Journal of Health in the Field, Vol.4, No.2, Summer 2016

Investigation of date stone meal efficiency in removal of cadmium from aqueous solutions: Adsorption isotherm and kinetic studies

Afshin Takdastan[1], Nematollah Jaafarzadeh[2], Mehrnoosh Abtahi[3] ,Foruogh Alighasemi[4*]

1. Associate Professor, Environmental Technologies Research Center, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

2. Professor, Environmental Technologies Research Center, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

3. Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Environmental and Occupational Hazards Control Research Center, School of Public Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

4. MSc Student, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

Abstract

Background and Aims: One of the most important issues of today's world is water scarcity and water supply pollution with heavy metals. This study aimed to investigate the removal of cadmium ions by date stone meal from aqueous solution.

Materials and Methods: Date stone meal was prepared of date packaging workshop in Shadegan city, with the permission of the head of the workshop. This was an experimental study in laboratory by batch system. In this study was investigated test variables effects including pH, adsorbent dose, initial concentration of cadmium and reaction time on removal efficiency. The concentration of cadmium ions was measured using atomic absorption. In carrying out this study, and the use of resources, ethical issues was conducted.

Results: The results showed that the adsorption capacity of cadmium on date stone meal dependent on the parameters of pH, adsorbent dose, initial concentration and contact time. Adsorption capacity increased by increasing of pH, adsorbent dose and contact time, while it decreased with increasing initial concentration. The optimum efficiency was obtained in the pH 6, adsorbent dosage of 3 g/L, the initial concentration of 15 mgCd/L, and 15 min contact time. The result showed that cadmium adsorption isotherm by date stone meal is followed the Freundlich model. The best model of cadmium adsorption kinetics in this study, was shown pseudo-second-order kinetic model.

Conclusion: In this study, it was found that date stone meal, have a high ability to adsorb cadmium and can be used as a low-cost adsorbent.

Keyword: Cadmium, Adsorption, Date stone meal, Isotherms, Kinetics

***Corresponding Author:** Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran
Email: alighasemi.f@yahoo.com

Received: 3 Jul 2016
Accepted: 27 Aug 2016

فصلنامه بهداشت در عرصه
دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی- دانشکده بهداشت
دوره۴ شماره۲، تابستان ۱۳۹۵، صفحات ۱ تا ۱۰

بررسی کارایی پودر هسته خرما در جذب کادمیوم ازمحلول‌های آبی: تعیین ایزوترم و سینتیک جذب

افشین تکدستان[۱]، نعمت الله جعفرزاده حقیقی[۲]، مهرنوش ابطحی[۳]، فروغ علی قاسمی*[۴]

۱. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکزتحقیقات فنآوری‌های زیست محیطی دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپوراهواز، اهواز، ایران
۲. استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات فنآوری‌های زیست محیطی دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپوراهواز، اهواز، ایران
۳. استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات کنترل عوامل زیان آور محیط و کار، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران
۴. دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران

چکیده

زمینه و اهداف: یکی از بزرگترین مشکلات دنیای امروز، کمبود آب وآلودگی منابع آب محیط زیست به فلزات سنگین است. این مطالعه با هدف بررسی میزان حذف یونهای کادمیوم توسط پودر هسته خرما از محلول آبی انجام گردید.

مواد و روش‌ها: هسته خرما از کارگاه بسته بندی در شهرستان شادگان، از طریق هماهنگی با مدیریت کارگاه تهیه گردید. این مطالعه تجربی و در مقیاس آزمایشگاهی به منظور بررسی حذف کادمیوم از محلول آبی توسط پودر هسته خرما در سیستم جریان ناپیوسته صورت گرفت. در این مطالعه متغیرهای آزمایش شامل pH، جرم جاذب، غلظت اولیه کادمیوم و زمان واکنش، بررسی شد. غلظت یون‌های کادمیوم با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه گیری شد. در انجام این طرح و استفاده از منابع، رعایت موازین اخلاقی انجام شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که ظرفیت جذب کادمیوم بر روی پودر هسته خرما، به پارامترهای pH، دوز جاذب، غلظت اولیه و زمان تماس واکنش وابسته است. با افزایشpH ، مقدار جاذب و زمان تماس، راندمان زیاد شده، در حالی که با افزایش غلظت اولیه، راندمان کاهش یافت. راندمان بهینه حذف، در pH برابر ۶، دوز جاذب ۳ گرم در لیتر، غلظت اولیه ۱۵ میلی‌گرم در لیتر و زمان تماس ۱۵ دقیقه بدست آمد. ایزوترم جذب کادمیوم بوسیله پودر هسته خرما از مدل‌فرندلیچ تبعیت می‌کرد. بهترین مدل سینتیک جذب کادمیوم در این مطالعه، مدل شبه درجه دوم نشان داده شد.

نتیجه‌گیری: در این مطالعه مشخص شد که پودر هسته خرما توانایی بالایی برای حذف کادمیوم دارد و می‌تواند به عنوان یک جاذب ارزان مورد استفاده قرار گیرد.

کلید واژه‌ها: کادمیوم، جذب، پودر هسته خرما، ایزوترم‌های جذب، سینتیک

*نویسنده مسئول: ایران، اهواز، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپوراهواز، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط
Email: alighasemi.f@yahoo.com

تاریخ دریافت :۹۵/۴/۱۲
تاریخ پذیرش:۹۵/۶/۶

مقدمه

آلودگی رو به افزایش فاضلاب شهری و صنعتی به فلزات سمی در اثر توسعه و رشد صنایع مسئله نگران کننده‌ای در سطح جهان ایجاد نموده است. کادمیوم ازجمله فلزات سمی است که باعث آسیب به کلیه و اختلال در آن، فشار خون بالا، شکستگی استخوان و تخریب گلبول‌های قرمز خون می‌شود [۱] و به واسطه تحریک و خاصیت تجمع پذیری، سرطان‌زایی و جهش‌زایی، حتی در غلظت‌های پایین نیز برای موجودات زنده تهدید جدی به شمار می‌رود [۲].

