

Cadmium Removal and Recovery from Aqueous Solution Using Conocarpus Nanostructure

P. Pourmohammad¹, M. Farasati², B. Farhadi³, M. Pirsaeheb⁴

1. MSc Student of Water Engineering, Faculty of Agriculture, University of Razi, Kermanshah, Iran
(Corresponding Author) pejman.poormohammad@gmail.com
2. Assist. Prof. of Water Engineering, Faculty of Agriculture, University of Razi, Kermanshah, Iran; and Assist. Prof. of Watershed Management University of Gonbad Kavos, Gonbad, Iran
3. Assist. Prof. of Water Engineering, Faculty of Agriculture, University of Razi, Kermanshah, Iran
4. Assoc. Prof., Faculty of Health, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah, Iran

(Received Oct. 9, 2016 Accepted Jan. 15, 2017)

To cite this article :

Pourmohammad, P., Farasati, M., Farhadi, B., Pirsaeheb, M., 2018, "Cadmium removal and recovery from aqueous solution using conocarpus nanostructure" Journal of Water and Wastewater, 29(2), 12-22.

Doi: 10.22093/wwj.2017.63218.2258. (In Persian)

Abstract

Heavy metals are recognized as one of the most toxic groups. They enter the food chain through the waste disposal into the water and environment. This study was carried out with the aim of investigating cadmium ions removal from aqueous solution using conocarpus nanostructure. For this purpose, conocarpus was grinded to nano-size by the ball mill. The effect of experimental parameters such as pH, time, adsorbent dosage and initial concentration of cadmium were studied in batch system. The PSA, FTIR and SEM tests were used to determine the adsorbent characteristics. The imaging of adsorbent indicated that surface of conocarpus had many deep pores, which represents the better adsorption of cadmium. 8.5% of adsorbent particles were in the range of nanoparticles and 91.5% of them were in the range of nanostructure. The results showed that optimum pH for cadmium adsorption is 6 and the maximum removal efficiency and adsorption capacity of cadmium are 80.9% and 0.86 mg/g., respectively. Comparing the adsorption isotherm and kinetics models showed that the Langmuir and Ho models, with R^2 values of 0.998 and 0.990 respectively, had a better fitting and description of adsorption data than other models. The study showed that conocarpus nanostructure is an effective adsorbent for cadmium removal from aqueous solution.

Keywords: Cadmium, Conocarpus Nanostructure, Recovery, Adsorption Model, Industrial Sewage.



حذف و بازیابی کادمیم از محلول‌های آبی به وسیله نانو ساختار کنوکارپوس

پژمان پورمحمد^۱، معصومه فراستی^۲، بهمن فرهادی^۳، مقدار پیر صاحب^۴

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد گروه مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران
(نویسنده مسئول) pejman.poormohammad@gmail.com
۲- استادیار گروه مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران؛ استادیار گروه مرتع و آبخیزداری،
دانشکده کشاورزی، دانشگاه گنبد کاووس، گنبد، ایران
۳- استادیار گروه مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران
۴- دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

(دریافت ۹۵/۷/۱۸ پذیرش ۹۵/۱۰/۲۶)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

پور محمد، پ.، فراستی، م.، فرهادی، ب.، پیر صاحب، م.، ۱۳۹۷، "حذف و بازیابی کادمیم از محلول‌های آبی به وسیله نانو ساختار کنوکارپوس"، مجله آب و فاضلاب،

Doi: 10.22093/wwj.2017.63218.2258 .۱۲-۲۲، (۲)۲۹

چکیده

فلزات سنگین مواد سمی هستند که از طریق دفع زباله در آب و محیط به زنجیره غذایی وارد می‌شوند. پژوهش حاضر با هدف بررسی حذف یون کادمیم از محلول آبی توسط نانو ساختار کنوکارپوس انجام شد. به این منظور کنوکارپوس توسط آسیاب گلوله‌ای در اندازه نانو خرد شد و تأثیر پارامترهای تجربی مانند pH، زمان، دز جاذب و غلظت اولیه کادمیم در فرایند ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. برای تعیین ویژگی‌های جاذب از آزمون‌های FTIR، SEM و PSA استفاده شد. با تصویربرداری از جاذب نشان داده شد که گودی‌های عمیق سطح جاذب نشان‌دهنده جذب بهتر کادمیم است. ۸/۵ درصد ذرات جاذب در محدوده نانو ذره و ۹۱/۵ درصد ذرات در محدوده نانو ساختار بودند. نتایج نشان دادند که pH بهینه جذب کادمیم ۶ و حداکثر راندمان حذف و ظرفیت جذب کادمیم به ترتیب برابر ۸۰/۹ درصد و ۰/۸۶ میلی‌گرم بر گرم بود. مقایسه مدل‌های ایزوترم و سینتیک جذب نشان داد که مدل ایزوترم لانگمیر و مدل سینتیک هوو به ترتیب با داشتن مقادیر R^2 برابر ۰/۹۹۸ و ۰/۹۹۰ نسبت به سایر مدل‌ها از برازش بهتر و شرح بهتری از داده‌های جذب برخوردار بودند. پژوهش حاضر نشان داد که جاذب نانو ساختار کنوکارپوس یک جاذب مؤثر برای حذف کادمیم از محلول‌های آبی است.

