

بررسی کارایی خاکستر میوه بلوط در حذف کادمیوم از محلول‌های آبی:

مطالعات ایزوترم و سینتیک جذب

سلمان زارعی^۱، محبوبه دهواری^۱، بهزاد جمشیدی^{۲*} و محسن سعدانی^۱

۱. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی یزد، یزد، ایران

۲. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده پیراپزشکی ابرکوه، دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی یزد، یزد، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۳/۱/۲۷ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۶/۱

چکیده

زمینه و هدف: فلزات سنگین به دلیل سمیت و عدم تجزیه بیولوژیکی، به عنوان آلاینده‌های حائز اهمیت شناخته شده‌اند. کادمیوم از جمله فلزات سنگین بوده که دارای پتانسیل سرطان‌زایی است. لذا این مطالعه با هدف بررسی کارایی خاکستر میوه بلوط در حذف کادمیوم از محلول‌های آبی انجام شده است.

مواد و روش‌ها: این مطالعه در شرایط آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته انجام گرفت. طی این مطالعه، تأثیر پارامترهایی نظیر pH، زمان تماس، جرم جاذب و غلظت اولیه کادمیوم ارزیابی شد. مدل‌های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برای آنالیز نتایج ایزوترم تعادلی مورد بررسی قرار گرفت. سینتیک‌های جذب کادمیوم نیز توسط مدل‌های مختلف بررسی گردید. اندازه‌گیری مقدار باقیمانده کادمیوم در نمونه‌ها با استفاده از روش طیف‌سنجی جذب اتمی در طول موج ۲۲۸/۸ نانومتر انجام شد. جهت آنالیز داده‌ها از نرم افزار SPSS16 استفاده گردید.

یافته‌ها: مطابق با نتایج به دست آمده، حداکثر ظرفیت جذب کادمیوم برابر با ۹/۲۹mg/g در pH=۷ و جرم جاذب ۸ g/l به دست آمد. نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس، راندمان حذف کادمیوم افزایش یافته، و با افزایش غلظت اولیه کادمیوم راندمان حذف کاهش یافت. بررسی داده‌های به دست آمده نشان داد که فرآیند جذب، از ایزوترم فروندلیچ تبعیت می‌کند و با سینتیک شبه درجه دوم تطابق بهتری دارد.

نتیجه‌گیری: با توجه به نتایج این تحقیق، مشخص شد که خاکستر میوه بلوط توانایی بالایی در جذب کادمیوم داشته و می‌تواند به عنوان یک جاذب ارزان قیمت در حذف کادمیوم مورد استفاده قرار گیرد.

کلمات کلیدی: فلزات سنگین، فرآیند جذب، خاکستر میوه بلوط.

مقدمه

استخوان و تخریب گلبول‌های قرمز خون می‌شود.^۱ در حال حاضر روش‌های مختلفی از جمله ترسیب شیمیایی، تبادل یون، جداسازی غشایی، احیاء الکتروشیمیایی، انعقاد و لخته‌سازی،

کادمیوم یکی از فلزات سنگین سمی می‌باشد که باعث آسیب به کلیه و اختلال در آن، فشار خون بالا، شکستگی

* گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده پیراپزشکی ابرکوه، دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی یزد، یزد، ایران
ایمیل: behzadjamshidi65@yahoo.com - شماره تماس: ۰۹۱۷-۱۵۰۶۴۳۲

شناورسازی، تصفیه بیولوژیکی و جذب سطحی برای حذف و بازیافت فلزات سنگین از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفته است.^{۲-۵} اما عمده این روش‌ها دارای محدودیت‌هایی همچون دفع محلول غلیظ، بالابودن انرژی مورد نیاز، هزینه بهره‌برداری و نگهداری بالا، حجم بالای لجن تولید شده و دفع آن و نیاز به تجهیزات گرانقیمت می‌باشند.^{۶-۸} از میان روش‌های گفته شده، روش جذب به عنوان یک روش عالی برای تصفیه شناخته شده است.^۹ و در مقایسه با سایر روش‌ها روشی سریع، برگشت‌پذیر و اقتصادی بوده و فناوری آن سازگار با محیط زیست می‌باشد.^{۱۰،۱۱}

در چند دهه گذشته، علاقه زیادی در توسعه جاذب‌های جدید و تغییر در عملکردهای موجود، مشاهده شده و استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است.^{۱۲، ۳} جاذب‌های ارزان قیمت، جاذب‌هایی هستند که به فراوانی یافت شده و در دسترس می‌باشند و هزینه آماده‌سازی آن‌ها بسیار پایین می‌باشد.^{۱۳، ۴} با توجه به نتایج مطالعات انجام شده، مواد با منشأ بیولوژیکی، اعم از زنده و غیر زنده، پتانسیل خوبی برای حذف فلزات سنگین دارند.^{۱۴} در میان جاذب‌های بیولوژیکی، مواد کشاورزی به دلیل فراوانی و سادگی در فرآیند تولید، نقش ویژه‌ای دارند.^{۱۵، ۱۳} از جمله جاذب‌هایی که برای جذب فلزات سنگین و ترکیبات آلی به میزان زیادی مورد استفاده قرار گرفته است، کربن فعال تهیه شده از مواد گوناگون می‌باشد. این جاذب به علت هزینه بالای تولید و احیاء اقتصادی نمی‌باشد. به طوری که محققان به دنبال جایگزین‌هایی بوده که ارزان، در دسترس و دوستدار محیط زیست باشند.^{۱۶، ۱۲} در سال‌های اخیر، محققان از خاکستر مواد مختلف برای جذب فلزات سنگین استفاده کرده‌اند.^{۱۷-۱۹}