در حال حاضر روش‌های مختلفی از جمله ترسیب شیمیایی، تبادل یونی، جداسازی غشایی، انعقاد و لخته سازی، شناورسازی، جذب بیولوژیکی و جذب سطحی برای حذف و بازیافت فلزات سنگین از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفته است [۴،۳]؛ اما عمده این روشها دارای محدودیت‌هایی بوده و نیازمند تجهیزات گرانقیمت است [۶،۵]. از میان روش‌های گفته شده، روش جذب به عنوان یک روش مناسب برای تصفیه شناخته شده است [۷] و در مقایسه با سایر روش‌ها، روشی اقتصادی و فناوری آن سازگار با محیط زیست محسوب می‌شود [۹،۸].

در چند دهه اخیر، توسعه روشهای مبتنی بر استفاده از جاذب‌های جدید و ارزان قیمت مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است [۱۲-۱۰]. جاذب‌های ارزان قیمت، جاذب‌هایی هستند که به فراوانی یافت شده و هزینه آماده سازی آنها پایین است [۱۲]. در میان جاذب‌های بیولوژیکی، مواد کشاورزی به دلیل فراوانی و سادگی در فرایند تولید، از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند [۱۳]. همچنین جاذبهای ارزان قیمت دیگری مانند حلزون بی صدف، مواد ضایعات فلزی، زغال پوسته برنج، آلومینای فعال، نمک دریا، پوست زیتون تلخ و چوب درخت ساج به منظور حذف فلزات سنگین به کار گرفته شده است. از جاذبهای ارزان دیگر می‌توان به تفاله چای، پوسته آفتاب گردان و پوست میوه‌ها و درختان اشاره کرد. این جاذب‌ها بطور موفقیت آمیزی برای حذف فلزات سنگین و سایر آلاینده‌ها استفاده شده‌اند [۱۴]. محققان به دنبال انتخاب مواد جاذب ارزان قیمتی هستند که بتوانند بعنوان جایگزین‌های ارزان، در دسترس ودوستدار محیط زیست مورد استفاده قرار گیرند [۱۵].

خرما یک محصول با ارزش بوده که معمولا در مناطق خشک و نیمه خشک جهان تولید می‌شود، هسته خرما یک محصول جانبی از درخت خرما به حساب می‌آید و معمولا دور انداخته می‌شود یا اساسا به عنوان غذای حیوانات بکار می‌رود. وجود ترکیبات سلولزی و لیگنین با محل‌های قابل اتصال که توانایی جذب فلزات سنگین را دارند، به استفاده از هسته خرما به عنوان یک جاذب طبیعی ارزان قیمت دلالت دارد [۱۶].

مهدی‌نیا و همکاران، در یک مطالعه به بررسی قابلیت حذف کادمیوم با شلتوک خام، پرداختند. نتایج مطالعه آنان نشان داد که می‌توان از شلتوک برنج به عنوان یک جاذب ارزان در حذف کادمیوم استفاده کرد [۱۷].

اولومی و همکاران، هسته زغالی شده خرما را به عنوان جاذب ارزان قیمت برای حذف کادمیوم و سرب مورد مطالعه قرار دادند، نتایج آنان مشخص کرد که افزایش زمان تماس، سرعت همزدن و دوز جاذب، راندمان جذب را زیاد می‌کند [۱۸]. مودلی و همکاران، از خاک اره چوب کاج برای حذف فلز سنگین نیکل استفاده کردند که نتایج موفقیت آمیزی را در حذف بدست آوردند [۱۹]. اوناندی و همکاران در سال ۲۰۱۰ به بررسی حذف مس، نیکل وسرب با پوسته هسته خرما بر پایه کربن فعال پرداختند، نتایج حاصل از مطالعه آنها نشان میدهد که راندمان جذب به میزان قابل توجهی به دوز جاذب بستگی داشته و با افزایش آن، زمان تعادل کاهش یافته و راندمان حذف افزایش می یابد و از آنجاییکه جاذب موردنظر ارزان قیمت بوده و راندمان حذف بالایی دارد می تواند به عنوان جایگزین مناسبی برای حذف فلزات سنگین به جای جاذب های گران قیمت مورد استفاده قرارگیرد [۲۰].

دایفولا و همکاران، طی مطالعه خود نشان دادند که مواد جاذب تهیه شده از پوست برنج، توانایی حذف تقریبا ۱۰۰ درصد فلزات سرب، کادمیوم، مس، روی، منگنز و آهن را از فاضلاب دارند [۱۸].

اوفوماجا و همکاران، مطالعه‌ای بر روی حذف مس توسط پودر مخروط کاج اصلاح شده با سود انجام دادند، نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که با اصلاح پودر، سطح ذرات و در نهایت راندمان حذف افزایش می‌یابد [۱۹].

با توجه به مزایای استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت، این مطالعه با هدف بررسی مقدار جذب کادمیوم توسط پودر هسته خرما در محلول آبی به عنوان جاذب ارزان طراحی و انجام شد. هدف از این مطالعه علاوه بر شناسایی هسته خرما بعنوان یک جاذب ارزان قیمت، امکان سنجی بازیابی و استفاده مجدد از ضایعات خرما است.

مواد و روش‌ها

برای تهیه جاذب، هسته خرما از کارگاه بسته بندی خرما واقع در شهرستان شادگان در استان خوزستان با کسب اجازه از مدیریت کارگاه تهیه شد. هسته خرما پس از شستشوی کامل (۵-۴ بار با آب مقطر)، درون آون و تحت دمای ۱۰۵ درجه سانتیگراد و به مدت ۳ ساعت خشک شد. هسته بعد از خشک شدن، خرد شده و از الک عبور داده شد تا ذراتی به قطر ۱-۰/۵ میلی‌متر بدست آید [۲۳]. در این مطالعه ابتدا، برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی از جمله رطوبت، دانسیته، درصد خاکستر، pHzpc و عدد یدی پودر هسته خرما طبق روشهای متداول در ASTM

