

## حذف کادمیم از محلول آبی توسط نانوساختار پوشال نیشکر

سهیلا فرزی<sup>۱</sup>، معصومه فراستی<sup>۲</sup>، بهمن فرهادی بانسوله<sup>۳</sup>، مقداد پیرصاحب<sup>۴</sup>

تاریخ ارسال: ۱۳۹۵/۰۸/۱۳

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۰/۱۷

مقاله برگرفته از پایان نامه کارشناسی ارشد

### چکیده

وجود فلزات سنگین در منابع آبی، منشأ بسیاری از آلودگی‌های زیست محیطی است. هدف از این تحقیق، بررسی کارایی جاذب نانوساختار پوشال نیشکر بر حذف کادمیم از محلول آبی است. این تحقیق در آزمایشگاه به صورت ناپیوسته انجام شد و اثر عواملی مانند pH، زمان تماس، جرم جاذب و غلظت کادمیم اولیه بر جذب کادمیم بررسی گردید. همچنین فرایند جذب-واجذب طی ۵ چرخه انجام شد. نتایج نشان داد، با افزایش pH محلول از ۳ تا ۵ بازدهی جذب افزایش ولی در pH بالاتر از ۵ به دلیل رسوب یون‌های فلزی، بازدهی جذب کاهش یافت. زمان تعادل پس از ۱۰ دقیقه و حداکثر جذب کادمیم در pH=۵ به دست آمد. با افزایش جرم جاذب از ۰/۱ تا ۰/۵ گرم، درصد بازدهی جذب از ۸۸/۸ به ۹۴/۵ درصد افزایش یافت، اما افزایش جرم جاذب از ۰/۵ تا ۲ گرم تأثیر محسوسی بر بازدهی جذب نداشت. با افزایش غلظت کادمیم (۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی گرم بر لیتر) درصد بازدهی جذب از ۹۶ به ۹۰ درصد، کاهش یافت. مدل لانگمویر با  $R^2=0/995$  بیشترین تطابق را با داده‌های آزمایشگاهی داشت. نتایج آزمایش‌های واجذب نیز نشان داد که این جاذب می‌تواند تا ۵ چرخه مورد استفاده مجدد قرار بگیرد. براساس یافته‌های این تحقیق می‌توان گفت که جاذب نانوساختار پوشال نیشکر، قابلیت بالایی برای حذف یون کادمیم از محلول‌های آبی دارد.

واژه‌های کلیدی: ایزوترم، پوشال نیشکر، حذف کادمیم، فلزات سنگین، نانو جاذب.

<sup>۱</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد آبیاری و زهکشی، گروه مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران، ۰۹۱۸۹۹۱۸۳۹۳  
[soheilafarzi@yahoo.com](mailto:soheilafarzi@yahoo.com)

<sup>۲</sup> استادیار، گروه مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه رازی، کرمانشاه و دانشگاه گنبد کاووس، گنبد، ایران، ۰۹۱۸۸۳۰۰۷۸۳  
Farasati2760@gmail.com (نویسنده مسئول).

<sup>۳</sup> استادیار، گروه مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران ۰۹۱۸۳۵۸۷۲۵۲  
Bfarhadi2001@yahoo.com

<sup>۴</sup> دانشیار، دانشگاه علوم پزشکی، دانشکده بهداشت محیط، کرمانشاه، ایران، ۰۹۱۲۳۴۴۶۸۸۰  
mpirsaheb@yahoo.com

## مقدمه

محلول‌های آبی، می‌تواند در راستای استفاده مجدد از آب‌ها در مصرف کشاورزی و کاهش خطر بحران آب در کشور بسیار راهگشا باشد. تاکنون مطالعات زیادی در زمینه حذف آلاینده‌ها با استفاده از جاذب‌های گیاهی از جمله پوست سیب زمینی شیرین (Asuquo and Martin., 2016)، پوست و زغال بادام زمینی (Cheng and et al., 2016)، هسته زیتون و باگاس نیشکر (Moubarik and Grimi., 2015) صورت گرفته است. نتایج حذف کادمیم از محلول‌های آبی با استفاده از شاخه‌های سیپیروس نشان داد که فرایند جذب به شدت به pH وابسته بوده است و با افزایش غلظت محلول، ظرفیت و بازدهی حذف به ترتیب افزایش و کاهش یافته است (Ammari et al., 2015). نتایج حذف کادمیم با زغال چوب بامبو نیز نشان داد که بازدهی جذب به تغییرات غلظت اولیه یون کادمیم وابسته است (Wang et al., 2010). با توجه به نکات گفته شده، از دیدگاه محیط زیست و تصفیه آب، یک مطالعه منظم روی حذف کادمیم با جاذب نانوساختار پوشال نیشکر<sup>۱</sup>، با در نظر گرفتن پارامترهای مؤثر بر جذب سطحی، قابل ملاحظه است.

## مواد و روش‌ها

## آماده سازی و بررسی خصوصیات جاذب

برای رسیدن به اهداف این تحقیق، آزمایش‌ها به صورت ناپیوسته در گروه مهندسی آب پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه رازی کرمانشاه انجام شد. برگ پوشال نیشکر از مزارع شرکت توسعه نیشکر امیرکبیر اهواز تهیه گردید و چندین بار با آب شستشو داده شد و در هوای آزاد خشک گردید. برای تهیه جاذب پوشال نیشکر در مقیاس نانوساختار، برگ‌های خشک شده به مدت ۷ ساعت درون دستگاه لوس آنجلس آسیاب شدند و با استفاده از دستگاه دانه بندی

در دهه‌های اخیر آلودگی منابع آبی به فلزات سنگین، به یکی از نگرانی‌های عمومی تبدیل شده است. رشد سریع جمعیت و افزایش فعالیت‌های انسانی نیز سبب افزایش تقاضای آب و در نتیجه، تولید حجم زیادی از فلزات سنگین شده است. در این میان، وجود کادمیم به عنوان یک فلز سنگین، به دلیل اثرات سمی روی موجودات زنده، بسیار قابل توجه است (Akhigbe et al., 2016; Guo and et al., 2015). حلالیت این فلز و ترکیباتش زیاد است و تمایل به تجمع در بافت‌های زنده را دارد و موجب صدمه زدن به کلیه‌ها، بیماری‌های قلبی- عروقی، خونی و پوکی استخوان‌ها می‌شود. کادمیم از طریق آب آبیاری جذب گیاه شده و به آسانی به اندام‌های هوایی می‌رسد و احتمال مصرف آن توسط انسان افزایش می‌یابد (Kumar and et al., 2006). روش‌های مختلفی برای حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی وجود دارد که جذب سطحی به دلیل سادگی و سهولت بهره‌برداری، بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرد (قانعیان و همکاران، ۱۳۹۲). امروزه توجه زیادی به فرایند جذب سطحی و استفاده از ضایعات ازران قیمت و تجدیدپذیر کشاورزی به عنوان جاذب و تلاش برای اصلاح آنها، به منظور بالابردن ظرفیت جذبشان صورت گرفته است (مهدوی متین و همکاران، ۱۳۸۷)، (Chand et al., 2015)، (Shaheen et al., 2013). جاذب‌ها نیز به دلیل تفاوت در نوع، مقدار، موقعیت گروه‌های عاملی موجود در ساختار و سطح ویژه دارای قابلیت‌های جذب متفاوتی هستند (اسدی، ۱۳۸۱). تغییر اندازه دانه‌های جاذب، باعث تغییر واکنش پذیری و در نتیجه تغییر ویژگی‌های شیمیایی می‌شود. بنابراین ماده‌ی نانو به طور معمول واکنش پذیری و جذب بالاتری را نسبت به اندازه معمولی همان ماده نشان می‌دهد (عبدالشاهی نژاد و همکاران، ۱۳۹۴). لذا می‌توان گفت که استفاده از ضایعات کشاورزی همراه با فناوری نانو، به منظور حذف فلزات سنگین از

