation of high levels of fluoride, arsenic species and other physicochemical parameters in underground water of two sub districts of Tharparkar, Pakistan: a multivariate study. Water Res 2013; 47: 1005-1020.
- [8] Saçmaci Ş, Kartal S, Saçmaci M. Determination of Cr (III), Fe (III), Ni (II), Pb (II) and Zn (II) ions by FAAS in environmental samples after separation and preconcentration by solvent extraction using a triketone reagent. Fresenius Environ Bull 2012; 21: 1563-1570.
- [9] Rajai G, poorkhbaz A, Hsarymotla QS. Heavy metals health risk assessment of groundwater resources Aliabad katol plain. J North Khorasan Univ Med Sci 2012; 4: 155-162 (Persian).
- [10] Argos M1, Kalra T, Pierce BL, Chen Y, Parvez F, Islam T, et al. A prospective study of arsenic exposure from drinking water and incidence of skin lesions in Bangladesh. Am J Epidemiol 2011; 174: 185-194.
- [11] Alipour Torab S. Removal of cadmium from agricultural wastewater using sugarcane bagasse. Nashrieh

پورثانی و همکاران در سال ۱۳۸۳ بر روی حذف کادمیوم از پساب صنعتی با استفاده از “خاک رنگ‌بر” صنایع روغن نباتی انجام گرفت حداکثر راندمان حذف ۶۸/۲ درصد برای غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر گزارش شده است [۳۲]. در مورد اثر دز جاذب بر راندمان حذف بیان شده است که با افزایش دز جاذب تا نقطه‌ی بحرانی راندمان حذف افزایش یافته و پس از آن، افزایش دز جاذب باعث تغییر راندمان حذف نخواهد شد زیرا میزان حذف تابع حالت اشباع جایگاه‌های جذب و غلظت کادمیوم آزاد باقی‌مانده در محلول است [۲۸]. عواملی نظیر شعاع یون‌های فلزی، ماهیت پارامگنتیک و الکترونگاتیوی در راندمان و قدرت جذب فلزات توسط جاذب‌ها تأثیر دارند [۲۶].

بر اساس آزمون پیرسون در مورد همبستگی بین زمان تماس و راندمان حذف فلز، مقدار PV برای سیلیکاهای تولید شده با اسید و آب لیمو به ترتیب برابر ۰/۰۰۲ و ۰/۰۰۹ به دست آمده است. هم‌چنین بر اساس معادلات خطی ایزوترم‌های فروندلیچ، مقادیر R<sup>2</sup> برای سیلیکای تولید شده با اسید برابر ۰/۹۹۴۳ و برای سیلیکای تولید شده با آب لیمو برابر ۰/۹۲۵۵ می‌باشد. در مطالعه‌ی حسین‌زاده و همکاران با موضوع حذف کادمیوم با استفاده از کربن فعال تولیدی از تایرهای فرسوده، داده‌های به دست آمده با مدل ایزوترم فروندلیچ مطابقت بیشتری نشان داده است (R<sup>2</sup> = ۰/۹۹۸۷) [۳۳]. در مطالعه‌ی Boamah و همکاران با موضوع حذف کادمیوم با استفاده از کربن فعال تولیدی از زایدات صنعت فرآوری انگور نیز داده‌های به دست آمده با مدل ایزوترم فروندلیچ تطابق بیشتری داشته‌اند که با مطالعه‌ی حاضر همخوانی دارد [۳۴].

به طور کلی می‌توان گفت که هر چند سیلیکای تولید شده با اسیدهای معدنی قوی و شلتوک برنج کارآیی بالاتری در حذف کادمیوم از محیط‌های آبی دارد اما می‌توان صرفاً با استفاده از زائدات کشاورزی [شلتوک برنج و زائدات آبلیمو] و بدون استفاده از اسیدهای قوی، سیلیکای مناسبی تولید و از