اندازه گیری شد [۲۴]. سطح ویژه (BET)، با آنالیزور جذب گاز نیتروژن (Micromeretics/Gemini-2372) تعیین گردید. برای تهیه محلول‌های کادمیوم با غلظت‌های مورد نیاز از نمک نیترات کادمیم (شرکت Merck آلمان) استفاده گردید، در ابتدا محلول استوک (محلول ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر) از نمک فوق تهیه و بعد از رقیق کردن آن با آب مقطر، محلولهای کادمیوم با غلظتهای مورد نظر تهیه شد. این مطالعه به صورت تجربی و در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. مطالعات جذب نشان می‌دهد که مهمترین متغیرهای جذب سطحی، غلظت آلاینده، مقدار جاذب و زمان تماس است. در این مطالعه با توجه به مطالعات مشابه، تاثیر مقادیر pH مختلف (در گستره ۲ تا ۶)، دوز جاذب بین ۳/۵– ۰/۵ گرم در لیتر، زمان تماس در بازه زمانی ۵ تا ۱۲۰ دقیقه و غلظت اولیه فلز بین ۱۰۰–۱۵ میلی‌گرم در لیتر، به منظور بررسی کارایی جاذب، مورد بررسی قرارگرفت.

آزمایش‌های این مطالعه بصورت منقطع و در دمای آزمایشگاه اتاق انجام شده و به منظور ایجاد تماس بیشتر، نمونه‌ها بوسیله شیکر اربیتال (مدل GFL137) با ۱۲۰ دور در دقیقه به مدت نیم ساعت همزده شد. سپس فاز جامد از مایع با استفاده از کاغذ صافی (واتمن ۴۲) از هم جدا شده و غلظت کادمیم باقیمانده در محلول تعیین شد. در مرحله اول، راندمان حذف جاذب با تغییر pH سنجیده شد. در این مرحله غلظت اولیه فلز ۵۰ mg/L، دوز جاذب ۲ g/L و زمان تماس ۳۰ دقیقه بود. نتیجه بهینه، این مرحله در مراحل بعد یعنی تعیین تاثیر تغییر غلظت آلاینده، دوز جاذب و زمان تماس، بعنوان پارامتر ثابت در نظر گرفته شد. در خصوص سایر نتایج مراحل بعدی نیز همین شرط برقرار بود.

برای اندازه گیری غلظت کادمیم باقیمانده در محلول، از روش طیف سنجی جذب اتمی و بوسیله دستگاه جذب اتمی ساخت کشور آلمان، در طول موج ۲۲۸/۸ نانومتر استفاده شد. تنظیم pH محلول نمونه‌ها با محلول ۰/۱ مولار HCl و NaOH انجام شد. اندازه گیری pH محلول، با pH متر مدل ۷۱۱۰ ساخت شرکت WTW کشور آلمان صورت گرفت.

درصد حذف فلز و ظرفیت جذب جاذب به ترتیب با استفاده از روابط ۱ و ۲ محاسبه شد:

$$E = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (۱)$$

$$q_e = \frac{C_0 - C}{M} \times V \quad (۲)$$

دراین روابط، E نشان دهنده درصد حذف آلاینده، C_0 غلظت اولیه و C غلظت باقیمانده آلاینده (میلی‌گرم در لیتر) است. همچنین q_e غلظت ماده جذب شونده در فاز جامد در زمان تعادل (میلی‌گرم در لیتر)، M جرم جاذب بر حسب گرم و V حجم محلول آلاینده (لیتر) است [۲۶،۲۵]. علاوه بر آن برای تعیین ایزوترم جذب و حداکثر ظرفیت جذب جاذب‌ها از مدلهای ایزوترم لانگمیر و فروندلیخ استفاده شد و سینتیک جذب توسط مدل‌های سینتیک شبه درجه اول و دوم بررسی گردید.

یافته‌ها

مشخصات فیزیکی و شیمیایی پودر هسته خرما

در این مطالعه، برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی پودر هسته خرما اندازه گیری شد که نتایج آن در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱- ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی اندازه گیری شده پودر هسته خرما

ویژگی	واحد	مقدار
خاکستر	درصد	۱/۵
رطوبت	درصد	۶
عدد یدی	mg/g	۱۲/۵
دانسیته	Kg/m^3	۱/۴
pHzpc	–	۸
BET	m^2/g	۹۵/۶

pHzpc یکی از ویژگی‌های مهم پودر هسته خرما که از لحاظ میزان جذب سطحی دارای اهمیت است که تعیین کننده pH ماده در حالت خنثی است. عدد یدی برای مشخص کردن ظرفیت جذب جاذب به کار می‌رود. در این مطالعه سطح مخصوص جاذب نیز با استفاده از روش BET تعیین شد. نتایج بررسی این ویژگیها، نشان دهنده سطح جذب کمتر پودر هسته خرما نسبت به کربن فعال است [۲۷].

نتایج اثر pH در حذف کادمیوم توسط پودر هسته خرما

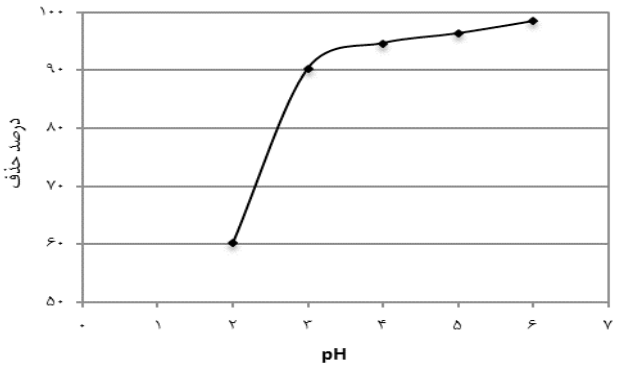
pH محلول نیز از عوامل موثر بر بار سطحی ذرات جاذب و در نتیجه میزان جذب آلاینده‌ها است. به همین دلیل تاثیر pH بر میزان جذب بعنوان اولین عامل تاثیر گذار در این مطالعه بررسی شد. با توجه به نمودار شماره ۱ که نشاندهنده چگونگی تاثیر pH بر روی فرایند جذب کادمیوم توسط پودرهسته خرما است، ملاحظه می‌شود که میزان کارایی حذف با افزایش pH زیاد شده و حداکثر راندمان جذب، در pH برابر ۶ معادل ۹۸/۴۲ درصد بدست آمد.