<sup>۱</sup> - Sugarcane

شده با ثابت نگه داشتن تمامی پارامترها و تغییر دادن یکی از آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت و در هر مرحله از نتایج بهینه مراحل قبل استفاده شد. بازدهی و ظرفیت جذب به ترتیب از روابط ۲ و ۳ محاسبه شدند.

(۲)

$$R = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100$$

$$q = \frac{C_i - C_f}{m} * V \quad (۳)$$

که در آن‌ها: R: بازدهی جذب (درصد)، q: مقدار فلز جذب شده به جاذب یا ظرفیت جذب (mg/g)، V: حجم محلول محتوی فلز (L)،  $C_i$  و  $C_f$  به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی (mg/l)، m: وزن جاذب خشک اضافه شده (g) می‌باشند.

### آزمایش‌های واجذب

در این مرحله ابتدا جاذب حاصل از آزمایش‌های جذب در شرایط بهینه، با آب مقطر شستشو داده شد و در آن خشک گردید. سپس به منظور بررسی فرایند واجذب، ۳۰ میلی‌لیتر اسیدنیتریک ۰/۰۵ نرمال به مقادیر بهینه جاذب اضافه نموده و روی شیکر با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه گذاشته شد و پس از گذشت زمان بهینه، نمونه‌ها به مدت ۱۵ دقیقه با سرعت ۲۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفوژ شده و غلظت نهایی نمونه‌های واجذب شده تعیین شد. جاذب بازسازی شده قبل از استفاده در چرخه بعدی دوباره با آب مقطر شستشو داده شد و در آن خشک گردید. فرایند جذب- واجذب طی Chand et al., 2015)؛ Smolyakov et al., 2015). درصد بازدهی واجذب نیز در هر مرحله با استفاده از رابطه ۴ محاسبه شد.

$$\text{درصد واجذب} = \frac{\text{مقدار کادمیم واجذب شده}}{\text{مقدار کادمیم جذب شده}}$$

که این مقادیر برحسب میلی‌گرم بر لیتر است.

### تصفیه فاضلاب صنعتی

در این مرحله نمونه فاضلاب هوادهی شده از شهرک صنعتی کرمانشاه جمع‌آوری و غلظت یون‌های

لیزری ( $PSA^1$ ) قطر ذرات اندازه‌گیری شد. به منظور تعیین گروه‌های عاملی، مورفولوژی و سطح ویژه جاذب به ترتیب آنالیز  $FTIR^2$ ،  $SEM^3$  و روش متیلن بلو انجام گرفت. سایر خصوصیات فیزیکی جاذب نظیر چگالی، درصد رطوبت جرمی و حلالیت نیز تعیین گردید.

### آزمایش‌های ناپیوسته حذف کادمیم

در این تحقیق از محلول نترات کادمیم با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر به عنوان محلول استاندارد استفاده شد. این محلول به وسیله انحلال ۲/۷۴ گرم از نمک نترات کادمیم چهارآب—  $(Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O)$  در ۱۰۰۰ میلی‌لیتر آب- مقطر تهیه شد. محلول‌های کاربردی با غلظت مورد نظر از محلول استاندارد با رابطه ۱ تهیه گردیدند:

(۱)

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

که در آن:  $N_1$  و  $N_2$  به ترتیب غلظت اولیه و ثانویه محلول (mg/l)،  $V_1$  و  $V_2$ : به ترتیب حجم اولیه و ثانویه محلول (ml) می‌باشند.

برای انجام آزمایش‌ها، ابتدا مقدار ۳۰ میلی‌لیتر نمونه با غلظت مشخص برداشته شد و داخل ظروف آزمایش ریخته شد و به منظور تنظیم pH، در مراحل مختلف آزمایش، از اسید سولفوریک و سود یک نرمال استفاده گردید. سپس مقدار مشخصی از جاذب وزن شده و به نمونه داخل ظرف اضافه گردید و بی‌درنگ روی شیکر با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه گذاشته شد. پس از گذشت زمان تماس مورد نظر و برداشتن نمونه-ها از روی شیکر، نمونه‌ها صاف شدند و غلظت آن‌ها با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری گردید. متغیرهای مورد بررسی در این آزمایش، pH محلول (۳، ۴، ۵، ۶ و ۷)، زمان تماس (۱۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۳۶۰ دقیقه)، جرم جاذب (۰/۱، ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ گرم) و غلظت اولیه کادمیم (۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی-گرم در لیتر) در نظر گرفته شد. اثر پارامترهای ذکر

<sup>1</sup> - Particle Size Analyzer

<sup>2</sup> - Fourier Transform Infrared Spectra

<sup>3</sup> - Scanning Electron Microscopy

## مدل‌های جذب

برای بیان کمی فرایند حذف کادمیم با نانو ساختار پوشال نیشکر، از ایزوترم‌های تعادلی لانگمویر، فروندلیچ (Ammari, 2014)، سیپس یا لانگمویر-فروندلیچ (Gusmão et al., 2014)، هالسی (Murthy et al., 2010) و تمکین (El-Sadaawy et al., 2014; Seker et al., 2008) استفاده شد. مدل لانگمویر به جذب یکنواخت و تک لایه ای، مدل فروندلیچ به ناهمگن بودن سطوح انرژی جذب، مدل تمکین به ارزیابی گرما و انرژی جذب سطحی و مدل هالسی به جذب چند لایه ای یون کادمیم اشاره دارد. در جداول ۱ و ۲ مدل‌های مورد استفاده و پارامترهای آنها ذکر گردیده است.

موجود در آن اندازه‌گیری شد. پس از آن در شرایط بهینه به دست آمده از مراحل قبل، ۳۰ میلی لیتر از نمونه فاضلاب در تماس با مقدار بهینه جذب قرار داده شد و پس از گذشت زمان مورد نظر، غلظت نهایی آن‌ها تعیین گردید.