واژه‌های کلیدی: کادمیم، نانو ساختار کنوکارپوس، بازیابی، مدل جذب، فاضلاب صنعتی

۱- مقدمه

جمله می‌توان به ترسیب فلزات به صورت هیدروکسید یا سولفید و تولید لجن خطرناک، زمان بر بودن و نداشتن صرفه اقتصادی در غلظت‌های نسبتاً پایین اشاره کرد (Divband 2010). با این حال، فرایند جذب به دلیل سهولت در عملیات، راندمان بالا، هزینه کم و بازسازی آسان یکی از مؤثرترین فرایندهای تصفیه پیشرفته فاضلاب به شمار می‌رود (Machida et al. 2012). جاذب‌ها به‌طور گسترده‌ای در اصلاح و پاکسازی آب با حذف آلودگی‌های آلی و غیر آلی مورد استفاده قرار می‌گیرند. در دهه‌های اخیر نانو تکنولوژی به‌طور کلی و نانو مواد به‌طور ویژه اثر مهمی روی زمینه‌های مختلف تکنولوژی محیط زیست و مهندسی محیط زیست داشته است (Nowack 2008). بررسی فعالیت‌های مختلف دنیا شامل برنامه‌ریزی در دست اجرا و برنامه‌های آتی مراکز صنعتی و

افزایش فعالیت‌های صنعتی منجر به تولید آلاینده‌های سمی مانند فلزات سنگین، رنگ، آفت کش، فنل، ترکیبات آلی و غیره شده است (Kyzas & Kostoglou 2014). کادمیم توسط آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان در دسته اول مواد سرطان‌زا و توسط آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا^۱ در گروه B1 سرطان‌زا طبقه‌بندی شده است (Wu et al. 2012).

روش‌های مختلفی مانند ترسیب شیمیایی، انعقاد، اکسیداسیون پیشرفته، جداسازی غشایی و جذب برای حذف فلزات سنگین از فاضلاب استفاده شده است. هر یک از این روش‌ها معایبی دارند از

¹ U.S. Environmental Protection Agency (USEPA)



(FTIR) و به منظور بررسی ساختار ظاهری جاذب از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی^۷ (SEM) استفاده شد.

۲-۲- آزمایش‌های جذب

در این پژوهش تمام آزمایش‌های جذب در سیستم ناپیوسته^۸ انجام شد. برای ساخت محلول استاندارد کادمیم از نمک نیترات کادمیم محصول شرکت مرک^۹ آلمان استفاده شد. برای ساختن محلول با غلظت‌های کمتر، از محلول استوک استفاده شد. به منظور بررسی اثر pH اولیه بر روی جذب کادمیم، مقدار pH محلول با غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم در لیتر با استفاده از محلول‌های ۰/۱ نرمال NaOH و HCl در محدوده ۳، ۴، ۵، ۶ و ۷ تنظیم شد (Shiba Thavamani & Rajkuwar 2013).

سپس، ۰/۵ گرم جاذب به ۳۰ میلی‌لیتر محلول کادمیم اضافه شد. محلول به مدت ۲ ساعت روی دستگاه لرزاننده با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه مخلوط شد. سپس مخلوط با استفاده از یک کاغذ صافی برای جدا کردن محلول از جاذب فیلتر شد. میزان کادمیم محلول باقیمانده توسط اسپکتروفتومتر جذب اتمی^{۱۰} اندازه‌گیری شد. در مرحله بعد برای تعیین زمان تعادل، ۳۰ میلی‌لیتر محلول کادمیم و ۰/۵ گرم جاذب در مقدار بهینه pH در تماس قرار داده شد. محلول‌ها در ۱۲۰ دور در دقیقه مخلوط شد و آزمایش ناپیوسته برای زمان‌های مختلف ۱۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۳۶۰ دقیقه تا زمانی که زمان تعادل جذب به دست آمد، تکرار شد (Singha & Guleria 2015). برای تعیین جرم بهینه جاذب، مقدار مختلف جرم جاذب ۰/۱، ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲ گرم توزین شد و هر کدام به ۳۰ میلی‌لیتر از محلول کادمیم با غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر افزوده شد که این آزمایش در شرایط pH بهینه و زمان تعادل به دست آمده، انجام شد (Farasati et al. 2016). برای تعیین اثر غلظت اولیه، غلظت‌های مختلف از محلول فلزی با شرایط بهینه به دست آمده در مراحل قبل (pH بهینه، زمان تعادل و جرم بهینه جاذب) مورد آزمایش قرار گرفت.