نتایج اثر جرم جاذب و غلظت در حذف کادمیوم توسط پودر هسته خرما

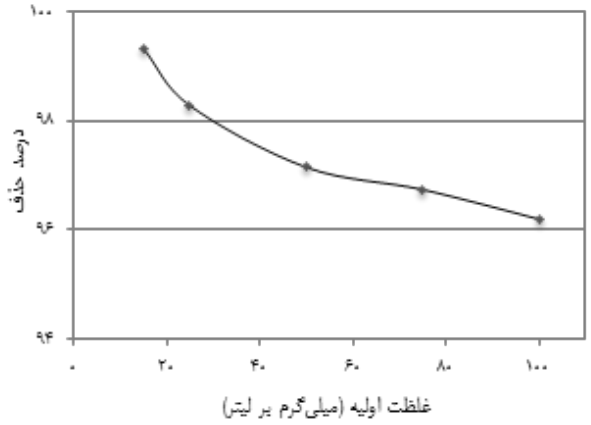
نمودار شماره ۲، اثر غلظت اولیه یونهای کادمیم بر راندمان جذب توسط پودر هسته خرما را نشان می‌دهد. همانطور که انتظار می‌رفت، با افزایش غلظت فلز از ۱۵ تا ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، راندمان جذب یون کادمیم از۹۹/۳۳ درصد به۹۶/۲۰ درصد کاهش یافته است. اما نکته قابل توجه راندمان بالای پودر هسته خرما حتی در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر است که آن را به یک جاذب ارزان قیمت جذاب تبدیل می‌کند.همچنین در مرحله دوم مطالعه، تاثیر تغییرات جرم جاذب در گستره (۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲، ۲/۵ ، ۳ و۳/۵ گرم در لیتر) بر کارایی جذب کادمیم توسط پودر هسته خرما بررسی شد که نتایج آن در نمودار شماره ۳ ارائه شده است. همانطور که پیش بینی می‌شد، افزایش دوز جاذب موجب افزایش کارایی جذب می‌شود. به طوری که با افزایش جرم جاذب از ۲ تا ۳ گرم در لیتر، راندمان حذف کادمیوم از ۹۴/۹۸ درصد به ۹۸/۱۵ درصد افزایش یافته است. اما از نکات قابل ذکر، می‌توان به بالا بودن ظرفیت جذب پودر هسته خرما حتی در دوز ۰/۵ گرم در لیتر (۹۰/۴۳ درصد) و نیز ثابت ماندن راندمان جذب در راندمان بالاتر از ۳ گرم اشاره نمود.

نتایج اثر زمان تماس درحذف کادمیوم

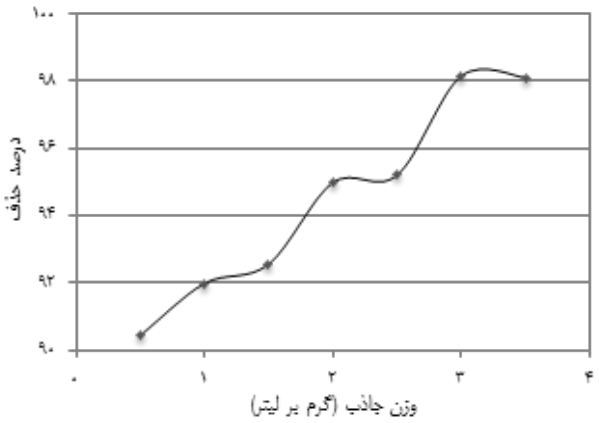
زمان تماس و غلظت اولیه آلاینده از عوامل دیگری هستند که در فرایند جذب مداخله می‌کنند. در این مرحله جهت بررسی متغیر زمان تماس و غلظت آلاینده، جرم جاذب و pH، ثابت در نظر گرفته شد. برای تعیین اثر زمان تماس، آزمایش تا ۱۲۰ دقیقه ادامه یافت و نمونه‌برداری در زمان‌های (۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰) دقیقه انجام گردید. بررسی اثر زمان واکنش بر روند جذب (نمودار شماره ۴) نشان داد که بیشترین جذب یون‌های کادمیوم، در زمان تماس۶۰ دقیقه صورت گرفته و بعد از آن تغییر چندانی در میزان جذب مشاهده نشد. راندمان حذف در زمان ۶۰ دقیقه ۹۸/۳۹ درصد اندازه گیری شد



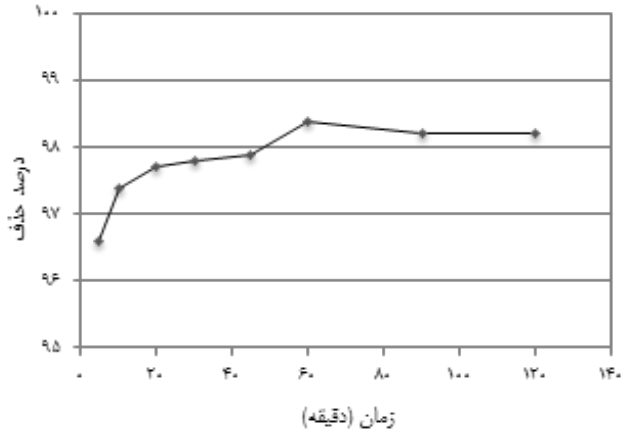
نمودار ۱- کارایی حذف کادمیوم توسط پودر هسته خرما در pHهای مختلف (غلظت اولیه mg/L ۵۰، وزن جاذب g/L ۲ و زمان تماس min ۳۰)



نمودار ۲- کارایی حذف کادمیوم توسط پودر هسته خرما در غلظت اولیه مختلف کادمیوم (وزن جاذب g/L ۲، زمان تماس min ۳۰ و pH=۶)



نمودار ۳- کارایی حذف کادمیوم توسط پودر هسته خرما در دوزهای مختلف جاذب (غلظت اولیه mg/L ۱۰۰، زمان تماس min ۳۰ و pH=۶)



نمودار ۴- کارایی حذف کادمیوم توسط پودر هسته خرما در زمان‌های تماس مختلف (غلظت اولیه mg/L ۱۰۰، وزن جاذب g/L ۳ و pH=۶)

ایزوترم‌های جذب

خصوصیات جذب، معمولا توسط ایزوترم‌های تعادلی جذب توصیف می‌شود. در این تحقیق، جذب تعادلی کادمیوم توسط پودر هسته خرما با استفاده از ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ مورد

بررسی قرار گرفت. مدل‌های ایزوترم جذب لانگمویر و فروندلیخ با استفاده از روابط ارائه شده در زیر محاسبه گردید [۲۸].