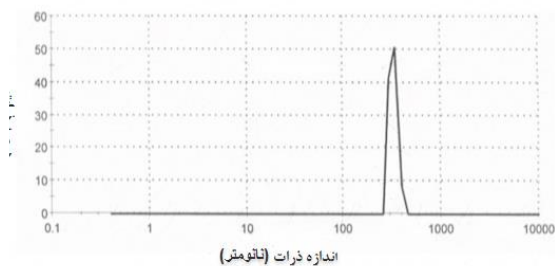
جدول(۱): مدل‌های ایزوترم جذب

مدل	معادله
لانگمویر	$q_e = \frac{q_{\max} k_L C_e}{1 + k_L C_e}$
فروندلیچ	$q_e = K_F C_e^{1/n}$
سیپس	$q_e = Q_{\max} \frac{(bC_e)^{1/n}}{1 + (bC_e)^{1/n}}$
تمکین	$q_e = B_T \ln A + B_T \ln C_e$
هالسی	$\ln q_e = \left[ \left( \frac{1}{n_H} \ln K_H \right) \right] - \left( \frac{1}{n_H} \right) \ln \left( \frac{1}{C_e} \right)$

جدول(۲): پارامترهای مدل‌های ایزوترم جذب

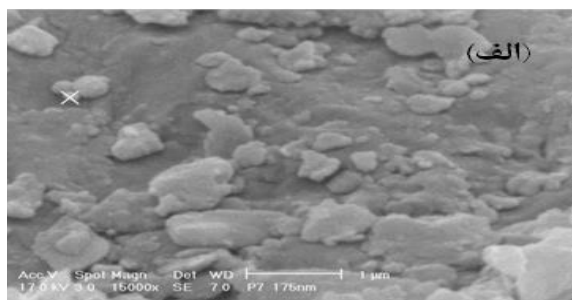
ضرایب	تعریف
$C_e$	غلظت تعادلی (mg/l)
$q_e$	مقدار یون جذب شده در حالت تعادل (mg/l)
$Q_{\max}$ و $q_{\max}$	ماکزیمم ظرفیت جذب (mg/g)
$k_l$ و $b$	ثابت تعادل (l/mg)
$K$ و $n$	به ترتیب شدت و ظرفیت جذب قدر مطلق دما (درجه کلوین)
$A$ و $B_T$	به ترتیب حداکثر انرژی پیوند و ثابت ایزوترم تمکین (kJ/mol)
$n_H$ و $K_H$	به ترتیب ضریب توانی و هالسی
$(1/n)$	شاخص همگنی

مسئله باعث افزایش نسبت سطح به حجم جاذب شده و در نتیجه سبب افزایش میزان جذب کادمیم خواهد شد.



	Diam. (nm)	% Intensity	Width (nm)
Peak 1:	327.5	100.0	30.50
Peak 2:	0.000	0.0	0.000
Peak 3:	0.000	0.0	0.000

شکل (۱): توزیع اندازه ذرات جاذب نانو ساختار پوشال نیشکر



شکل (۲): تصویر SEM از جاذب نانوساختار پوشال نیشکر (بزرگنمایی ۱۵۰۰۰)

نتایج تعیین گروه‌های عاملی موجود در جاذب با آزمون FTIR، در شکل ۳ آورده شده است. مطابق شکل برای نانوساختار پوشال نیشکر خالص و بارگذاری شده با کادمیم به ترتیب طول موج ۳۴۱۶/۰۸ و ۱۰۲/۳۴۰۷ مربوط به ارتعاشات کششی متقارن اتصالات هیدروژنی OH...OH، طول موج ۲۹۲۰/۸۳ و ۲۹۲۰/۸۷ مربوط به پیوند C-H کششی، طول موج ۱۶۴۱/۵۱-۱۷۳۰/۱۷ و ۱۶۴۱/۱۹-۱۷۲۹/۶۷ مربوط به پیوند C=O کششی و طول موج ۱۰۴۴/۸۳ و ۱۰۴۱/۷۴ مربوط به پیوند C-O می‌باشد. مطابق شکل فعالترین پیوند در جذب کادمیم با جاذب مذکور، پیوند قوی هیدروژنی OH می‌باشد. همچنین

برای بررسی مطلوبیت مدل لانگمویر از فاکتور بدون بعد ( $R_L$ ) استفاده شد (Ammari, 2014):

(۵)

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

که در آن:  $C_0$ ، غلظت اولیه‌ی محلول (mg/l) می‌باشد.

اگر  $0 < R_L < 1$  باشد نشان می‌دهد جذب مطلوب و مدل مناسب است، اگر  $R_L > 1$  باشد جذب نامطلوب و مدل نامناسب است، اگر  $R_L = 1$  باشد، جذب خطی و مدل مناسب است و اگر  $R_L = 0$  باشد نشان می‌دهد جذب برگشت ناپذیر و مدل ناکارآمد است. برای ارزیابی و برازش مدل‌ها از ضریب تبیین  $R^2$  و جذر میانگین مربعات خطا (RMSE) در نرم افزار Excel استفاده شد. هرچه  $R^2$  بزرگ‌تر و RMSE کوچک‌تر باشد، برازش صورت گرفته توسط مدل دقت بالاتری دارد. رابطه ۶ بیانگر معادله RMSE می‌باشد:

(۶)

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (q_e - q_c)^2}{n}}$$

که در آن:  $q_e$  و  $q_c$ : به ترتیب مقادیر اندازه‌گیری شده و برآورد شده توسط مدل و  $n$ : تعداد اندازه‌گیری‌هاست.

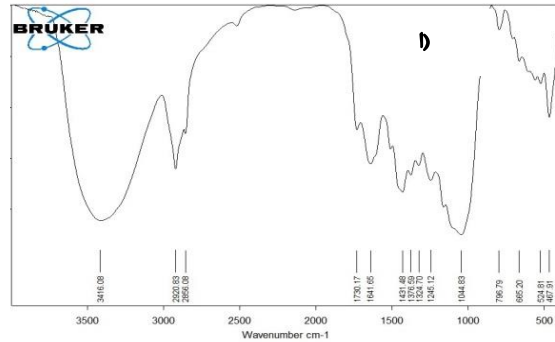
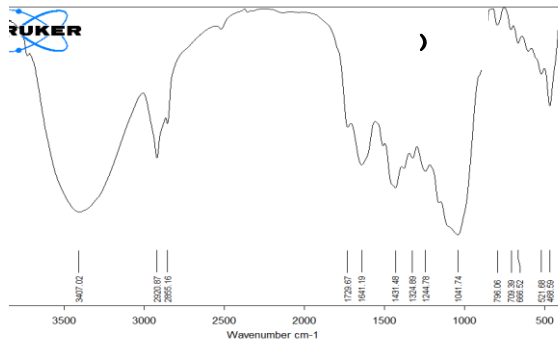
## نتایج و بحث

### نتایج بررسی خصوصیات فیزیکی جاذب

نتایج آنالیز دانه‌بندی جاذب نانوساختار پوشال نیشکر در شکل ۱ نشان می‌دهد منحنی دانه‌بندی پوشال نیشکر از توزیع نرمالی برخوردار بوده و همه ذرات دارای قطر کمتر از ۳۲۷/۵ نانومتر هستند و به نانوساختار تبدیل شده‌اند. نتایج اندازه‌گیری مورفولوژی و خصوصیات سطح جاذب با آزمون SEM در شکل ۲ نیز نشان می‌دهد که سطح ذرات نانوساختار پوشال نیشکر دارای خلل و فرج متعددی است و همین

جانشین عناصری مانند کربن و هیدروژن در یون‌های شیمیایی تشکیل دهنده نانوساختار پوشال نیشکر می‌شود.