در این پژوهش، برای تعیین مناسب‌ترین مدل ایزوترم جذب از فاکتورهای R^2 و RMSE استفاده شد که بهترین مدل بیان‌کننده

پژوهشی نشان می‌دهد که حوزه تصفیه یکی از حوزه‌های کاربرد فناوری نانو در صنعت آب است و با بهره‌گیری از آن، هزینه‌های تصفیه آب به میزان زیادی کاهش خواهد یافت (USEPA 2007). امروزه جاذب‌های گیاهی با عملکرد بالا برای تصفیه فاضلاب حاوی کادمیم توسعه یافته و با توجه به دسترسی آسان و کم هزینه بودن، مورد استقبال زیادی قرار گرفته است. پژوهش‌های زیادی در مورد حذف کادمیم، کروم و سرب با این روش‌ها انجام شده است (Cheng et al. 2016; Zhao et al. 2016; Singha & Guleria 2015; Hegazi 2013).

گیاه کنوکارپوس از گونه *Conocarpus erectus* با نام علمی کنوکارپوس لنلیولیا و از خانواده بادم هندی^۱ است. بررسی‌ها نشان می‌دهد که تاکنون پژوهشی در مورد جذب کادمیم توسط جاذب نانو ساختار کنوکارپوس صورت نگرفته است؛ لذا مطالعه حاضر با هدف بررسی حذف یون کادمیم از محلول آبی بر روی نانو ساختار کنوکارپوس انجام شد. اثرات پارامترهای تجربی مانند pH، جرم جاذب، غلظت اولیه کادمیم و زمان در فرایند جذب مورد بررسی قرار گرفت. مدل‌های ایزوترم^۲ و سینتیک^۳ جذب برای شناسایی مکانیسم روند جذب مورد بررسی قرار گرفت. همچنین به منظور بررسی حذف کادمیم و سایر فلزات سنگین از پساب صنعتی توسط جاذب کنوکارپوس، از تصفیه‌خانه فاضلاب شهرک صنعتی کرمانشاه نمونه‌گیری به عمل آمد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- تهیه جاذب و بررسی خصوصیات آن

کنوکارپوس از مواد زائد گیاهی باغ‌های شهر دهلران، در جنوب غربی ایران به دست آمد. مواد جمع‌آوری شده با آب مقطر شسته شده و در دمای ۷۰ درجه سلسیوس خشک شد. سپس برگ‌های خشک شده توسط آسیاب گلوله‌ای^۴ در اندازه نانو خرد شد. برای تعیین قطر ذرات جاذب از دستگاه دانه‌بندی ذرات^۵ (PSA)، برای بررسی پیوندهای شیمیایی تشکیل دهنده غشای سطحی جاذب در گروه‌های عاملی موجود از آزمون طیف سنجی مادون قرمز^۶

¹ Combretaceae

² Isotherm models

³ Kinetics models

⁴ Model Retsch MM400

⁵ Particle Size Analyser

⁶ Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)



q_e مقدار جذب شونده در هر گرم از جاذب در حالت تعادل بر حسب میلی‌گرم در گرم، k_f ظرفیت جذب سطحی بر حسب لیتر بر میلی‌گرم، q_t مقدار جذب شونده در هر گرم از جاذب در هر زمان t بر حسب میلی‌گرم در گرم، q_m حداکثر جذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم، n ثابت فروندلیچ، b ثابت لانگمیر بر حسب لیتر در میلی‌گرم، C_0 غلظت اولیه یون کادمیم بر حسب میلی‌گرم در لیتر، C_e غلظت تعادلی کادمیم (میلی‌گرم در لیتر)، b_T ضریب ثابت مربوط به گرمای جذب بر حسب ژول بر مول و k_T ثابت ایزوترم تمکین بر حسب لیتر در گرم است.

۲-۲-۲- مدل‌های سینتیک جذب

مدل‌های سینتیک جذب معادلاتی هستند که قبل از ایجاد تعادل به‌کار می‌روند و پارامتر زمان در آنها نقش عمده‌ای را ایفا می‌کند. در این معادلات تغییرات ماده جذب شده (q_t) با زمان نشان داده می‌شود (Temkin & Pyzhev 1940). به‌منظور مطالعه مکانیسم‌های کنترل کننده فرایند جذب، مدل‌های سینتیک لاگرگرن^۴ (شبه درجه اول) و هوو^۵ (شبه درجه دوم) به‌کار برده شد.

• مدل لاگرگرن (Lagergren 1989)

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right)t \quad (۶)$$

• مدل هوو (Ho et al. 2000)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (۷)$$

که در آن

q_t مقدار کادمیم جذب شده در طول زمان t (میلی‌گرم بر گرم)، q_e مقدار کادمیم جذب شده در حالت تعادل و K_1 و K_2 ضرایب معادلات هستند.

بیشترین R^2 (نزدیک به ۱) و کمترین RMSE (نزدیک به صفر) است. نقش عوامل مؤثر بر جذب کادمیم توسط جاذب نانوساختار کنوکارپوس با استفاده از نرم‌افزار آماری SPSS مورد تحلیل و بررسی قرار گرفت. آزمایش‌ها در سه تکرار و در دمای معمولی آزمایشگاه (20 ± 2 درجه سلسیوس) انجام شد و از مقدار میانگین برای بررسی بازده و ظرفیت جذب در شرایط مختلف طبق معادله‌های زیر استفاده شد

$$\text{Removal}(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (۱)$$

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (۲)$$

۲-۲-۱- مدل‌های ایزوترم جذب

داده‌های بهینه جذب با استفاده از مدل‌های ایزوترم مختلف برای درک فعل و انفعالات جاذب-جذب‌شونده مورد بررسی قرار گرفت. ایزوترم جذب، اثر غلظت اولیه یون فلزی به مقدار یون فلزی جذب شده روی سطح جاذب را توصیف می‌کند (Bayramoglu & Arica 2007). به‌منظور مشخص کردن جذب بهینه یون کادمیم به‌وسیله جاذب کنوکارپوس، مدل‌های فروندلیچ^۱، لانگمیر^۲ و تمکین^۳ استفاده شدند