معادله مدل لانگمویر $$\frac{1}{q_e}=\frac{1}{q_m}+\frac{1}{k_1 q_m C_e}$$

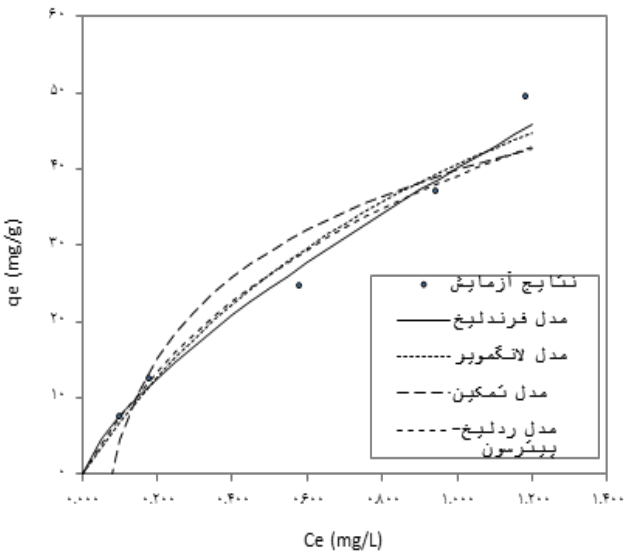
معادله مدل فروندلیخ $$Logq_e=\frac{1}{n}LogC_e+Logk$$

C_e: غلظت تعادلی ماده جذب شده (mg/L)، q_e: مقدار کادمیوم جذب شده بر واحد جرم جاذب (mg/g)، q_m و k_1 ثابت‌های لانگمویرهستند. K و n : ضرایب مدل فروندلیخ هستند که به ترتیب به ظرفیت جذب و شدت جذب جاذب نسبت داده می‌شود. مقادیر پارامترها، مربوط به ایزوترم‌ها در جداول شماره ۱ و نمایش آن در نمودار شماره ۵ نشان داده شده است.

جدول ۱- پارامترهای محاسبه شده برای مدل‌های ایزوترم

ایزوترم	مدل فروندلیخ			مدل لانگمویر			مدل تمکین			مدل ردلیخ- پیترسون			
پارامتر	K_F	n	R^2	q_m	b	R^2	b_t	A_t	R^2	aRP	K_{RP}	β	R^2
مقدار	۴۰/۱۴	۱/۳۸	۰/۹۹	۹۰/۹۷	۰/۸۱	۰/۸۱	۱۵۸	۱۳/۳۷	۰/۹۱	۱/۱۴	۸۴/۰۰	۰/۹۲۸	۰/۹۵

مبنای انتخاب بهترین ایزوترم جذب، ضریب همبستگی R^2 می‌باشد با توجه به جدول شماره ۱، می‌توان نتیجه گرفت که جذب سطحی از ایزوترم فروندلیخ تبعیت می‌کند.



نمودار ۵- نمایش ایزوترم مدل‌های فرندلیخ، لانگمویر، تمکین و ردلیخ- پیترسون جذب سطحی کادمیوم با جاذب پودر هسته خرما

بررسی مدل سنتیک جذب سطحی

یکی از مهمترین عوامل برای طراحی سیستم جذب (جهت تعیین زمان تماس بهینه)، پیش بینی سرعت فرایند جذب است که توسط سینتیک سیستم، کنترل می‌شود. جهت تعیین سینتیک واکنش، داده‌های حاصل با استفاده از مدل‌های شبه درجه اول و شبه درجه دوم بررسی شد. به این منظور، آزمایشات در غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر و زمان تماس‌های ۵ تا ۱۸۰ دقیقه وجرم جاذب ۰/۱۵ گرم در ۵۰ میلی‌لیتر و pH=۶ انجام شد. روابط خطی شبه درجه اول و شبه درجه دوم به صورت زیر هستند [۲۹].

$$\mathrm{Log}(q_e-qt)=Logq_e-\frac{K_1}{2.303}t$$

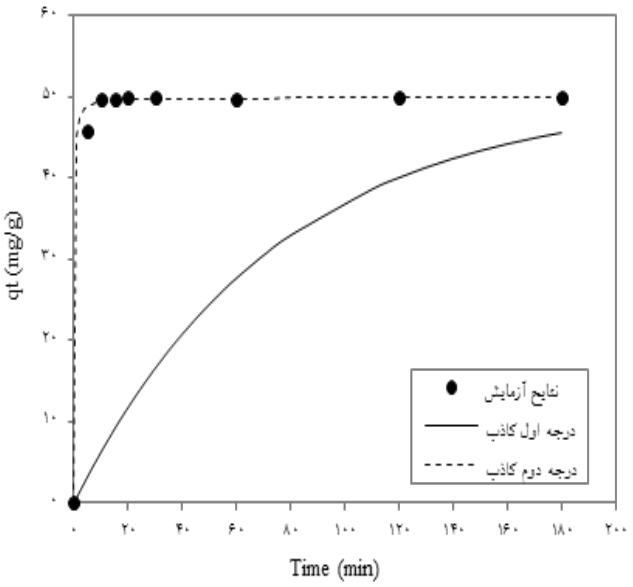
$$\frac{t}{qt}=\frac{1}{K_2 {q_e}^2}+\frac{1}{q_e}t$$

q_e: مقدار یون جذب شده در زمان تعادل (mg/g)، q_t: مقدار یون جذب شده در زمان t (mg/g)، k_2 و k_1 : ثابتهای جذب.

بر اساس نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل سنتیکی، جذب از مدل سنتیکی شبه درجه دوم تبعیت می‌نمود. تجزیه و تحلیل سینتیک جذب کادمیوم با استفاده از معادلات سرعت شبه درجه اول و دوم در جدول شماره ۲ و نمودار شماره ۶ نشان داده شده است.