وجود پیوند دوگانه C=O در ساختار جاذب، قابلیت آن را در جذب نشان می‌دهد. با توجه به نتایج آزمون FTIR می‌توان گفت که در فرایند جذب، یون کادمیم



شکل (۳) نتایج آنالیز FTIR (الف) نانوساختار پوشال نیشکر قبل از جذب، (ب) نانوساختار پوشال نیشکر بعد از جذب.

جدول (۳): نتایج خصوصیات جاذب مورد مطالعه

اندازه ذرات	سطح ویژه ( $m^2/g$ )	رطوبت (درصد)	حلالیت (درصد)	چگالی ( $g/cm^3$ )
نانو ساختار	۲۹/۶	۴/۷	۹/۳۳	۰/۲۷

کاهش یافته، زیرا سطوح فعال جاذب، دارای بار منفی شده و یون‌های مثبت کادمیم توسط نیروهای الکتروستاتیکی جذب شدند. لذا با افزایش pH محلول از ۳ به ۵، ظرفیت و بازدهی جذب افزایش یافته است (Mobasherpour and et al., 2011; Ammari and et al., 2015; Moubarik and Grimi, 2015). ولی همان‌گونه که مشاهده شد، در pH‌های بالاتر از ۵، باز هم ظرفیت و بازدهی جذب به دلیل افزایش غلظت آنیون‌های هیدروکسید کاهش یافته‌اند. وجود یون‌های هیدروکسید در محیط سبب ایجاد رسوب هیدروکسید کادمیم می‌شوند (Ammari and et al., 2015). چنین روند افزایشی-کاهشی در بازدهی و ظرفیت جذب کادمیم در اثر تغییر pH، در جذب کادمیم با برگ و خاکستر سدر (دیوبند و همکاران، ۱۳۹۲)، شاخه‌های سیپیروس (Ammari et al., 2015) و جاذب تهیه شده از پوست پرتقال و نانو ذرات ( $Fe_2O_3$ ) توسط (Gupta and Nayak., 2012) نیز مشاهده شده است.

### نتایج آزمایش‌های ناپیوسته

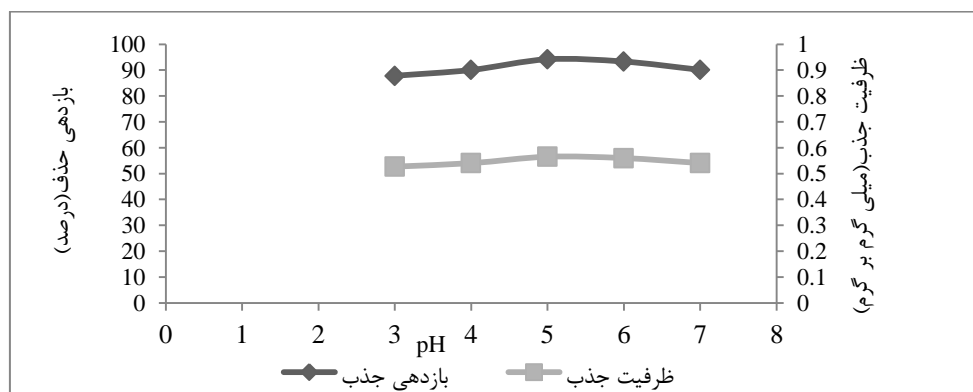
#### تأثیر pH بر جذب کادمیم

شکل ۳ نشان می‌دهد، با افزایش pH محلول از ۳ تا ۵، ظرفیت و بازدهی جذب به ترتیب از ۰/۵۲ میلی-گرم برگرم و ۸۷/۸ درصد به ۰/۵۶ میلی-گرم برگرم و ۹۴/۱۸ درصد افزایش یافته، اما در ادامه با افزایش pH محلول از ۵ تا ۷، ظرفیت و بازدهی جذب روند نسبتاً کاهشی داشته است، به طوری که مقدار آن‌ها در pH=۷، به ترتیب به ۰/۵۴ میلی-گرم برگرم و ۹۰/۱ درصد رسید. بنابراین pH=۵، به عنوان مقدار بهینه برای جذب کادمیم انتخاب شد. در pH‌های پایین، سطح جاذب دارای بار مثبت شده، بنابراین رقابت بین  $H^+$  و یون‌های کادمیم برای مکان‌های جذبی افزایش یافته است و همین مورد باعث کاهش مقدار نیروهای الکتروستاتیکی جذبی و در نتیجه کاهش مقدار جذب شده است. اما با افزایش pH، این رقابت

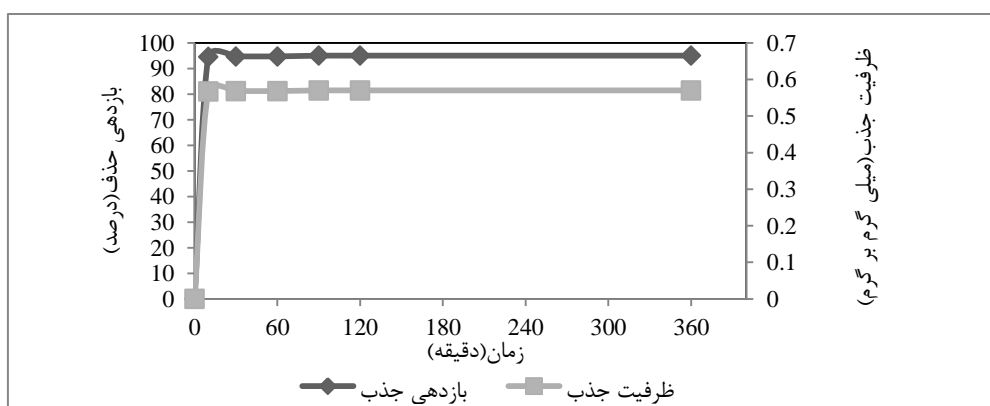
جاذب، یون‌های کادمیم به سمت نواحی درونی حرکت کرده و در آنجا به علت مقاومت زیاد، سرعت جذب کاهش می‌یابد (Wang et al., 2010). همچنین با گذشت زمان، غلظت یون کادمیم در محلول کاهش می‌یابد و در نتیجه افزایش زمان تماس تأثیر چشمگیری بر ظرفیت و بازدهی جذب نخواهد داشت (Singha and Guleri, 2014). به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد هر جاذب مثل ساختار، گروه‌های عاملی و مساحت سطح، زمان تماس بهینه نیز متفاوت است، مثلاً زمان تماس بهینه حذف کادمیم با فسفات طبیعی (Yaacoubi et al., 2013) ۲۰ دقیقه، حذف کادمیم با هسته زیتون و باگاس نیشکر (Moubarik and Grimi, 2015) ۲۵ دقیقه به دست آمده است.