• مدل فروندلیچ (Freundlich 1906)

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (۳)$$

• مدل لانگمیر (Langmuir 1918)

$$q_e = \frac{b q_m C_e}{(1 + b C_e)} \quad (۴)$$

• مدل تمکین (Malekian et al. 2011)

$$q_e = b_T \cdot \text{Ln} k_T + b_T \cdot \text{Ln} C_e \quad (۵)$$

که در آن

^۱ Freundlich

^۲ Langmuir

^۳ Temkin



۳-۲- آزمایش‌های واجذب

پس از انجام آزمایش‌های جذب و جدا نمودن جاذب از محلول، آزمایش واجذب در شرایط بهینه به دست آمده در آزمایش‌های ناپیوسته، صورت گرفت. برای مطالعات جذب - واجذب، ۰/۵ گرم جاذب به محلول کادمیم (۳۰ میلی‌لیتر با غلظت کادمیم ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر در pH برابر ۶) اضافه شد. محلول در دمای اتاق به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد و به وسیله سانتریفیوژ، جاذب از محلول مایع جدا شد. سپس مایع رویی برای اندازه‌گیری میزان غلظت کادمیم باقیمانده آن استفاده شد. جاذب استفاده شده، با آب مقطر شستو شد، سپس برای بازیابی کادمیم جذب شده در تماس با نیتریک اسید ۰/۰۵ مولار قرار داده شد. غلظت نهایی کادمیم محلول پس از سانتریفیوژ تعیین شد. جاذب بازسازی شده دوباره با آب مقطر قبل از استفاده در چرخه جذب - واجذب بعدی شسته شد. این آزمایش‌ها در پنج چرخه جذب و دفع متوالی تکرار شد (Smolyakov et al. 2015). درصد یون فلزی دفع شده از جاذب با

استفاده از معادله زیر محاسبه شد

$$\text{مقدار یون واجذب شده} \times 100 = \frac{\text{مقدار یون جذب شده}}{\text{مقدار یون جذب شده}} \text{ (درصد) واجذب} \quad (8)$$

۴-۲- حذف فلزات سنگین از پساب صنعتی توسط جاذب

کنوکارپوس

به منظور بررسی حذف کادمیم و سایر فلزات سنگین از پساب صنعتی توسط جاذب کنوکارپوس، از تصفیه‌خانه فاضلاب شهرک صنعتی کرمانشاه نمونه‌گیری به عمل آمد. نمونه پساب خام بلافاصله پس از اختلاط پساب صنعتی همه کارخانه‌ها به روش استاندارد جمع‌آوری شد (Iqbal & Bhatti 2014).

۳- نتایج و بحث

۱-۳- نتایج بررسی خصوصیات جاذب

نتایج آنالیز دانه‌بندی ذرات نانو جاذب کنوکارپوس در شکل ۱ نشان داده شده است. با توجه به این شکل، ۸/۵ درصد ذرات جاذب در محدوده نانوذره با قطر کمتر از ۴۱/۰۱ نانومتر و ۹۱/۵ درصد ذرات در محدوده نانو ساختار با قطر کمتر از ۳۴۹/۷ نانومتر بودند.

به منظور تعیین گروه‌های عاملی موجود در جاذب از آزمون FTIR استفاده شد (شکل ۲). با توجه به شکل ۲، پیک موجود در عدد موج $3406/25 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی متقارن اتصالات O-H (گروه هیدروکسیل)، فرکانس موج $2928/00 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوند C-H کششی (گروه آلکان‌ها) و پیک جذب $1110/7 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوند C-O (گروه استرها) است. برای بررسی ساختار ظاهری جاذب از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد (شکل ۳). با توجه به شکل ۳، گودی‌های عمیق در جاذب وجود داشته و حفرات بسیاری در سطح جاذب قابل مشاهده می‌باشند که نشان‌دهنده افزایش سطح ویژه جاذب، توزیع انرژی ناهمگن روی سطح جاذب و جذب بهتر کادمیم است.