درخت بلوط متعلق به خانواده فاگاسه (Fagaceae) و جنس کوئوکوس (Quercus) می‌باشد. آنالیز تقریبی میوه بلوط نشان می‌دهد که ترکیب شیمیایی میوه بلوط شبیه غلات می‌باشد.^{۲۰} بلوط‌ها از مهمترین و فراوان ترین گونه‌های درختی در جنگل-

های زاگرس بوده و از جنبه‌های مختلف حائز اهمیت می‌باشند.^{۲۱} عناصر اصلی درختی جنگل‌های غرب ایران را سه گونه از جنس بلوط به نام‌های برو، برودار یا بلوط ایرانی (Quercus persica)، مازو، مازودار (Q. infectoria) و ویول (Q. libani) تشکیل می‌دهند.^{۲۲، ۲۳} تاکنون مطالعاتی در زمینه حذف کروم و نیکل توسط عصاره میوه بلوط و حذف سرب، مس و روی و همچنین حذف پنی‌سیلین توسط پوسته میوه بلوط انجام گردیده است.^{۲۴-۲۶} در این مطالعه، کارایی خاکستر میوه درخت بلوط ایرانی در حذف یون کادمیوم از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

برای تهیه جاذب، ابتدا دو لایه پوسته میوه بلوط را جدا کرده و در ادامه جهت زدایش مواد باقیمانده از پوسته دوم بر روی سطوح میوه بلوط، میوه بلوط چندین بار با آب گرم شستشو داده شد. سپس شستشو با آب مقطر انجام گرفت و در نهایت میوه‌ها در فور و در دمای 105°C جهت خشک شدن قرار داده شد. پس از خشک شدن، میوه بلوط را در کوره در دمای 700°C به مدت ۲ ساعت قرار داده و سپس با استفاده از آسیاب برقی، میوه‌ها را پودر کرده و در نهایت دانه‌بندی جاذب با استفاده از الک‌های استاندارد ASTM (با اندازه مش بین ۶۰-۴۰) صورت گرفت.

محلول استوک کادمیوم (۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر) از طریق حل نمودن نترات کادمیوم در آب دو بار تقطیر تهیه و سپس، محلول‌های کادمیوم با غلظت‌های مختلف (۱۰ و ۲۰ میلی گرم در لیتر) تهیه گردید.

در مطالعه حاضر، تأثیر pH‌های مختلف (۳، ۵، ۷، ۹) و جرم‌های مختلف خاکستر میوه بلوط (۴، ۶، ۸، ۲ گرم در لیتر) طی فرآیند جذب، مورد آزمایش قرار گرفت. در زمان‌های تماس مختلف (۱۵، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۱۸۰ دقیقه)، از راکتور نمونه-بردار و غلظت باقیمانده کادمیوم اندازه‌گیری شد. تنظیم pH

سینتیک الویچ تعیین گردید.

یافته‌ها

مهم‌ترین عامل مؤثر در فرآیند جذب، pH می‌باشد. اثر pH بر روی فرآیند جذب کادمیوم توسط خاکستر میوه بلوط در نمودار ۱ نشان داده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده، جذب کادمیوم در طیف وسیعی از pH صورت می‌گیرد. همان گونه که در شکل مشاهده می‌گردد، به طور کلی راندمان جذب کادمیوم با افزایش pH افزایش یافته به طوری که با تغییر pH از ۳ به ۹، راندمان حذف کادمیوم از یک روند افزایش تدریجی برخوردار بوده و از ۹۳/۴٪ به ۹۵/۲٪ رسیده است.

به منظور تعیین اثر متغیر pH بر راندمان حذف، میانگین داده‌ها توسط تست آماری ANOVA مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان داد که افزایش راندمان حذف با افزایش pH معنادار نبوده است ($p=0/793$).

جهت بررسی تأثیر جرم جاذب، از جرم جاذب‌های ۲، ۴، ۶ و ۸ گرم در لیتر استفاده شد که نتایج آن در نمودار ۲ ارائه شده است. نتایج، نشان‌دهنده آن است که افزایش جرم جاذب از ۲ به ۸ گرم در لیتر، در غلظت اولیه و pH ثابت، منجر به افزایش راندمان حذف و کاهش ظرفیت جذب می‌شود. به طوری که با افزایش جرم جاذب از ۲ به ۸ گرم در لیتر، راندمان حذف کادمیوم (ظرفیت جذب) از ۹۲/۹٪ (۹/۲۹ میلی گرم بر گرم) به ۹۷/۱٪ (۲/۴۲ میلی گرم بر گرم) افزایش یافته است.