### تعیین زمان تماس بهینه جذب

شکل ۴ نشان می‌دهد در زمان‌های اولیه بازدهی و ظرفیت جذب بالا بوده است، به طوریکه در ۱۰ دقیقه اول، ظرفیت و بازدهی جذب به ترتیب ۰/۵۶ میلی‌گرم بر گرم و ۹۴/۵ درصد بدست آمد و بعد از آن با افزایش زمان تماس از ۱۰ به ۳۶۰ دقیقه، ظرفیت و بازدهی جذب به ترتیب ۰/۵۷ میلی‌گرم بر گرم و ۹۵ درصد شد که نسبت به ۱۰ دقیقه اول تغییر محسوسی نداشته است. لذا زمان تماس ۱۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه جذب کادمیم انتخاب شد. در ابتدای آزمایش به دلیل فراوان بودن تعداد سطوح فعال جاذب، سرعت جذب بسیار بالا است. اما با گذشت زمان به دلیل کاهش مکان‌های فعال جاذب و اشباع شدن نواحی بیرونی



شکل (۳): تغییرات بازدهی و ظرفیت جذب کادمیم با pH برای نانوساختار پوشال نیشکر (غلظت کادمیم ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۰/۵ گرم در ۳۰ میلی‌لیتر محلول و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه)



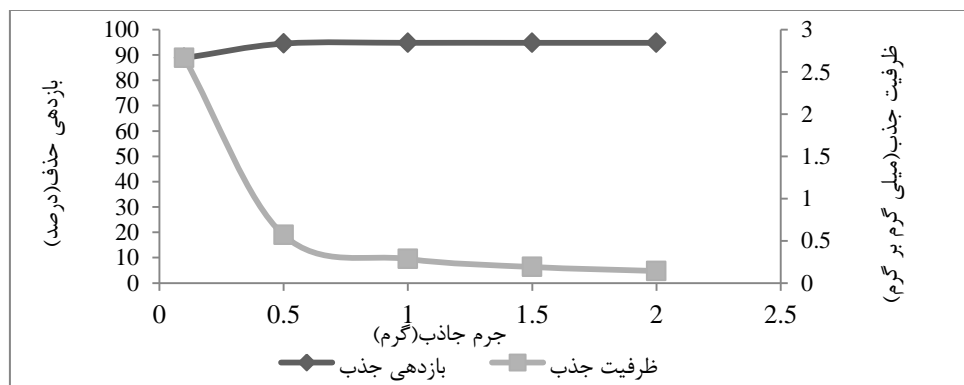
شکل (۴): تغییرات بازدهی و ظرفیت جذب کادمیم با زمان تماس برای نانوساختار پوشال نیشکر (غلظت کادمیم ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۰/۵ گرم در ۳۰ میلی‌لیتر محلول و pH=۵)

## اثر میزان جاذب بر حذف کادمیم

نتایج نشان داد با افزایش غلظت اولیه کادمیم از ۵ تا ۲۰ میلی گرم بر لیتر، ظرفیت جذب از ۰/۲۹ به ۱/۰۸ میلی گرم بر گرم، افزایش یافته، در حالیکه بازدهی جذب به دلیل کمبود سطح کافی برای جذب یون کادمیم با غلظت بالاتر، از ۹۶ به ۹۰ درصد کاهش یافته است (شکل ۶). در غلظت های اولیه پایین، سطح ویژه و موقعیت های جذب بالا بوده و یون های کادمیم با گروه های عاملی موجود بر سطح جاذب برهمکنش داشته، لذا بازدهی جذب بالا رفته است. در غلظت های بالاتر، به دلیل اشباع شدن موقعیت های جذب، مکان های جذبی در دسترس محدودتر شده و بازدهی جذب کاهش یافته است. در واقع با افزایش غلظت، هرچند مقدار وزنی جذب بالا می رود اما چون نسبت جذب به محلول ثابت است، به دلیل اشباع شدن مکان های جذب، بازدهی جذب کاهش می یابد (معمدی و همکاران، ۱۳۹۳؛ شهیدی و همکاران، ۱۳۹۴؛ Wang et al., 2010; Matouq et al., 2015; Niu et al., 2014; Ghasemi et al., 2014) نیز به دست آمد.

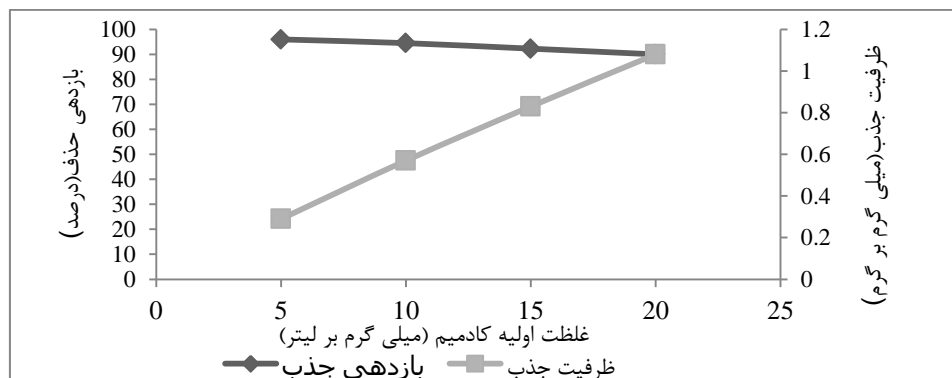
نتایج نشان داد با افزایش میزان جاذب از ۰/۱ تا ۰/۵ گرم، بازدهی جذب از ۸۸/۸ به ۹۴/۵ درصد و ظرفیت جذب از ۲/۶۶ به ۰/۵۷ میلی گرم بر گرم رسید. اما با افزایش جرم جاذب از ۰/۵ تا ۲ گرم، بازدهی جذب از ۹۴/۵ به ۹۴/۸ درصد و ظرفیت جذب از ۰/۵۷ به ۰/۱۴ میلی گرم بر گرم رسید که تغییر محسوسی در بازدهی و ظرفیت جذب مشاهده نشد (شکل ۵). بنابراین ۰/۵ گرم به عنوان جرم بهینه برای جذب کادمیم انتخاب شد. در واقع با افزایش میزان جاذب، به دلیل افزایش سطح ویژه و مکان های فعال جذب، بازدهی جذب افزایش یافته (Thavamani and Rajkumar, 2013)، اما اثرات متقابل ذرات از جمله تراکم، که منجر به کاهش سطح جاذب می شود، مهم ترین دلیل کاهش ظرفیت جذب با افزایش مقدار جاذب بوده است (شهیدی و همکاران، ۱۳۹۴؛ Wang et al., 2010). جرم بهینه حذف کادمیم با باگاس نیشکر اصلاح شده و نشده (Niu et al., 2014) برابر با ۰/۵ گرم، حذف نیترات با نانوپوشال نیشکر (فراستی و همکاران، ۱۳۹۱) نیز برابر ۰/۵ گرم شد.