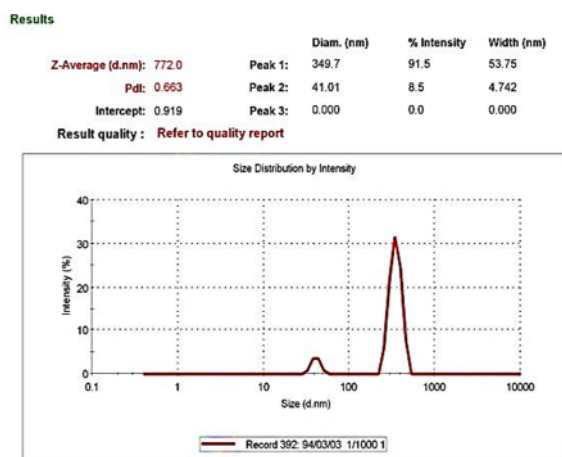


Fig. 1. Particle size analysis of conocarpus nanostructure
شکل ۱- آنالیز دانه بندی ذرات نانو ساختار جاذب کنوکارپوس

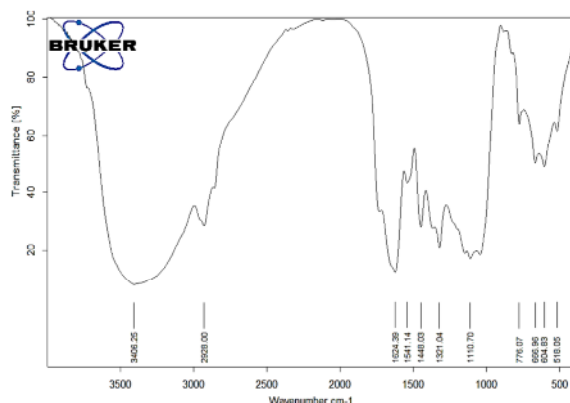


Fig. 2. FTIR spectra of conocarpus nanostructure
شکل ۲- طیف مادون قرمز جاذب نانو ساختار کنوکارپوس

یافت به طوری که در pH برابر ۶ ظرفیت و بازده جذب به حداکثر مقدار یعنی به ترتیب ۰/۴۶ میلی‌گرم بر گرم و ۷۶/۹ درصد رسید. سپس در pH بالاتر بازده و ظرفیت جذب کاهش یافت. بنابراین pH برابر ۶ به عنوان pH بهینه برای حذف کادمیم توسط جاذب نانوساختار کنوکارپوس انتخاب شد.

از جمله دلایل افزایش جذب کادمیم توسط جاذب با افزایش pH این است که در pH های پایین، سطح جاذب دارای بار مثبت می‌شود، بنابراین رقابت بین H^+ و یون‌های فلزی برای سایت‌های جذبی افزایش می‌یابد. اما در pH های قلیایی و بالاتر از نقطه بار صفر، سطح جاذب منفی می‌شود، از این رو یون‌های مثبت فلزی توسط نیروهای الکتروستاتیکی جذب می‌شوند (Unuabonah et al. 2008).

نتایج مشابهی در پژوهش‌های دیگر به دست آمده که افزایش ظرفیت و بازدهی جذب را با افزایش pH نشان می‌دهند (Ezzeddine et al. 2015; Shaheen et al. 2015).

نتایج بررسی اثر pH بر بازدهی حذف یون کادمیم نشان داد که تغییرات pH در سطح احتمال ۵ درصد اثر معنی‌داری بر بازدهی حذف یون کادمیم توسط جاذب نانوساختار کنوکارپوس داشته است (جدول ۱).

۳-۲-۲- تأثیر زمان تماس

در شکل ۵، بازده و ظرفیت جذب یون کادمیم در زمان‌های مختلف توسط جاذب نانوساختار کنوکارپوس نشان داده شده است. در شکل ۵ در زمان‌های اولیه سرعت جذب کادمیم توسط جاذب کنوکارپوس بسیار بالاست، به طوری که در ۱۰ دقیقه اول ۷۷/۱ درصد کادمیم از محلول جدا شد. نتایج نشان داد که با گذشت زمان و رسیدن به زمان ۳۰ دقیقه، بازده و ظرفیت جذب افزایش یافت تا این که بعد از ۳۰ دقیقه، بازده و ظرفیت جذب به ترتیب به ۷۹ درصد و ۰/۴۷ میلی‌گرم بر گرم رسید و پس از آن مقدار جذب پس از مقداری کاهش، تقریباً ثابت ماند. لذا زمان ۳۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه برای حذف کادمیم انتخاب شد.

در ابتدای آزمایش به دلیل این که سایت‌های خالی سطح جاذب بسیار زیاد است، حداکثر جذب در زمان‌های اولیه تماس اتفاق افتاد و با گذشت زمان به علت کاهش سایت‌های خالی، مقدار جذب یون‌های فلزی کاهش یافت که نتایج مشابه آن در پژوهش‌های دیگر نیز به دست آمده است (Farasati et al. 2016). نتایج بررسی

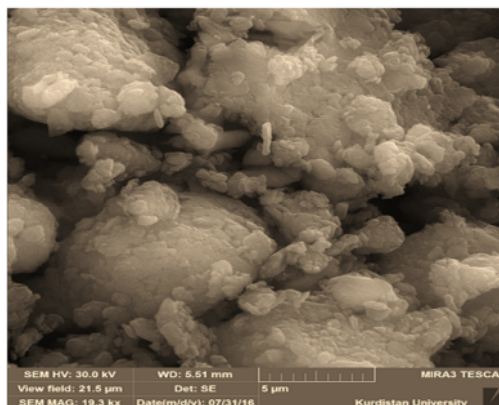


Fig. 3. SEM image of conocarpus nanostructure (scale 19.3 kx)

شکل ۳- تصویر SEM از جاذب نانوساختار کنوکارپوس (بزرگنمایی ۱۹۳۰۰)

۳-۲-۲- نتایج آزمایش‌های جذب

در این پژوهش، اثر عواملی مانند pH، زمان تعادل، جرم جاذب، غلظت کادمیم ورودی بر میزان جذب کادمیم مورد آزمایش قرار گرفت که نتایج آن به همراه تحلیل آماری هر یک از عوامل در ادامه بیان شده است.