جدول ۳- پارامترهای محاسبه شده برای مدل‌های سینتیک جذب

ایزوترم	معادله سرعت درجه اول کاذب			معادله سرعت درجه دوم کاذب		
پارامتر	q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2
مقدار	۵۰/۱۰	۰/۰۱۳	۰/۱۶۴	۴۹/۹۵	۰/۱۸۸	۰/۹۹۹



نمودار ۶- تجزیه و تحلیل سینتیک جذب کادمیوم بوسیله پودر هسته خرما با استفاده از معادلات سرعت شبه درجه اول و دوم

بحث

نتایج بدست آمده از مطالعه نشان داد که راندمان جذب کادمیوم با افزایش pH، زیاد می‌شود. به طوری که با تغییر pH از ۲ تا ۶، راندمان جذب کادمیوم از یک روند افزایشی برخوردار بوده است. دلیل کمتر بودن راندمان در pH اسیدی این است که در شرایط اسیدی، به علت یونیزاسیون در سطح جاذب، یک لایه بار مثبت، بر روی جاذب قرار می‌گیرد و یک نیروی دافعه الکترواستاتیک بین جاذب و یون کادمیوم بوجود می‌آید. از طرفی دیگر، یون‌های هیدروژن به شدت با یون‌های فلزی کادمیوم برای سایت‌های جذب رقابت کرده و به جای آنها بر روی جاذب قرار می‌گیرند. در نتیجه راندمان حذف کادمیوم کاهش می‌یابد [۱۳]. با افزایش pH یونهای هیدروژن کم شده، این امر سبب افزایش جذب یون‌های کادمیوم می‌شود. با افزایش pH تا شرایط قلیایی، ممکن است یون فلزی رسوب کند؛ بنابراین در مطالعه حاضر، برای جلوگیری از دخالت رسوب یون فلزی در نتیجه آزمایش، از pH قلیایی صرف نظر شد و pH=۶ به عنوان pH بهینه انتخاب گردید. در مطالعه پرز- مارن و همکاران در مورد جذب کادمیوم از آب توسط مواد زائد مرکبات نیز pH برابر ۶ به عنوان pH بهینه در نظرگرفته شد که نشان دهنده تشابه مطالعه حاضر با مطالعه این محققین است [۳۰].

دوز جاذب از پارامترهای دیگری است که در آزمایشات جذب مورد بررسی قرار می‌گیرد. نتایج حاصله از این تحقیق حاکی از آن است که با افزایش دوز جاذب از ۰/۵ تا ۳ گرم در لیتر، راندمان حذف یون کادمیوم افزایش می‌یابد. دلیل این موضوع، به علت بیشتر شدن مکان‌های جذب در دسترس برای حذف فلز کادمیوم روی سطح جاذب است. البته قابل ذکر است که پیامد افزایش دوز جاذب در محلول آبی، ظرفیت جذب جاذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم جرم جاذب کاهش یافت؛ به صورتی که ظرفیت جذب از ۱۸۰/۸۶ میلی‌گرم به ازای هر گرم جرم جاذب در میزان جاذب ۰/۵ گرم در لیتر به ۲۸/۰۲ mg/g در ۳ g/L جرم جاذب رسید. دینگ و همکاران مطالعه‌ای تحت عنوان جذب زیستی کادمیوم توسط بوریای برنج اصلاح نشده انجام دادند، نتایج مطالعه نشان داد که با افزایش جرم جاذب از ۰/۵ به ۲/۵ گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر، راندمان حذف کادمیوم افزایش می‌یابد [۳۱]. همچنین آتار و همکاران طی مطالعه‌ای در مورد جذب کادمیوم و روی توسط زائدات حاصل از فرایند غنی سازی بور، به نتایجی مشابه نتایج مطالعه ما دست یافتند [۳۲].

زمان تماس و غلظت اولیه آلاینده از دیگر پارامترهای مورد بررسی در این مطالعه بودند که در فرایند جذب مداخله می‌کنند. مطابق با نتایج بدست آمده از این مطالعه، با افزایش غلظت کادمیوم از ۱۵ به ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، راندمان حذف کاهش می‌یابد (نمودار ۳). دلیل کاهش راندمان حذف در غلظت‌های بالا، اشباع شدن مکان‌های فعال جذب قرار گرفته روی سطح جاذب توسط آلاینده است. اگرچه راندامان حذف در غلظت‌های بالا کاهش یافت و از ۹۹/۳۳ به ۹۶/۲۰ رسید؛ اما ظرفیت جذب از ۷/۴۴ mg/g به ۴۸/۱۰ mg/g رسید. ارشد و همکاران در حذف مس و کروم [۳۳]، اوناندی و همکاران در حذف مس و نیکل [۳۴] با جاذب هسته خرما به نتایج مشابه‌ای دست یافتند.

نتایج نشان دهنده افزایش راندمان حذف کادمیوم با افزایش زمان است که این امر ناشی از فرصت بیشتر تماس یون کادمیوم با سطح جاذب می‌باشد. بر اساس نمودار ۴ در ابتدا، راندمان جذب افزایش می‌یابد؛ ولی بعد از مدتی گذشت زمان، میزان جذب، تغییر قابل توجهی پیدا نمی‌کند که نشان دهنده به تعادل رسیدن واکنش است. ظرفیت جذب در این گروه آزمایشات تغییر چندانی نداشت و از ۳۲/۲۰ mg/g به ۳۲/۷۳ mg/g رسید. ارشد و همکاران در حذف مس و کروم [۳۳]، اوناندی و همکاران در حذف مس و نیکل [۳۴] با جاذب هسته خرما به نتایج مشابه‌ای دست یافتند.

نتایج مطالعه حاضر نشان داد که جذب یونهای کادمیوم توسط پودر هسته خرما از مدل ایزوترم فروندلیخ با ضریب همبستگی ۹۹/۱۰ درصد پیروی می‌کند. در مطالعه عثمان و همکاران تحت عنوان حذف کادمیوم توسط روزنامه‌های قدیمی تصفیه شده، داده‌های جذب از فرندلیچ مطابقت داشتند [۳۵].