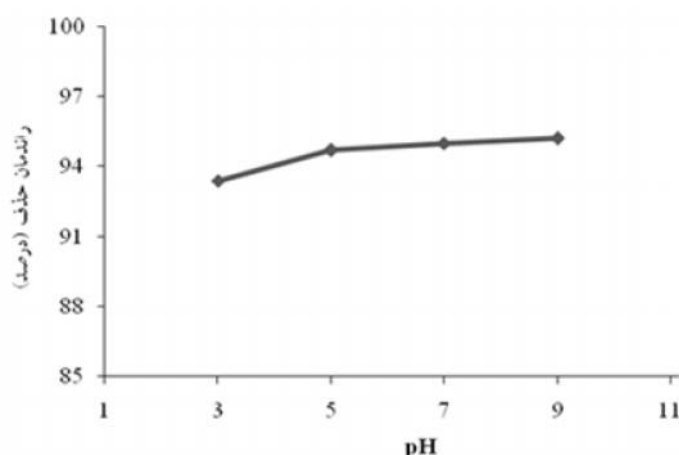
نمونه‌ها، با استفاده از محلول‌های اسید نیتریک و سود یک نرمال توسط pH متر مدل Mi151 انجام شد. جهت اختلاط و تماس مناسب جاذب و کادمیوم، از همزن اریبتالی (GFL 137) با شدت اختلاط ۱۲۰ دور در دقیقه و دمای ۲۵ درجه سانتیگراد استفاده شد. جهت جداسازی ذرات جاذب از محلول آبی، نمونه‌ها در طی زمان‌های مختلف واکنش با استفاده از فیلتر ۰/۲ میکرون، فیلتر شدند.

در این مطالعه، مقدار باقیمانده کادمیوم در نمونه‌ها با استفاده از روش طیف‌سنجی جذب اتمی Atomic Absorption (AAS) توسط دستگاه جذب اتمی ساخت کشور آلمان در طول موج ۲۲۸/۸ نانومتر در شرایط جذب اتمی استاندارد مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. راندمان حذف و ظرفیت جذب کادمیوم با استفاده از روابط زیر محاسبه گردید:

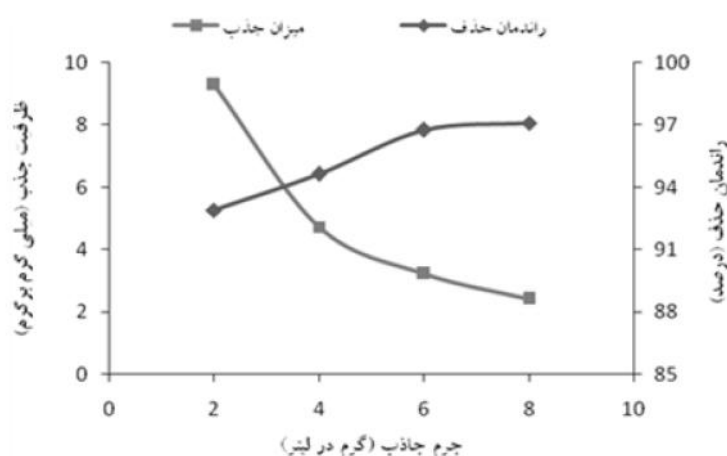
$$\% \text{ Removal} = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{v \times (C_0 - C_f)}{w} \quad (2)$$

در این روابط، C_0 و C_f به ترتیب غلظت اولیه و نهایی کادمیوم (بر حسب میلی گرم در لیتر) می‌باشد. q_e ، ظرفیت جذب کادمیوم (بر حسب میلی گرم بر گرم)، v حجم محلول (بر حسب لیتر) و w وزن خشک جاذب (بر حسب گرم) می‌باشد.^{۱۷} ایزوترم جذب و حداکثر ظرفیت جذب جاذب‌ها با استفاده از مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین بررسی شد. سینتیک جذب نیز جهت مشخص کردن شیمیایی یا فیزیکی بودن فرآیند، با سینتیک‌های شبه درجه اول، شبه درجه دوم و



نمودار ۱: تأثیر pH محلول بر راندمان حذف کادمیوم (غلظت اولیه کادمیوم: ۱۰ میلی گرم در لیتر، زمان: ۲۴ ساعت، جرم جاذب = ۴ گرم در لیتر)

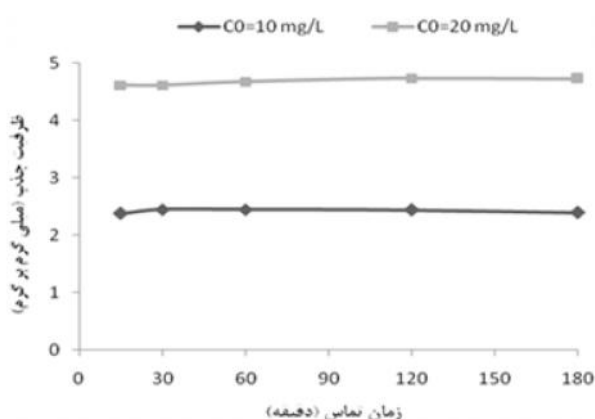


نمودار ۲: تأثیر جرم جاذب بر راندمان حذف کادمیوم (غلظت اولیه کادمیوم: ۲۰ میلی گرم در لیتر، زمان: ۲۴ ساعت، pH=۷)

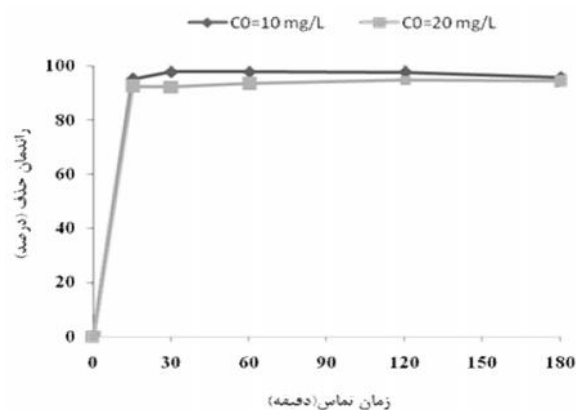
و بعد از آن افزایش چندانی نداشت. با توجه به نتایج به دست آمده، راندمان حذف کادمیوم در زمان‌های تماس ۱۵ و ۱۸۰ دقیقه، برای غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر کادمیوم و مقدار جاذب ۴ گرم در لیتر، به ترتیب برابر با ۹۵/۴٪ و ۹۶٪ و برای غلظت ۲۰ میلی گرم در لیتر برابر با ۹۲/۵٪ و ۹۴/۶۵٪ بوده است. همان طور که در نمودارهای ۳ و ۴ مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت کادمیوم از ۱۰ به ۲۰ mg/L، راندمان حذف کاهش یافته ولی با این حال میزان جذب افزایش یافته است. ظرفیت جذب غلظت‌های ۱۰ و ۲۰ میلی گرم در لیتر کادمیوم، در زمان تماس ۱۵ دقیقه، به ترتیب برابر با ۲/۳۸ میلی گرم بر گرم و ۴/۶۲ میلی گرم بر گرم بوده است (نمودار ۴).