۳-۲-۱- تأثیر pH اولیه

نتایج حاصل از تأثیر pH اولیه محلول بر جذب یون کادمیم توسط جاذب نانوساختار کنوکارپوس در شکل ۴ نشان داده شده است. مطابق شکل ۴ با افزایش pH بازده و ظرفیت جذب کادمیم افزایش

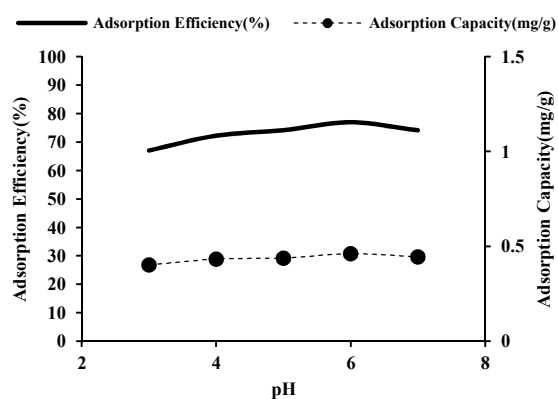


Fig. 4. Effect of pH on cadmium adsorption by conocarpus nanostructure (cadmium initial concentration: 10 mg/L, adsorbent dosage: 0.5 g/30 ml. solution, equilibrium time: 120 min)
شکل ۴- اثر pH بر جذب یون کادمیم بوسیله جاذب نانوساختار کنوکارپوس (غلظت کادمیم ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، مقدار جاذب ۰/۵ گرم، زمان ۱۲۰ دقیقه)



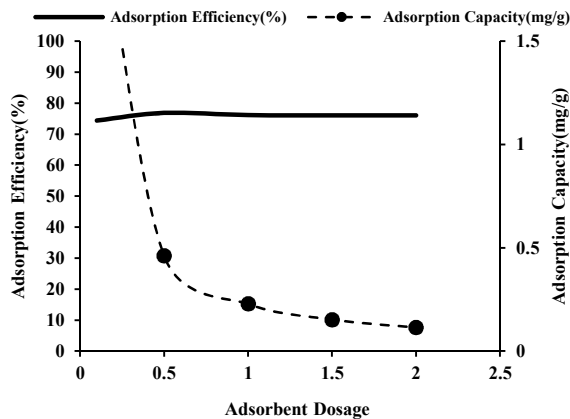


Fig. 6. Effect of adsorbent dosage on cadmium adsorption by conocarpus nanostructure (cadmium initial concentration: 10 mg/L, equilibrium time: 30 min, pH: 6)

شکل ۶- اثر میزان جاذب بر جذب یون کادمیم بوسیله جاذب نانوساختار

کنوکارپوس (غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر کادمیم، زمان تعادل ۳۰ دقیقه، pH=۶)

کادمیم از ۷۴/۳۷ تا ۷۶/۸۵ درصد افزایش و ظرفیت جذب از ۲/۲۳ به ۰/۴۶ میلی‌گرم بر گرم کاهش یافت اما در مقادیر بیشتر جاذب، تفاوت قابل ملاحظه‌ای در بازدهی جذب مشاهده نشد. بنابراین جرم ۰/۵ گرم به عنوان جرم بهینه جاذب برای حذف کادمیم انتخاب شد. با افزایش میزان جاذب، بازدهی جذب افزایش می‌یابد که این موضوع به دلیل افزایش سایت‌های خالی روی سطح جاذب است (Barka et al. 2008). همچنین با افزایش مقدار جاذب، ظرفیت جذب کاهش یافت که می‌تواند به دلیل اثرات متقابل ذرات از جمله تراکم ذرات باشد.

نتایج بررسی اثر جرم جاذب بر بازدهی حذف یون کادمیم نشان داد که تغییرات زمان تماس در سطح احتمال ۵ درصد اثر معنی‌داری بر بازدهی حذف یون کادمیم توسط جاذب نانوساختار کنوکارپوس داشته است (جدول ۱).

۳-۲-۴- اثر غلظت اولیه یون کادمیم

اثر غلظت اولیه یون کادمیم بر بازده و ظرفیت جذب توسط جاذب نانوساختار کنوکارپوس در شکل ۷ نشان داده شده است. بر اساس این شکل، با افزایش غلظت اولیه کادمیم از ۵ تا ۲۰ میلی‌گرم در لیتر، بازدهی جذب از ۸۰/۹ درصد به ۷۰/۴۴ درصد کاهش یافت و ظرفیت جذب از ۰/۲۴ به ۰/۸۶ میلی‌گرم بر گرم افزایش یافت.