## اثر غلظت اولیه یون کادمیم



شکل ۵): بازدهی و ظرفیت جذب یون کادمیم در مقادیر مختلف جاذب نانوساختار پوشال نیشکر (غلظت کادمیم ۱۰ میلی گرم بر لیتر، زمان تعادل ۱۰ دقیقه، ۳۰ میلی لیتر محلول، pH=۵)





شکل (۶): اثر غلظت اولیه کادمیم بر بازدهی و ظرفیت جذب جاذب نانوساختار پوشال نیشکر (مقدار جاذب ۰/۵ گرم در ۳۰ میلی لیتر محلول، زمان تعادل ۱۰ دقیقه، pH=۵)

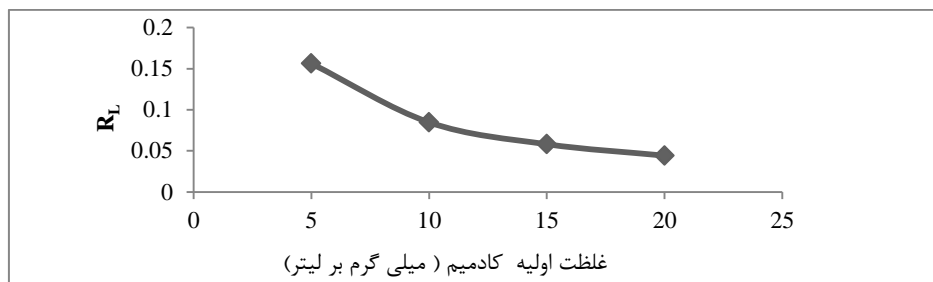
### نتایج برازش مدل‌های ایزوترم جذب

که در مدل سیپس  $n=1/0.2$  شده است، می‌توان گفت که مدل سیپس به مدل لانگمویر تبدیل شده و فرایند جذب از فرضیات مدل لانگمویر تبعیت می‌کند (Chatterjee and Woo., 2009; Febrianto and et al., 2009; Gusmão and et al., 2014). همچنین تغییرات ضریب  $R_L$  با تغییرات غلظت اولیه کادمیم در شکل ۷ نشان می‌دهد، برای تمامی غلظت‌ها، فاکتور  $R_L$  بین صفر و یک بوده است، بنابراین جذب یون کادمیم توسط جاذب مذکور مطلوب و مدل لانگمویر نیز مناسب است.

نتایج برازش مدل‌ها در جدول ۴ نشان می‌دهد که داده‌های جذب از هر ۵ مدل تبعیت کرده است، اما مدل لانگمویر با  $R^2=0.995$  و  $RMSE=0.021$  در مقایسه با سایر مدل‌ها با داده‌ها همخوانی بیشتری داشته است. این انطباق خوب به دلیل توزیع همگن مکان‌های جذب بر روی سطح جاذب است، زیرا ایزوترم لانگمویر سطح جاذب را به صورت همگن و قدرت جذب آنها را نیز یکسان فرض می‌کند (Yaacoubi and et al., 2013). در مدل سیپس، اگر شاخص ناهمگنی ( $n$ ) برابر یا نزدیک به یک شود نشان می‌دهد فرایند جذب روی جاذب به صورت همگن اتفاق است و مدل سیپس به مدل لانگمویر تبدیل می‌شود. از آنجایی

جدول (۴): نتایج برازش معادلات ایزوترم جذب (زمان تعادل ۱۰ دقیقه، مقدار جاذب ۰/۵ گرم در ۳۰ میلی لیتر محلول، pH=۵)

مدل‌ها	پارامترها			
لانگمویر	$q_{max}$	$K_L$	$R^2$	RMSE
	۱/۵۵	۱/۰۸	۰/۹۹۵	۰/۰۲۱
فروندلیچ	$K_F$	$(1/n)$	$R^2$	RMSE
	۰/۷۵	۰/۵۷	۰/۹۹۴	۰/۰۲۵
تمکین	$A$	$B_T$	$R^2$	RMSE
	۱۰/۸۷	۰/۳۳۸	۰/۹۸۷	۰/۰۳۲
هالسی	$n_H$	$K_H$	$R^2$	RMSE
	۱/۷۵	۲/۰۹	۰/۹۹۳	۰/۰۹۳
سیپس	$Q_{max}$	$n$	$R^2$	RMSE
	۱/۵۵	۱/۰۲	۰/۹۹۴	۰/۰۲۲

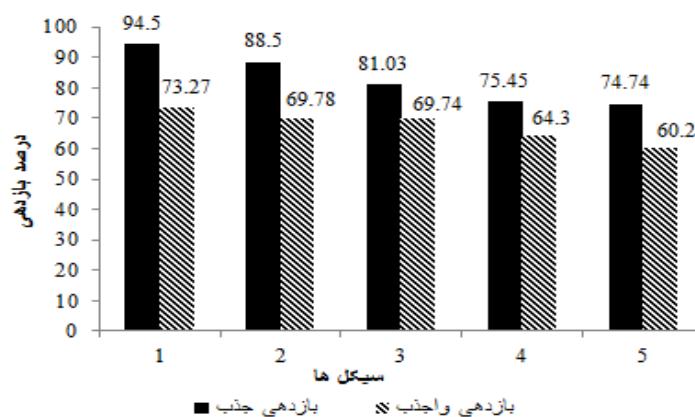
شکل (۷): تغییرات ضریب  $R_L$  با تغییرات غلظت اولیه یون کادمیم

### نتایج واجذب

شکل ۸ نشان می‌دهد، بعد از ۵ بار شستن و استفاده مجدد از جاذب، بازدهی جذب بالای ۷۴ درصد است، در واقع به وسیله اسید نیتریک ۰/۰۵ نرمال می‌شود یون‌های کادمیم جذب شده روی سطح جاذب را شست و جاذب را احیا کرد. لذا می‌توان گفت که مکانیزم جذب کادمیم با نانوساختار پوشال نیشکر به صورت فیزیکی و برگشت‌پذیر است و با تعبیه کردن یک محل دفن مناسب می‌توان، جاذب را پس از عمل تصفیه دفع نمود و به‌عنوان یک جاذب قابل بازیافت برای جذب کادمیم مورد استفاده قرار داد، که از نظر اقتصادی و محیط زیستی به صرفه و مفید است.

### نتایج تصفیه فاضلاب

جدول ۵، غلظت یون‌های موجود در فاضلاب قبل و بعد از جذب و نتایج مربوط به بازدهی جذب آنها را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد بعد از تماس با جاذب، یون‌های روی، کادمیم و آهن به ترتیب با بازدهی جذب ۶۸/۳، ۷۵/۹ و ۸۰/۴ درصد، بیشترین بازدهی جذب داشتند که در این میان یون آهن بیشتر از کادمیم جذب شده است. بنابراین جاذب نانو ساختار پوشال نیشکر می‌تواند غلظت سایر یون‌های موجود در فاضلاب، به خصوص آهن را کاهش دهد و باعث بهبود کیفیت فاضلاب شود.