مطابق با آنالیز آماری انجام شده، از لحاظ آماری نیز با افزایش جرم جاذب، افزایش راندمان حذف معنادار می‌باشد ($p=0.043$).

زمان تماس و غلظت اولیه آلاینده از عوامل دیگری هستند که در فرآیند جذب مداخله می‌کنند. در این مرحله، جهت بررسی متغیر زمان تماس و غلظت آلاینده، جرم جاذب و pH، ثابت در نظر گرفته شد. محلول‌هایی با غلظت‌های ۱۰ و ۲۰ میلی گرم در لیتر کادمیوم، تهیه و آزمایشات در زمان‌های تماس ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه انجام گردید. بررسی اثر زمان واکنش بر روند جذب (نمودار ۳) نشان داد که بیشترین جذب یون‌های کادمیوم، توسط جاذب، در زمان تماس ۱۵ دقیقه صورت گرفته



نمودار ۴: تأثیر زمان تماس و غلظت اولیه کادمیوم بر ظرفیت جذب کادمیوم (جرم جذب: ۴ گرم در لیتر و $pH=7$)



نمودار ۵: تأثیر زمان تماس و غلظت اولیه کادمیوم بر راندمان حذف کادمیوم (جرم جذب: ۴ گرم در لیتر و $pH=7$)

جدول ۱: مدل‌های ایزوترم جذب

پارامترها	معادله	مدل‌های ایزوترم
C_e : غلظت نهایی ماده جذب شونده در محلول پس از برقراری تعادل (mg/L)	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{b \cdot q_{max}}$	لانگمویر
q_e : مقدار ماده جذب شده در شرایط تعادل (mg/g)		
q_{max} : ظرفیت جذب (mg/g)		
b : ثابت لانگمویر (L/mg)		
K_f : ثابت فروندلیچ، نشان‌دهنده ظرفیت جذب $((mg/g) (L/g)^{1/n})$	$Ln q_e = Ln K_f + \frac{1}{n} Ln C_e$	فروندلیچ
n : ثابت فروندلیچ، نشان‌دهنده شدت جذب		
B : ثابت ایزوترم تمکین (kJ/mol)	$q_e = B Ln A + B Ln C_e$	تمکین
A : ثابت پیوندی، نشان‌دهنده حداکثر انرژی پیوندی (L/g)		

شده در جدول ۱ محاسبه گردید. ۰٫۱۷،۲۷

مبنای انتخاب بهترین ایزوترم جذب، ضریب همبستگی (R^2) می‌باشد. بر اساس نتایج (جدول ۲)، بیشترین میزان مطابقت داده‌ها با ایزوترم فروندلیچ ($R^2=0/949$) می‌باشد. مقدار n در مدل ایزوترمی فروندلیچ، نوع ایزوترم را نشان می‌دهد. به طوری که اگر $n=0$ ، ایزوترم غیرقابل برگشت، $0 < n < 1$ ، ایزوترم مطلوب و اگر $n > 1$ ، در نتیجه ایزوترم نامطلوب می‌باشد. بر اساس مقدار n در ایزوترم فروندلیچ ($n=0/74$)، مقدار این پارامتر برای جذب کادمیوم بر روی خاکستر میوه بلوط بین صفر و یک بوده که تأییدکننده جذب این آلاینده، بر اساس ایزوترم فروندلیچ می‌باشد.

نتایج آماری نشان می‌دهد که با افزایش زمان از ۱۵ دقیقه به ۱۴۴۰ دقیقه (۲۴ ساعت)، راندمان حذف کادمیوم تقریباً ثابت می‌ماند و این افزایش راندمان از نظر آماری ($p=0/096$) معنا-دار نیست. با تجزیه و تحلیل آماری مشخص شد که راندمان حذف با افزایش غلظت اولیه کادمیوم، کاهش معناداری نداشته است ($p=0/140$).

خصوصیات جذب، معمولاً توسط ایزوترم‌های تعادلی جذب توصیف می‌شود. در این مطالعه، جذب تعادلی کادمیوم توسط خاکستر میوه بلوط با استفاده از ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین مورد بررسی قرار گرفت. مدل‌های ایزوترم جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین با استفاده از روابط ارائه

یکی از مهم‌ترین عوامل برای طراحی سیستم جذب (جهت تعیین زمان تماس بهینه)، پیش‌بینی سرعت فرآیند جذب می‌باشد که توسط سینتیک سیستم، کنترل می‌شود. جهت تعیین سینتیک جذب کادمیوم توسط خاکستر میوه بلوط، محلول کادمیوم با غلظت‌های اولیه ۱۰ و ۲۰ میلی‌گرم در لیتر و در زمان‌های تماس ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه، جرم جاذب ۴