جدول ۱- تجزیه واریانس تغییرات عوامل مؤثر بر فرآیند جذب

ناپیوسته یون کادمیم توسط جاذب مورد مطالعه

Table. 1. Variance of changes analysis for the factors affecting the batch adsorption of cadmium ions by adsorbent

Change sources	Degree of freedom	Squares Mean	Squares Sum
pH	4	39.08	156.32*
Error	10	0.154	1.536
Contact time	5	1.12	5.599*
Error	12	0.098	1.174
Adsorbent dosage	4	2.519	10.076*
Error	10	0.022	0.222
Initial concentration	3	57.916	173.749*
Error	8	0.073	0.584

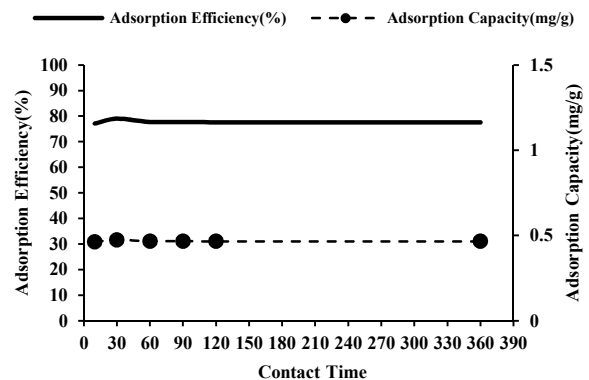


Fig. 5. Effect of contact time on cadmium adsorption by conocarpus nanostructure (cadmium initial concentration: 10 mg/L, adsorbent dosage: 0.5 g/30 ml. solution, pH: 6)

شکل ۵- اثر زمان تماس بر جذب یون کادمیم بوسیله جاذب نانوساختار کنوکارپوس (غلظت کادمیم ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، مقدار جاذب ۰/۵ گرم، pH=۶)

اثر زمان تماس بر بازدهی حذف یون کادمیم نشان داد که تغییرات زمان تماس در سطح احتمال ۵ درصد اثر معنی‌داری بر بازدهی حذف یون کادمیم توسط جاذب نانوساختار کنوکارپوس داشته است (جدول ۱).

۳-۲-۳- تأثیر مقادیر مختلف جاذب

شکل ۶، بازده و ظرفیت جذب یون کادمیم را با تغییر در میزان جاذب نانوساختار کنوکارپوس نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش میزان جاذب از ۰/۱ تا ۰/۵ گرم، بازدهی جذب



با مقایسه R^2 و RMSE مدل‌های ایزوترم جذب می‌توان گفت که مدل ایزوترم لانگمیر به دلیل R^2 بالاتر (۰/۹۹۸) و RMSE کمتر (۰/۰۱) نسبت به بقیه مدل‌ها از برازش بهتر و شرح بهتری از داده‌های جذب برخوردار بود.

۳-۴- برازش مدل‌های سینتیک جذب

در پژوهش حاضر، اطلاعات سینتیک جذب به دست آمده برای جاذب نانوساختار کنوکارپوس به مدل‌های لاگ‌گرن و هوو برازش داده شد. مقادیر ضرایب جذب و پارامترهای آماری برای هر مدل در جدول ۳ نشان داده شده است.

با توجه به جدول ۳، مدل هوو به خاطر داشتن R^2 بالاتر (۰/۹۹) و RMSE (۰/۰۰۲) کمتر نسبت به بقیه مدل‌ها دارای برازش بهتر و توصیف بهتری از داده‌های جذب می‌باشد.

۳-۵- بررسی واکنش‌های واجذب

نتایج واجذب یون کادمیم با استفاده از محلول اسید نیتریک ۰/۰۵ نرمال در پنج چرخه متوالی در شکل ۸ ارائه شده است.

با توجه به شکل ۸، حداکثر بازدهی واجذب یون کادمیم از جاذب مورد مطالعه (۷۵/۵۴ درصد) در چرخه پنجم اتفاق افتاد ولی در همه چرخه‌ها بازدهی واجذب تغییر ناچیزی نشان داد و تقریباً ثابت بود و می‌توان نتیجه گرفت که نیتریک اسید ۰/۰۵ نرمال دارای ظرفیت واجذب بالایی است. مقایسه درصد واجذب یون کادمیم نشان داد که نانوذرات کنوکارپوس طی پنج چرخه دچار کاهش بازدهی واجذب نمی‌شود. نتایج مشابه بررسی حاضر، در پژوهش‌های مختلفی به دست آمده است (Yang et al 2014; Alidoust et al. 2015)

جدول ۳- مدل‌های سینتیک مختلف برای جذب کادمیم توسط

نانوساختار کنوکارپوس

Table 3. Different kinetic models for cadmium absorption by conocarpus nanostructure

Lagergerm model	K_1 (min ⁻¹)	q_e (mg.g ⁻¹)	R^2	RMSE
	0.0081	0.0034	0.15	0.85
Ho model	K_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	q_e (mg.g ⁻¹)	R^2	RMSE
	4.64	0.84	0.99	0.002