درصد بازدهی جذب-واجذب کادمیم توسط نانوساختار پوشال نیشکر احیا شده با اسید نیتریک ۰/۰۵ نرمال

جدول (۵): نتایج تصفیه نمونه فاضلاب صنعتی

یون‌ها	غلظت اولیه (mg/l)	غلظت بعد از تماس با جاذب (mg/l)	بازدهی جذب (درصد)
کادمیم	۰/۰۲۹	۰/۰۰۷	۷۵/۹
مس	۰/۰۱۸	۰/۰۱۷۲	۴/۴
آهن	۲/۳۰۶	۰/۴۵۱۰	۸۰/۴
روی	۱/۴۱۱	۰/۴۴۷	۶۸/۳
منگنز	۰/۰۱۱	۰/۰۱۰۲	۷/۳

## نتیجه گیری

عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. زمان تماس بهینه نیز برابر با ۱۰ دقیقه شد. با افزایش غلظت اولیه کادمیم، راندمان جذب کاهش یافت. مدل لانگمویر با  $(R^2 = 0.995)$  و  $(RMSE = 0.21)$  بیشترین تطابق را با داده‌های آزمایشگاهی داشت. نتایج آزمایش‌های واجذب و تصفیه فاضلاب نشان داد که این جاذب می‌تواند تا ۵ چرخه با راندمان جذب بالای ۷۵ درصد، مورد استفاده مجدد قرار بگیرد و علاوه بر کادمیم توانایی حذف سایر یون‌های موجود در فاضلاب را دارد.

در این تحقیق از جاذب نانو ساختار پوشال نیشکر برای حذف کادمیم از محلول آبی استفاده شد و تأثیر پارامترهای مختلف بر فرایند جذب مطالعه شد. نتایج نشان داد با افزایش pH محلول از ۳ تا ۵، بازدهی و ظرفیت جذب افزایش یافت و بعد از آن افزایش pH موجب کاهش بازدهی و ظرفیت جذب شد. بنابراین  $pH=5$ ، به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. همچنین با افزایش میزان جاذب از ۰/۱ تا ۰/۵ گرم، بازدهی جذب افزایش یافت و بعد از آن افزایش میزان جاذب تأثیر چشمگیری بر بازدهی جذب نداشت و ۰/۵ گرم به

## منابع

- اسدی، ف. ۱۳۸۱. حذف فلزات سنگین از فاضلاب های صنعتی توسط پوسته شلتوک برنج، خاک اره و خاک. پایان نامه کارشناسی ارشد خاک شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان.
- اسماعیلیان، آ.، ح. غفوریان، ع. مهدوی و ع. لیاقت. ۱۳۹۲. ارزیابی کارایی فیلترهای کانساری و کربن فعال لیمو با حفره‌های نانو مقیاس در حذف یون‌های نیترات و کادمیم از پساب کشاورزی. مجله پژوهش آب ایران، سال هفتم، شماره ۱۲، ص ۶۲-۵۳.
- دیوبند، ل.، س. برومند نسب، م. بهزاد و ج. عابدی کویایی. ۱۳۹۲. امکان کاربرد برگ سدر و خاکستر آن برای جداسازی کادمیم از آب به وسیله فرایند جذب سطحی ناپیوسته. مجله علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی، علوم آب و خاک، سال هفدهم، شماره ۶۵، ص ۱۳۷-۱۲۵.
- رستگارفرد، ن و ر. بهروز. ۱۳۹۳. حذف نیکل و کادمیم از پساب مصنوعی با استفاده از ضایعات سرشاخه باغات گیلاس و پوست راش. علوم و مهندسی محیط زیست، سال اول، شماره ۲، ص ۴۳-۳۵.
- شهیدی، ع.، ن. جلیل نژاد فالیزی و ا. جلیل نژاد فالیزی. ۱۳۹۴. ارزیابی عملکرد جاذب طبیعی لופا در حذف کادمیم دو ظرفیتی از محیط آبی. فصلنامه علمی- پژوهشی آب و فاضلاب، شماره ۳، ص ۶۱-۵۱.
- عبدالشاهی نژاد، س. س. م. برقی و م. سیدی. ۱۳۹۴. حذف کروم شش ظرفیتی توسط نانو ذره‌های فریت. نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، کوتاه پژوهشی، دوره ۳۴، شماره ۱، ص ۳۷-۲۹.

فراستی، م.، ن. ا. جعفرزاده، س. برومند نسب، ه. معاضد، ج. عابدی کوپاهی و م. سیدیان. ۱۳۹۱. استفاده از نانو جاذب- های گیاهی به منظور حذف نیترات از محلول های آبی. تحقیقات منابع آب ایران، سال هشتم، شماره ۳، ص ۲۸-۳۸.

قانعیان، م.، ت. جمشیدی، ب. امرالهی، م. دهواری و م. تقوی. ۱۳۹۲. کاربرد فرایند جذب زیستی توسط پودر هسته انار در حذف کروم شش ظرفیتی از محیط آبی. کومش، جلد ۱۵، شماره ۲ (پیاپی ۵۰)، ص ۲۱۱-۲۰۵.

معمدی، ف. ه. معاضد، ن. ا. جعفرزاده حقیقی فرد و م. امیری. ۱۳۹۳. بررسی سینتیک و ایزوترم های جذب کادمیم از محلول های آبی توسط نانورس ها. فصلنامه علمی- پژوهشی آب و فاضلاب، شماره ۳، ص ۱۲۶-۱۱۸.

مهدوی متین، ص و ح. گنجی دوست. ۱۳۸۷. کاربرد جاذب های طبیعی در حذف COD از فاضلاب صنایع سلولزی. مجله محیط شناسی، سال سی و چهارم. (۴۸) ۴۱-۵۰.

Akhigbe, L., S.Ouki and D.Saroj. 2016. Disinfection and removal performance for Escherichia coli and heavy metals by silver-modified zeolite in a fixed bed column. Chemical Engineering Journal 295: 92-98.

Ammari, T. G. 2014. Utilization of a natural ecosystem bio-waste; leaves of Arundo donax reed, as a raw material of low-cost eco-biosorbent for cadmium removal from aqueous phase. Ecological Engineering 71: 466-473.

Ammari, T. G., I. Al-Labadi, A. Tahboub and A. Ghair. 2015. Assessment of unmodified wetland bio-waste: shoots of Cyperus laevigatus, for cadmium adsorption from aqueous solutions. Process Safety and Environmental Protection 95: 77-85.

Asuquo, E. D. and A. D. Martin. 2016. Sorption of cadmium (II) ion from aqueous solution onto sweet potato (Ipomoea batatas L.) peel adsorbent: Characterisation, kinetic and isotherm studies. Journal of Environmental Chemical Engineering 4(4, Part A): 4207-4228.

Chand, P., A. Bafana and Y. B. Pakade. 2015. Xanthate modified apple pomace as an adsorbent for removal of Cd (II), Ni (II) and Pb (II), and its application to real industrial wastewater. International Biodeterioration & Biodegradation 97: 60-66.