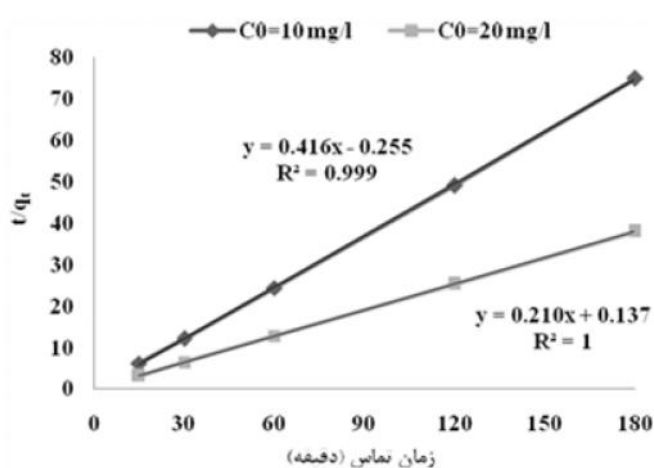
گرم در لیتر و pH=۷ بررسی شد. جهت تعیین سینتیک واکنش، داده‌های حاصل از جذب با استفاده از مدل‌های شبه درجه اول، شبه درجه دوم و مدل الویج بررسی شد. روابط خطی شبه درجه اول، شبه درجه دوم و الویج در جدول ۳ ارائه شده است.^{۱۰۲۷}

جدول ۲: پارامترهای ایزوترم‌های جذب

ایزوترم	ایزوترم لانگمیر	ایزوترم فروندلیچ	ایزوترم تمکین	پارامترها
R^2	b	R^2	n	K_f
۰/۶۱۸	۰/۲۸۱	۰/۹۴۹	۰/۷۴	۱/۶۴۶
q_{max}			R^2	K_t
۱۲/۹۸			۰/۸۲۷	۶/۸۵۵
B_t				۵/۸۷۷

جدول ۳: مدل‌های سینتیک جذب

مدل‌های سینتیک	معادله	پارامترها
شبه درجه اول	$Ln(q_e - q_t) = Lnq_e - k_1 t$	q_e : مقدار آلاینده جذب شده در زمان تعادل (mg/g) q_t : مقدار آلاینده جذب شده در زمان t (mg/g) k_1 : ثابت سرعت جذب مدل شبه درجه اول (min^{-1}) k_2 : ثابت سرعت جذب مدل شبه درجه دوم (min^{-1})
شبه درجه دوم	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2(q_e^2)} + \frac{t}{q_e}$	α : مقدار جذب اولیه (mg.g/min)
الویج	$q_t = \frac{1}{\beta} Ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} Lnt$	β : ثابت واجذبی و انرژی فعال‌سازی در واکنش‌های شیمیایی (g/mg)



نمودار ۵: مدل سینتیک شبه درجه دوم جذب کادمیوم توسط خاکستر میوه بلوط

میزان ضرایب همبستگی (R^2)، برای هر دو غلظت ۱۰ و ۲۰ میلی‌گرم در لیتر در مورد سینتیک شبه درجه دوم بالاتر بود. مقدار این پارامتر برای غلظت‌های ۱۰ و ۲۰ میلی‌گرم در لیتر به ترتیب برابر با ۰/۹۹۹ و ۱ به دست آمد. بر اساس نتایج، بیشترین میزان مطابقت داده‌ها با مدل شبه درجه دوم بوده است که منحنی آن در نمودار ۵ ارائه شده است. این مدل به عنوان بهترین نمونه جهت توصیف رفتار سینتیکی جاذب خاکستر میوه بلوط در جذب کادمیوم از محیط‌های آبی انتخاب شد.

مقایسه ظرفیت جذب کادمیوم توسط خاکستر میوه بلوط با دیگر جاذب‌ها

مطالعات مختلفی در مورد جذب کادمیوم توسط جاذب‌های مختلف انجام شده است. نتایج مربوط به برخی از این مطالعات در جدول ۴ ارائه شده است. مطابق با نتایج، ظرفیت جذب کادمیوم توسط خاکستر میوه بلوط نسبت به برخی از جاذب‌ها بالاتر و نسبت به برخی از آنها پایین‌تر بوده است.

جدول ۴: مقایسه ظرفیت جذب کادمیوم توسط خاکستر میوه بلوط با دیگر جاذب‌ها

جاذب	ظرفیت جذب (mg/g)
برگ‌های لوکوآت (loquat)	۲۹/۲۴
خاکستر برگ‌های لوکوآت	۲۱/۳۲
خاکستر پوسته برنج	۱۱/۷۸۶
لجن فعال	۹/۶
خاکستر میوه بلوط (این مطالعه)	۹/۲۹
لجن خشک شده	۶/۶
پوسته برنج (خام) پوسته برنج	۰/۱۲۸
(اصلاح شده)	۰/۱۴
خاک اره (خام) خاک اره	۰/۱۲۳
(اصلاح شده)	۰/۱۴