مطابق با نتایج بدست آمده، سینتیک جذب کادمیوم توسط پودرهسته خرما با مدل شبه درجه دوم R^2=۰/۹۹۹ بهتر توصیف شده است. این امر نشان دهنده این است که عمل جذب بر روی مکان‌های

ناهمگن بر روی جاذب انجام می‌گیرد. سالم و همکاران نیز طی مطالعه خود در مورد جذب زیستی کادمیوم توسط برگهای پرونوس آویوم، بهترین سینتیک جذب را مدل شبه درجه دوم و برابر ۰/۹۹۹۶ به دست آوردند [۳۶].

از جمله موارد قوت این مطالعه می‌توان به راندمان بالای حذف کادمیوم، حتی در دوزهای پایین جاذب و نیز غلظت بالای فلز آلاینده اشاره نمود و مورد ضعف این مطالعه افزایش رنگ به محلول سینتیک، توسط پودر هسته خرما و تغییر رنگ محلول از بی‌رنگ به قهوه‌ای است .

نتیجه گیری

روشهای متداول حذف کادمیوم از محیط آبی شامل تعویض یون، جذب و فرایندهای غشایی هستند که روشهایی گرانقیمت و با هزینه سرمایه‌گذاری و بهره‌برداری بالا محسوب می‌شوند. بدین ترتیب برای حذف موثر فلزات سنگین از آب و فاضلاب نیاز مبرمی به توسعه روشی جدید، ارزان‌قیمت و اقتصادی وجود دارد. برای پاسخگویی به این نیاز در سالهای اخیر مطالعات در زمینه جذب بوسیله جاذب‌های ارزان قیمت شدت گرفته است. در این مطالعه از پودر هسته خرما بعنوان ماده بازیافتی از فرایندهای فراوری خرما و با کاربرد جاذب ارزان قیمت برای حذف فلزات سنگین استفاده شده است. این مطالعه تجربی و در مقیاس آزمایشگاهی به منظور بررسی حذف کادمیوم از محلول آبی توسط پودر هسته خرما در سیستم جریان ناپیوسته صورت گرفت. در این مطالعه متغیرهای آزمایش شامل pH، جرم جاذب، غلظت اولیه کادمیوم و زمان واکنش، بررسی شد. نتایج این مطالعه نشان داد که کارایی حذف کادمیوم بر روی پودر هسته خرما، به پارامترهای pH، دوز جاذب، غلظت اولیه و زمان تماس واکنش وابسته است. pH بهینه برای حذف کادمیوم در این مطالعه برابر ۶ بود. کارایی حذف با افزایش دوز جاذب و زمان تماس، زیاد شده و با افزایش غلظت اولیه، کارایی حذف کاهش یافت. البته همانطور انتظار می‌رفت، ظرفیت جذب کادمیوم با افزایش غلظت اولیه، زیاد می‌شد به نحوی که از ۷/۴۴ mg/g به ۴۸/۱۰ mg/g رسید. راندمان بهینه حذف، در pH برابر ۶، دوز جاذب ۳ گرم در لیتر، غلظت اولیه ۱۵ میلی‌گرم در لیتر و زمان تماس ۱۵ دقیقه بدست آمد. ایزوترم جذب کادمیوم بوسیله پودر هسته خرما از مدل فرندلیچ تبعیت بهتری داشت و تجزیه و تحلیل سنتیک جذب کادمیوم خرما با استفاده از معادلات سرعت شبه درجه اول و دوم، تبعیت جذب این فلز را از مدل سنتیک شبه درجه دوم نشان داد. بنابراین می‌توان گفت که نتایج این مطالعه مشخص کرد که پودر هسته خرما می‌تواند بعنوان گزینه جاذب ارزان قیمت برای حذف فلزات سنگین، مورد استفاده قرار گیرد.

سپاسگزاری

مقاله حاضر نتیجه یک طرح تحقیقاتی مصوب کمیته تحقیقات دانشجویی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی اهواز است. نویسندگان مقاله برخود لازم می‌دانند که از کمیته تحقیقات دانشجویی، کارشناسان محترم آزمایشگاه شیمی دانشکده بهداشت و همچنین معاونت محترم پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی اهواز جهت حمایت‌های مالی طرح، کمال تشکر را داشته باشند.

References

1- Al-Dujaili AH, Awwad AM, Salem NM. Biosorption of cadmium (II) onto loquat leaves (Eriobotrya japonica) and their ash from aqueous solution, equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. International Journal of Industrial Chemistry 2012; 3(1):1-7.

2- Holan Z, Volesky B. Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae. Biotechnology and Bioengineering 1994; 43(11):1001-1009.

3- Abtahi M, Mesdaghinia A, Saeedi R, Nazmara S. Biosorption of As (III) and As (V) from aqueous solutions by brown macroalga Colpomenia sinuosa biomass: Kinetic and equilibrium studies. Desalination and Water Treatment 2013; 51(16-18):3224-32.

4- Naddafi K, Rastkari N, Nabizadeh R, Saeedi R, Gholami M, Sarkhosh M. Adsorption of 2, 4, 6-trichlorophenol from aqueous solutions by a surfactant-modified zeolitic tuff: batch and continuous studies. Desalination and Water Treatment 2016; 57(13):5789-99.

5- Gupta VK, Ali I. Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste. Journal of Colloid and Interface Science 2004; 271(2):321-28.

6- Ghaneian MT, Ehrampoush MH, jamshidi B, Soudaiezadeh H, Askarishahi M, Dehvari M. Application of biosorption process by pomegranate seed powder in the removal of hexavalent chromium from aqueous environment. Koomesh 2013; 15(2):205-15 (In Persian)

7- Dąbrowski A. Adsorption—from theory to practice. Advances in Colloid and Interface Science 2001; 93(1):135-224.

8- Ahuja P, Gupta R, Saxena R. Zn^{2+} biosorption by Oscillatoria anguistissima. Process Biochemistry 1999; 34(1):77-85.