Chatterjee, S and W. Han. 2009. The removal of nitrate from aqueous solutions by chitosan hydrogel beads. Journal of Hazardous Materials. 164:1012-1018.

Cheng, Q., Q. Huang, S. Khan, Y. Liu, Z. Liao, G. Li and Y. S. Ok. 2016. Adsorption of Cd by peanut husks and peanut husk biochar from aqueous solutions. Ecological Engineering 87: 240-245.

El-Sadaawy, M. and O. Abdelwahab. 2014. Adsorptive removal of nickel from aqueous solutions by activated carbons from doum seed (Hyphaenethebaica) coat. Alexandria Engineering Journal 53(2): 399-408.

Febrianto, J., A. N. Kosasih, J. Sunarso, Y.-H. Ju, N. Indraswati and S. Ismadji 2009. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. Journal of Hazardous Materials 162(2): 616-645.

Ghasemi, M., M. Naushad, N. Ghasemi and Y. Khosravi-fard. 2014. Adsorption of Pb(II) from aqueous solution using new adsorbents prepared from agricultural waste: Adsorption isotherm and kinetic studies. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20(4): 2193-2199.

Guo, H., S. Zhang, Z. Kou, S. Zhai, W. Ma and Y. Yang. 2015. Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by chemically modified maize straw. Carbohydrate polymers 115: 177-185.

Gupta, V. K. and A. Nayak. 2012. Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. Chemical Engineering Journal 180: 81-90.

Gusmão, K. A. G., L. V. A. Gurgel, T. M. S. Melo, C. d. F. Carvalho and L. F. Gil. 2014. Adsorption studies of etherdiamine onto modified sugarcane bagasses in aqueous solution. Journal of Environmental Management 133: 332-342.

Kumar, U. and M. Bandyopadhyay. 2006. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. Bioresource technology 97(1): 104-109.

- Matouq, M., N. Jildeh, M. Qtaishat, M. Hindiyeh and M. Q. Al Syouf .2015. The adsorption kinetics and modeling for heavy metals removal from wastewater by Moringa pods. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3(2): 775-784.
- Mobasherpour, I., E. Salahi and M. Pazouki .2011. Removal of divalent cadmium cations by means of synthetic nano crystallite hydroxyapatite. *Desalination* 266(1): 142-148.
- Moubarik, A. and N. Grimi .2015. Valorization of olive stone and sugar cane bagasse by-products as biosorbents for the removal of cadmium from aqueous solution. *Food Research International* 73: 169-175.
- Murthy Z.V.P, T. Prabhakar and R. Kumar. 2010. Isotherm, Kinetics modeling of fluoride removal from industrial effluent by alumina, *Chem. Prod. Process Model.* 5 (1): Art.29.
- Niu, X., L. Zheng, J. Zhou, Z. Dang and Z. Li .2014. Synthesis of an adsorbent from sugarcane bagass by graft copolymerization and its utilization to remove Cd (II) ions from aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45(5): 2557-2564.
- Şeker, A., T. Shahwan, A. E. Eroğlu, S. Yılmaz, Z. Demirel and M. C. Dalay .2008. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies for the biosorption of aqueous lead (II), cadmium (II) and nickel (II) ions on *Spirulina platensis*. *Journal of Hazardous Materials* 154(1): 973-980.
- Shaheen, S. M., F. I. Eissa, K. M. Ghanem, H. M. Gamal El-Din and F. S. Al Anany .2013. Heavy metals removal from aqueous solutions and wastewaters by using various byproducts. *Journal of Environmental Management* 128: 514-521.
- Singha, A. and A. Guleria .2014. Chemical modification of cellulosic biopolymer and its use in removal of heavy metal ions from wastewater. *International journal of biological macromolecules* 67: 409-417.
- Smolyakov, B. S., A. K. Sagidullin, A. L. Bychkov, I. O. Lomovsky and O. I. Lomovsky .2015. Humic-modified natural and synthetic carbon adsorbents for the removal of Cd(II) from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3(3): 1939-1946.
- Thavamani, S. S. and R. Rajkumar .2013. Removal of Cr (VI), Cu (II), Pb (II) and Ni (II) from Aqueous Solutions by Adsorption on Alumina. *Res J Chem Sci* 2231: 606X.
- Wang, F. Y., H. Wang and J. W. Ma .2010. Adsorption of cadmium (II) ions from aqueous solution by a new low-cost adsorbent Bamboo charcoal. *Journal of Hazardous Materials* 177(1-3): 300-306.
- Yaacoubi, H., O. Zidani, M. Mouflih, M. Gourai and S. Sebti .2014. Removal of Cadmium rom Water Using Natural Phosphate as Adsorbent. *Procedia Engineering* 83: 386-393.

## Removal of Cd from aqueous solution using sugarcane straw nanostructure

Soheila Farzi<sup>1</sup>, Masoomeh Farasati<sup>2</sup>, Bahman Farhadi Bansouleh<sup>3</sup>, Meghdad Pirsaeheb<sup>4</sup>

Article extracted from Master's Thesis

### Abstract

The presence of heavy metal in water resources is the cause of many environmental pollutions. This study was carried out with the aim of investigating cadmium removal from aqueous solution using sugarcane straw nanostructure. In this study, the effects of operation conditions including pH, contact time, adsorbent loading, and initial ion concentrations were examined.

The absorption-desorption process was also carried out in five cycles. The results showed that optimum pH for cadmium adsorption is 5, the removal percentage became 94.5 %. The equilibrium time after 10 minutes obtained. With an increase in adsorbent dosage from 0.1 to 0.5 g, the removal percentage from became 88.8% to 94.5% increased. the increase of adsorbent dosage from 0.5 to 2 g did not have a significant effect on removal percentage.

With increase in Cd concentrations (5, 10, 15 and 20 mg/L), removal percentage decreased from 96% to 90%. Comparing the adsorption isotherms showed that the Langmuir model, with R<sup>2</sup> value of 0.995 had a better fitting and description of adsorption data than other models. The results of the desorption experiments showed that sugarcane straw adsorbent could reused up to 5 cycles. The result of this study showed that sugarcane straw nanostructure is an effective adsorbent for cadmium removal from aqueous solution.

**Keywords:** Isotherm, Sugarcane Straw, Cadmium Adsorption, Heavy Metals, Nano Adsorbent.

<sup>1</sup> Msc student of Irrigation and Drainage, Department of Water Engineering, Faculty of Agriculture, Razi University, Kermanshah, Iran. 09189918393, soheilafarzi@yahoo.com.

<sup>2</sup> Assistant Professor, Department of Water Engineering, Faculty of Agriculture, Razi University, Kermanshah and Gonbad Kavos University, Gonbad, Iran. 09188300783. Farasati2760@gmail.com. (Corresponding Author)

<sup>3</sup> Assistant Professor, Department of Water Engineering, Faculty of Agriculture, Razi University, Kermanshah, Iran. 09183587252. Bfarhadi2001@yahoo.com.

<sup>4</sup> Associate Professor, University of Medical Sciences, Faculty of Environmental Health, Kermanshah, Iran. 09123446880. mpirsaheb@yahoo.com