بحث

یکی از مهمترین پارامترهای تأثیرگذار روی فرآیند جذب، pH محیط واکنش است. چون با تغییر pH محیط، حالت یونی فلزات نیز تغییر می‌کند. همچنین تغییرات pH باعث یونیزاسیون آلاینده و بار سطحی جاذب می‌شود که این تغییرات، بر روی واکنش بین جاذب و ماده جذب شونده تأثیر می‌گذارد.^{۲۸} نتایج به دست آمده از مطالعه نشان داد که راندمان جذب کادمیوم با افزایش pH، افزایش می‌یابد. به طوری که با تغییر pH از ۳ به ۹، راندمان جذب کادمیوم از یک روند افزایش تدریجی برخوردار بوده است. دلیل کمتر بودن راندمان در pH اسیدی این است که در pH 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 پیدا می‌کند.^{۲۹} با افزایش pH، غلظت یون‌های هیدروژن کم شده و این امر سبب افزایش جذب یون کادمیوم می‌شود. این افزایش راندمان در pH قلیایی ممکن است به دلیل رسوب یون فلزی نیز باشد. بنابراین در مطالعه حاضر، برای جلوگیری از دخالت رسوب یون فلزی در نتیجه آزمایش، از pH های قلیایی صرف نظر شده و pH=۷ به عنوان pH بهینه انتخاب گردید. در مطالعه منگل و همکاران در مورد جذب زیستی کادمیوم از آب توسط دانه‌های مورینگا (Moringa) و همچنین مطالعه بیات و همکاران در مورد حذف روی و کادمیوم توسط خاکستر فرار ترکیش (Turkish) با کلسیم بالا نیز pH برابر ۷ به عنوان pH بهینه در نظر گرفته شد که نشان‌دهنده تشابه مطالعه حاضر با مطالعه این محققین می‌باشد.^{۳۰،۳۱}

جرم 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 جرم جاذب از ۲ به ۸ گرم بر لیتر، راندمان حذف یون کادمیوم افزایش می‌یابد. با افزایش جرم جاذب، تعداد سایت‌های فعال جذب در محلول افزایش و در نتیجه سطح تماس میان جاذب و آلاینده افزایش می‌یابد. در نتیجه راندمان حذف آلاینده نیز افزایش خواهد یافت. دینگ و همکارانش مطالعه‌ای تحت عنوان جذب زیستی کادمیوم توسط بوریای برنج اصلاح نشده انجام دادند که نتایج مطالعه نشان داد که با افزایش جرم جاذب از ۰/۵ به ۲/۵ گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر، راندمان حذف کادمیوم افزایش می‌یابد.^{۳۲} همچنین آتار و همکاران (۲۰۱۲) طی مطالعه‌ای در مورد جذب کادمیوم و روی توسط زائدات حاصل از فرآیند غنی‌سازی بور، به نتایجی مشابه

نتایج مطالعه ما دست یافتند.^{۳۳}

زمان تماس و غلظت اولیه آلاینده از دیگر پارامترهای مورد بررسی در این مطالعه بودند که در فرآیند جذب مداخله می‌کنند. مطابق با نتایج به دست آمده از این مطالعه، با افزایش غلظت کادمیوم از ۱۰ به ۲۰ میلی‌گرم در لیتر، راندمان حذف کاهش یافته ولی میزان جذب افزایش می‌یابد (نمودارهای ۳ و ۴). دلیل کاهش راندمان حذف در غلظت‌های بالا، اشباع شدن سایت‌های فعال جذب قرار گرفته روی سطح جاذب توسط آلاینده می‌باشد. نتایج نشان‌دهنده افزایش راندمان حذف کادمیوم با افزایش زمان می‌باشد که این امر ناشی از آن است که با افزایش زمان، یون کادمیوم فرصت بیشتری برای تماس با سطح جاذب دارد. در ابتدا، با گذشت زمان، میزان جذب افزایش می‌یابد ولی بعد از مدتی میزان جذب، تغییر قابل توجهی پیدا نمی‌کند که نشان‌دهنده به تعادل رسیدن واکنش است. سیف و همکاران طی مطالعه خود به این نتیجه رسیدند که جذب کادمیوم توسط پروتئین‌های دانه استریکنوس پتاتوریم (*Strychnos potatorum*) تا ۱۸۰ دقیقه به طور سریع افزایش یافته و در ۳۶۰ دقیقه به تعادل رسیده است.^{۳۴}

نتایج مطالعه حاضر نشان داد که جذب یون‌های کادمیوم توسط خاکستر میوه بلوط از مدل ایزوترمی فروندلیچ ($R^2=0/949$) تبعیت می‌کند. موهان و همکاران طی مطالعه خود بر روی جذب کادمیوم توسط کربن فعال مشتق شده از باگاس (زائدات کشاورزی) به این نتیجه رسیدند که داده‌های جذب با ایزوترم فروندلیچ تطابق بیشتری دارند که با نتیجه به دست آمده از مطالعه حاضر مطابقت دارد.^{۳۵} در مطالعه داس و همکاران تحت عنوان حذف کادمیوم توسط زئولیت سنتز شده توسط خاکستر فرار، و مطالعه اسمان و همکاران تحت عنوان حذف کادمیوم توسط روزنامه‌های قدیمی تصفیه شده، داده‌های جذب با هر دو ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ مطابقت داشت.^{۳۶، ۵} مطابق با نتایج به دست آمده، سینتیک جذب کادمیوم توسط خاکستر میوه بلوط با مدل شبه درجه دوم ($R^2=0/999$)، ۱) بهتر

توصیف شده است. این امر نشان دهنده این است که عمل جذب بر روی مکان‌های ناهمگن در روی جاذب انجام می‌گیرد. سالم و همکاران نیز طی مطالعه خود در مورد جذب زیستی کادمیوم توسط برگ‌های پرونوس آویوم (*Prunus Avium*)، مبنای انتخاب بهترین سینتیک جذب را ضریب همبستگی (R^2) در نظر گرفتند. میزان ضریب همبستگی در مطالعه این محققین ۰/۹۹۹۶ به دست آمد.^{۳۷} نتایج مطالعه حاضر با نتایج به دست آمده از مطالعه اونگ و همکاران نیز همخوانی دارد.^۸