- xylose and pure superfine silica from rice husk. *Bioresour Technol* 2010; 101: 1263-1267.
- [24] Balalai F, Jafarian M, Soloki M. Using rice husk as a cheap solution for wastewater treatment. *J Water Environ* 2000; 41: 441-453.
- [25] Jamwal R, Mantri S. Utilization of rice husk for derivation chemicals. Nandini Consultancy, Global Information Source for Chemical, Pharmaceutical and Allied Industries.
- [26] Mehrasbi M. Heavy metal removal from aqueous solution by adsorption on modified banana shell. *Iran J Health Environ* 2008; 1: 57-66.
- [27] Kulkarni SJ, Jayant PK. Analysis of packed bed adsorption column with low cost adsorbent for cadmium removal. *Int J Ther Environ Engine* 2015; 9: 17-24.
- [28] Guo H, Zhang S, Kou Z, Zhai S, Ma W, Yang Y. Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by chemically modified maize straw. *Carbohydr Polym* 2015; 115: 177-185.
- [29] Alipour Torab S. Removal of cadmium from agricultural wastes sugarcane bagasse. *J Chem Engine* 2011; 29: 57-66.
- [30] Gueu S, et al. Kinetics and thermodynamics study of lead adsorption on to activated carbons from coconut and seed hull of the palm tree. *Int J Environ Sci Technol* 2007; 4: 11-17.
- [31] Mahvi A, Bina B, Saeedi A. Heavy metal removal from industrial effluents by natural fibers. *J Water Waste* 2002; 43: 2-6.
- [32] Shoukati PS, et al. Elimination of heavy metals from wastewater by reusing the waste: Case study (cadmium salts by used spent soils that used in vegetable oil industries). 2008.
- [33] Hoseinzadeh E, Rahmanie AR. Evaluation of cadmium removal efficiency from aqueous solution by activated carbon derived from scrap tire. *Koomesh* 2014; 15: 557-566. (Persian).
- [34] Boamah PO, Huang Y, Hua M, Zhang Q, Liu Y, Onumah J, et al. Removal of cadmium from aqueous solution using low molecular weight chitosan derivative. *Carbohydr Polym* 2015; 122: 255-264.
- Shimi Va Mohandesi Shimi Iran 2010; 29: 99-107. (Persian).
- [12] Heidari M, Sarani S. Effects of lead and cadmium on seed germination, seedling growth and antioxidant enzymes activities of mustard (*Sinapis arvensis L.*). *ARPN J Agri Biol Sci* 2011; 6: 44-47.
- [13] Benguella B, Benaissa H. Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies. *Water Res* 2002; 36: 2463-2474.
- [14] Mohan D, Singh KP. Single-and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse—an agricultural waste. *Water Res* 2002; 36: 2304-2318.
- [15] An D, et al. A study on the consecutive preparation of silica powders and active carbon from rice husk ash. *Biomass Bioenergy* 2011; 35: 1227-1234.
- [16] Wang FY, Wang H, Ma JW. Adsorption of cadmium (II) ions from aqueous solution by a new low-cost adsorbent—Bamboo charcoal. *J Hazard Mater* 2010; 177: 300-306.
- [17] Iran National Institute of Standard. Standard Number 1053: Drinking water -Physical and chemical specifications, General requirements, 5th revision. 2010.
- [18] Kumar U, Bandyopadhyay M. Fixed bed column study for Cd (II) removal from wastewater using treated rice husk. *J Hazard Mater* 2006; 129: 253-259.
- [19] Rahmani A, et al. Adsorption of fluoride from water by Al<sup>3+</sup> and Fe<sup>3+</sup> pretreated natural Iranian zeolites. *Int J Environ Res* 2010; 4: 607-614. (Persian).
- [20] Bhattacharya A, Mandal S, Das S. Adsorption of Zn (II) from aqueous solution by using different adsorbents. *Chem Eng J* 2006; 123: 43-51.
- [21] Kaya A, Ören AH. Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite. *J Hazard Mater* 2005; 125: 183-189.
- [22] Ghaneian MT, et al. Application of biosorption process by pomegranate seed powder in the removal of hexavalent chromium from aqueous environment. *Koomesh* 2014; 15: 206-211. (Persian).
- [23] Zhang H, Zhao X, Ding X, Lei H, Chen X, An D, Li Y, Wang Z. A study on the consecutive preparation of d-

## Replacement of lemon juice wastes instead of strong inorganic acids in production of silica from rice husk and efficiency of produced adsorbents in removal of cadmium from aqueous solutions

Tayyabeh Rastgou (M.Sc)<sup>1,2</sup>, Amir Hessam Hassani (Ph.D)<sup>2</sup>, Khalilollah Moeinian (Ph.D)<sup>1\*</sup>, Seyyed Mahmood Mehdinia (Ph.D)<sup>1</sup>

1 – Dept. of Environmental Health Engineering, School of Health, Semnan University of Medical Sciences, Semnan, Iran

2 – Dept. of Environment Engineering, Graduate School of Environment and Energy, Islamic Azad University, Science and Research Branch, Tehran, Iran

(Received: 17 Sep 2016; Accepted: 15 Nov 2016)

**Introduction:** Production of adsorbent using agricultural wastes has important economic and environmental advantages. The aim of this study was Production of silica absolutely using agricultural wastes and determination of efficiency of produced adsorbents in removal of cadmium from aqueous solutions.

**Materials and Methods:** In this experimental study, two different type of acidic pretreatment and then thermal treatment was used for silica production from rice husk. The efficiency of the produced adsorbents was studied in four pH states, four cadmium concentration values, five adsorbents dosages and six different contact times. Cadmium concentration was determined by atomic absorption spectrophotometry.

**Results:** silica was produced in the two procedures and both produced silica had good morphological and physical characteristics. The maximum efficiency of cadmium removal at pH= 6, adsorbent dosage of 3 g/l, contact time of 120 min and initial cadmium concentration of 5 mg/l, for rice husk silica produced by strong inorganic acids and waste lemon juice were respectively %90.1, %60.8. The adsorption processes followed the Freundlich isotherm (generally  $R^2 \geq 0.99$ ).

**Conclusion:** According to the results of this study, good rice husk silica can be produced using absolutely agricultural wastes (rice husk and lemon juice) and produced silica can be used as an effective and cheap adsorbent for removal of cadmium from aqueous solutions.

**Keywords:** Wastewater, Cadmium, Silicon Dioxide, Rice husk, lemon juice, Adsorption

---

\* Corresponding author. Tel: +98 23 35220145

khalilollah@yahoo.com