9- Filipović-Kovačević Ž, Sipos L, Briški F. Biosorption of chromium, copper, nickel and zinc ions onto fungal pellets of Aspergillus niger 405 from aqueous solutions. Food Technology and Biotechnology 2000; 38(3):211-16.

10- Malarvizhi T, Santhi T, Manonmani S. A comparative study of modified lignite fly ash for the adsorption of nickel from aqueous solution by column and batch mode study. Research Journal of Chemical Sciences 2013; 3(2):44-53.

11- Li W, Zhang L, Peng J, Li N, Zhang S, Guo S. Tobacco stems as a low cost adsorbent for the removal of Pb (II) from wastewater: Equilibrium and kinetic studies. Industrial crops and products 2008; 28(3):294-302.

12- El-Shafey E. Removal of Zn (II) and Hg (II) from aqueous solution on a carbonaceous sorbent chemically prepared from rice husk. Journal of Hazardous Materials 2010; 175(1):319-27.

13- Farooq U, Kozinski JA, Khan MA, Athar M. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents–a review of the recent literature. Bioresource Technology 2010; 101(14):5043-53.

14- Abdel-Ghani N, Hefny M, El-Chaghaby GA. Removal of lead from aqueous solution using low cost abundantly available adsorbents. International Journal of Environmental Science & Technology 2007; 4(1):67-73.

15- Jameel A, Hussain A. Removal of heavy metals from wastewater using activated rice husk carbon as adsorbent. Indian Journal of Environmental Protection 2009; 29:263-65.

16- Briones R, Serrano L, Younes RB, Mondragon I, Labidi J. Polyol production by chemical modification of date seeds. Industrial Crops and Products 2011; 34(1):1035-40.

17- Mehdinia SMAM, Khalilollah%A Rastgoo, Tayebe. Studying the Cadmium Removability from Aqueous Solutions Using Raw Husk Rice, Bran and Rice Husk Silica. Journal of Babol University Of Medical Sciences 2014; 16(10):52-5 (In Persian).

18- Daifullah A, Girgis B, Gad H. Utilization of agro-residues (rice husk) in small waste water treatment plans. Materials Letters 2003; 57(11):1723-31.

19- Oluyemi EA, Adeyemi AF, Olabanji IO. Removal of Pb^{2+} and Cd^{2+} ions from wastewaters using palm kernel shell charcoal (PKSC). Research Journal in Engineering and Applied Sciences 2012; 1(5):308-13.

20- Moodley K, Singh R, Musapatika ET, Onyango MS, Ochieng A. Removal of nickel from wastewater using an agricultural adsorbent. Water SA 2011; 37(1):41-46.

21- Daifullah A, Girgis B, Gad H. Utilization of agro-residues (rice husk) in small waste water treatment plans. Materials Letters 2003; 57(11):1723-31.

22- Ofomaja A, Naidoo E, Modise S. Removal of copper (II) from aqueous solution by pine and base modified pine cone powder as biosorbent. Journal of Hazardous Materials 2009; 168(2):909-17.

23- Onundi YB, Mamun A, Al Khatib M, Ahmed YM. Adsorption of copper, nickel and lead ions from synthetic semiconductor industrial wastewater by palm shell activated carbon. International Journal of Environmental Science & Technology 2010; 7(4):751-58.

24- Nadaroglu H, Kalkan E, Celik H. Equilibrium studies of copper ion adsorption onto modified kernel of date (Fructus dactylus). International Journal of Environmental Science and Technology 2015; 12(6):2079-90.

25- Kaghazchy T, Adadi Yeganeh M. Investigation of raw material on activated carbon properties. Proceedings of the Ninth National Congress of Chemical Engineering 2004 Feb. 3-5; Tehran, Iran (In Persian).

26- Bhattacharya A, Naiya T, Mandal S, Das S. Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr (VI) from aqueous solutions using different low-cost adsorbents. Chemical Engineering Journal 2008; 137(3):529-41.

27- Dhir B, Kumar R. Adsorption of heavy metals by Salvinia biomass and agricultural residues. International Journal of Environmental Research 2010; 4(3):427-32.

28- Leili M, Ramavandi B. The efficiency evaluation of activated carbon prepared from date stones for removal of methylene blue dye from aqueous solutions. Journal of Sabzevar University of Medical Sciences 2014; 21(3):502-12 (In Persian).

29- Dehghani MH, Mahvi AH, Rastkari N, Saeedi R, Nazmara S, Iravani E. Adsorption of bisphenol A (BPA) from aqueous solutions by carbon nanotubes: kinetic and equilibrium studies. Desalination and Water Treatment 2015; 54(1):84-92.

30- Regmi P, Moscoso JLG, Kumar S, Cao X, Mao J, Schafran G. Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process. Journal of Environmental Management 2012; 109:61-69.

31- Pérez-Marín A, Zapata VM, Ortuno J, Aguilar M, Sáez J, Lloréns M. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. Journal of Hazardous Materials 2007; 139(1):122-31.

32- Ding Y, Jing D, Gong H, Zhou L, Yang X. Biosorption of aquatic cadmium (II) by unmodified rice straw. Bioresource Technology 2012; 114:20-25.

33- Atar N, Olgun A, Wang S. Adsorption of cadmium (II) and zinc (II) on boron enrichment process waste in aqueous solutions: batch and fixed-bed system studies. Chemical Engineering Journal 2012; 192:1-7.

34- Esmael AI, Matta ME, Halim HA, Azziz FA. Adsorption of heavy metals from industrial wastewater using palm

date pits as low cost adsorbent. International Journal of Engineering and Advanced Technology (IJEAT) 2014; 3:71-76.

35- Onundi YB, Mamun A, Al Khatib M, Ahmed YM. Adsorption of copper, nickel and lead ions from synthetic semiconductor industrial wastewater by palm shell activated carbon. International Journal of Environmental Science & Technology 2010; 7(4):751-58.

36- Osman HE, Badwy RK, Ahmad HF. Usage of some agricultural by-products in the removal of some heavy metals from industrial wastewater. Journal of Phytology 2010; 2(3):51-62.

37- Salem NM, Farhan AM, Awwad AM. Biosorption of cadmium (II) from aqueous solutions by Prunus avium leaves. American Journal of Environmental Engineering 2012; 2(5):123-27.