نتایج به دست آمده از مطالعه حاضر نشان داد که خاکستر میوه بلوط در محدوده pH اسیدی تا خنثی و بالاتر از آن، قادر است مقادیر بالایی از کادمیوم را حذف کند. این کارایی بالا در pH مختلف نشان می‌دهد که این جاذب می‌تواند در انواع فاضلاب‌هایی که حاوی کادمیوم بوده و دارای pH اسیدی و یا بازی می‌باشند، مورد استفاده قرار گیرد. مطابق با نتایج به دست آمده از مطالعه حاضر، راندمان حذف کادمیوم با افزایش جرم جاذب و زمان تماس، افزایش و با افزایش غلظت اولیه کادمیوم، کاهش یافته است. با توجه به فراوانی جنگل‌های بلوط در غرب، جنوب غرب و شمال کشور، خاکستر میوه بلوط می‌تواند به عنوان یک جاذب ارزان قیمت در تصفیه فاضلاب حاوی کادمیوم استفاده شود. هر چند که عملکرد این جاذب در فاضلاب واقعی، با فاضلاب سنتتیک متفاوت خواهد بود و بستگی زیادی به یون‌های موجود در فاضلاب و تداخل دیگر فلزات دارد.

سپاسگزاری

مقاله حاضر نتیجه یک طرح تحقیقاتی بوده است که در کمیته تحقیقات دانشجویی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی یزد با کد ۲۷۳۰ به تصویب رسیده است. نویسندگان مقاله بر خود لازم می‌دانند که از کمیته تحقیقات دانشجویی، کارشناسان محترم آزمایشگاه شیمی و

شهید صدوقی یزد جهت حمایت‌های مالی از طرح، کمال تشکر را داشته باشند.

پایلوت دانشکده بهداشت سرکارخانم پروانه طالبی، محبویه شیرانیان، زهرا دهقانی فیروزآبادی و همچنین معاونت محترم پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی

منابع

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. *Int J Ind Chem* 2012;3(1): 273-84.
2. Ahmed LAA. Removal of heavy metals from wastewater by date palm tree wastes. *Eng Tech J* 2010;28(1): 119-25.
3. Osman H, Badwy R, Ahmad H. Usage of some agricultural by-products in the removal of some heavy metals from industrial wastewater. *J Phytology* 2010;2(3): 51-62.
4. Özer A, Özer D, Dursun G, et al. Cadmium (II) adsorption on *Cladophora crispata* in batch stirred reactors in series. *Waste Manage* 1999;19(3): 233-40.
5. Ossman ME, Mansour MS. Removal of Cd (II) ion from wastewater by adsorption onto treated old newspaper: kinetic modeling and isotherm studies. *J Ind Chem* 2013;4(1): 155-65.
6. Abdel-Halim S, Shehata A, El-Shahat M. Removal of lead ions from industrial wastewater by different types of natural materials. *Water Res* 2003;37(7): 1678-83.
7. Popuri SR, Vijaya Y, Boddu VM, et al. Adsorptive removal of copper and nickel ions from water using chitosan coated PVC beads. *Bioresource Technol* 2009;100(1): 194-9.
8. Ong SA, Toorisaka E, Hirata M, et al. Comparative study on kinetic adsorption of Cu(II), Cd(II) and Ni(II) ions from aqueous solutions using activated sludge and dried sludge. *Appl Water Sci* 2013;3(1): 321-5.
9. Dhir B, Kumar R. Adsorption of heavy metals by *Salvinia* biomass and agricultural residues. *Int J Environ Res* 2010;4(3): 427-32.
10. Ahuja P, Gupta R, Saxena RK. Zn²⁺ biosorption by *Oscillatoria angustissima*. *Process Biochem* 1999;34(1): 77-85.
11. Filipovic-Kovacevic Z, Sipos L, Briski F. Biosorption of chromium, copper, nickel and zinc ions onto fungal pellets of *Aspergillus niger* 405 from aqueous solutions. *Food Technol Biotech* 2000;38(3): 211-16.
12. Rao K S, Mohapatra M, Anand S, et al. Review on cadmium removal from aqueous solutions. *Int J Eng Sci Technol* 2010;7(2): 81-103.
13. Saikaew W, Kaewsarn P, Saikaew W. Pomelo Peel: Agricultural waste for biosorption of cadmium ions from aqueous solutions. *World Academy Sci Eng Technol* 2009;56: 287-91.
14. Opeolu BO, Bamgbose O, Arowolo TA, et al. Utilization of biomaterials as adsorbents for heavy metals' removal from aqueous matrices. *Sci Res Essays* 2010;5(14): 1780-7.
15. Farooq U, Kozinski JA, Ain Khan M, et al. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of the recent literature. *Bioresource Technol* 2010;10(14): 5043-53.
16. Singh RP, Gupta N, Suman R, et al. Removal of heavy metals from electroplating effluents by carbonized agrowastes. *International Hydrological Programme (IHP) of the United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization (UNESCO)*. Paris 2006; 79: 167-73.
17. Malarvizhi TS, 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. *Res J Chem Sci* 2013;3(2): 44-53.
18. Malarvizhi TS, Santhi T. Demineralised lignite fly ash for the removal of zn (II) ions from aqueous solution. *J Water Res Protection* 2013;5(1): 72-81.
19. Malarvizhi TS, Santhi T. Removal of Ni (II) ions from aqueous solution onto lignite fired fly ash. *Res J Chem Environ* 2013;17(3): 10-8.
20. Özcan T. Total Protein and Amino acid Compositions in the Acorns of Turkish *Quercus L.* *Taxa Genet Resour Crop Ev* 2006;53(2): 419-29.
21. Hoseini H. Effect of canopy density on natural regeneration in Manesht oak forests of Ilam. Iran. *J Forest Popular Res* 2010;18(2): 219-29 [In Persian].
22. Afzahvakili H, Khezri M. Removal of Aluminum by the roots, stems and leaves powder of oak (*Q. infectoria*). *J Biol Sci Islamic Azad U Lahijan* 2009;3(1): 1-8 [In Persian].
23. Panahi P, Jamzad Z, Pourhashemi M. Acorn production of Zagros forests oaks and their qualitative characteristics in Zagros section of National Botanical Garden of Iran. *J Forest Wood Products* 2009;62(1): 45-57 [In Persian].
24. MasoudiNejad M, Yazdanbakhsh A. Removal of chrome and nickel from sewages-polluted water sources by using Oak fruit. *Koomesh* 2004;6(1): 7-14 [In Persian].
25. Vazquez G, Calvo M, Freire MS, et al. Chestnut shell as heavy metal adsorbent: Optimization study of lead, copper

- and zinc cations removal. *J Hazard Mater* 2009;172(2-3): 1402-14.
26. Sheikh Mohammadi A, Sardar M. The Removal of Penicillin G from Aqueous Solutions using Chestnut Shell Modified with H_2SO_4 : Isotherm and Kinetic Study. *J Health Environ* 2012;6(1): 497-508 [In Persian].
27. Kaur R, Singh J, Khare R, Singh Cameotra S, Ali A. Batch sorption dynamics, kinetics and equilibrium studies of Cr (VI), Ni (II) and Cu (II) from aqueous phase using agricultural residues. *Appl Water Sci* 2013;3(1): 207-18.
28. Regmi P, Garcia Moscoso JL, Kumar S, et al. Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switch grass biochar produced via hydrothermal carbonization process. *J Environ Manag* 2012;109: 61-9.
29. Gupta V, Nayak A. Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe_2O_3 nanoparticles. *Chem Eng J* 2012;180: 81-90.
30. Meneghel AP, Gonçalves Jr. AC, Rubio F, et al. Biosorption of Cadmium from water using Moringa (*Moringaoleifera* Lam) Seeds. *Water Air Soil Poll* 2013;224: 1383-96.
31. Bayat B. Combined removal of Zinc (II) and Cadmium (II) from aqueous solutions by adsorption onto High-Calcium Turkish Fly Ash. *Water Air Soil Poll* 2002;136(1-4): 69-92.
32. Ding Y, Jing D, Gong H, et al. Biosorption of aquatic cadmium (II) by unmodified rice straw. *Bioresource Technol* 2012;114: 20-5.
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. *Chem Eng J* 2012;192: 1-7.
34. Saif MMS, Kumar NS, Prasad M. Binding of cadmium to *Strychnos potatorum* seed proteins in aqueous solution: Adsorption kinetics and relevance to water purification. *Coll Surf B* 2012;94: 73-9.
35. Srivastava VC, Mall ID, Mishra IM. Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. *J Hazard Mater* 2006;134(1): 257-67.
36. Das G, Pradhan NC, Madhu GM, et al. Removal of Cadmium from aqueous streams by zeolite Synthesized from Fly Ash. *J Mater Environ Sci* 2013;4(3): 410-19.
37. Salem NM, FarhanAM, Awwad AM. Biosorption of Cadmium (II) from aqueous solutions by prunusavium leaves. *Am J Environ Eng* 2012;2(5): 123-7.

Investigation of Acorn fruit Ash Efficiency in Cadmium Removal from Aqueous Solutions: Adsorption Isotherm and Kinetic Studies

Salman Zarei¹, Mahboubeh Dehvari¹, Behzad Jamshidi^{2*}, Mohsen Sadani¹

1. Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran

2. Department of Environmental Health Engineering, Abarkouh Paramedical School, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran

E-mail: behzadjamshidi65@yahoo.com

Received: 16 Mar 2014 ; Accepted: 23 Aug 2014

ABSTRACT

Background: Heavy metals are known as significant pollutants because of toxicity and nonbiodegradable characteristics. Cadmium is one of the heavy metals that have carcinogen potential. So, this study carried out in order to investigate the acorn fruit ash efficiency in cadmium removal from aqueous solutions.

Methods: This study was done in the batch laboratory conditions. In this study, the effect of different parameters including pH, contact time, adsorbent dose, and initial cadmium concentration were evaluated. The Langmuir, Freundlich and Temkin isotherm models were used for analysis of the equilibrium isotherm. Adsorption kinetics of cadmium by different models were also investigated. The measurement of residual cadmium in the samples was determined by atomic absorption spectrophotometry at 228.8 nm. The SPSS-16 software was used for analysis of data.

Results: According to the results, the maximum adsorption capacity of cadmium was 9.29 mg/g at pH=7 and 8 g/L adsorbent dose. The removal efficiency was increased with increasing contact time and decreased with increasing of cadmium initial concentration. Investigation of achieving data showed that the adsorption process followed better by Freundlich isotherm and the pseudo-second order kinetic.

Conclusions: According to the results of this study, it could be concluded that the acorn fruit ash had high ability in cadmium adsorption and could be used as a cheap adsorbent in the removal of cadmium.

Key words: Heavy metals, Adsorption process, Acorn fruit ash.