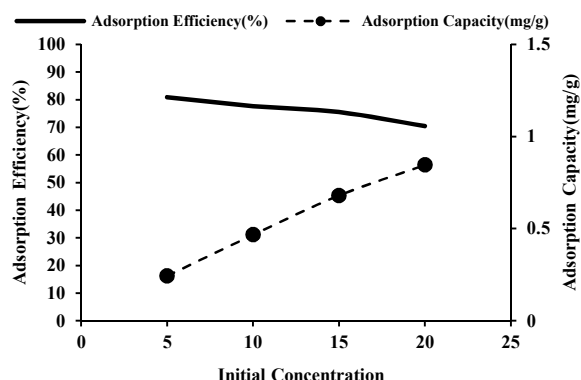


Fig. 7. Effect of initial concentration on cadmium adsorption by conocarpus nanostructure (adsorbent dosage: 0.5 g, equilibrium time: 30 min, pH: 6)

شکل ۷- اثر غلظت اولیه بر جذب یون کادمیم بوسیله جاذب نانوساختار کنوکارپوس (مقدار جاذب ۰/۵ گرم، زمان تعادل ۳۰ دقیقه، pH=۶)

این موضوع ممکن است به دلیل افزایش برهمکنش و تعامل بین ماده جذب شونده (کادمیم) با سایت‌های جذب روی سطح جاذب در طول افزایش غلظت اولیه کادمیم باشد که این موضوع در پژوهش دیگری در سال ۲۰۱۳ نیز تأیید شده است (Guler & Sarioglu).

نتایج بررسی اثر غلظت اولیه بر بازدهی حذف یون کادمیم نشان داد که تغییرات غلظت اولیه در سطح احتمال ۵ درصد اثر معنی‌داری بر بازدهی حذف یون کادمیم توسط جاذب نانوساختار کنوکارپوس داشته است (جدول ۱).

۳-۳- برازش مدل‌های ایزوترم جذب

پارامترهای برآورد شده از جمله R^2 و RMSE برای مدل‌های ایزوترم مختلف در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲- مدل‌های ایزوترم مختلف برای جذب کادمیم توسط

نانوساختار کنوکارپوس

Table 2. Different isotherm models for cadmium adsorption by conocarpus nanostructure

Freundlich model	K_f	n	R^2	RMSE
	0.26	1.43	0.984	0.03
Langmuir model	q_m (mg.g ⁻¹)	b (L.mg ⁻¹)	R^2	RMSE
	1.68	0.18	0.998	0.01
Temkin model	b_T (J.mol ⁻¹)	K_T (L.g ⁻¹)	R^2	RMSE
	0.34	2.03	0.988	0.02



طبق جدول ۴، میزان بازدهی جذب یون‌های کادمیم، مس، آهن، روی و منگنز برای جاذب نانوساختار کنوکارپوس به ترتیب برابر ۸۳/۳۳، ۸۲/۷۶، ۹۹/۹۶، ۸۹/۶۲ و ۹۰/۰۹ درصد بوده است.

با توجه به نتایج به دست آمده، بالاترین راندمان جذب مربوط به عنصر آهن بوده و کادمیم نیز با میزان جذب حدود ۸۳ درصدی دارای راندمان قابل قبولی توسط جاذب مورد مطالعه بود. این در حالی است که غلظت ثانویه فلز منگنز ۰/۰۱ میلی‌گرم در لیتر بوده و چون این میزان از استاندارد سازمان بهداشت جهانی (۰/۲ میلی‌گرم در لیتر) و استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست ایران (۱ میلی‌گرم در لیتر) تجاوز نکرده لذا برای استفاده‌های کشاورزی و آبیاری محدودیتی نداشته و می‌توان نتیجه گرفت که جاذب تحت بررسی، برای حذف فلزات سنگین از فاضلاب‌های صنعتی مناسب است (WHO 1989; Mohammadi 2014)

۴- نتیجه‌گیری

پژوهش حاضر نشان داد که جاذب نانوساختار کنوکارپوس یک جاذب کارا و مؤثر برای حذف یون کادمیم از محلول‌های آبی است. حداکثر راندمان جذب برای فلز کادمیم در pH برابر ۶ حاصل شد. سرعت جذب یون کادمیم در طول زمان اولیه جذب (۱۰ دقیقه) بسیار سریع بوده و حداکثر راندمان جذب برای فلز مورد نظر در زمان ۳۰ دقیقه به دست آمد. جرم بهینه جاذب برای فلز کادمیم ۰/۵ گرم حاصل شد و با افزایش جرم جاذب راندمان جذب کادمیم افزایش یافت. نتایج برازش مدل‌های ایزوترم و سینتیک جذب نشان داد که به ترتیب دو مدل لانگمیر و هوو به‌خاطر داشتن R^2 بالاتر و RMSE کمتر نسبت به سایر مدل‌ها از برازش بهتر و شرح بهتری از داده‌های جذب برخوردار بود. نتایج بررسی واکنش واجذب یون کادمیم نشان داد که نانوذرات کنوکارپوس با داشتن بازدهی واجذب حدود ۷۵ درصدی، قابلیت بازیافت و استفاده مجدد را داشته و طی پنج چرخه دچار کاهش بازدهی واجذب نمی‌شود. همچنین این جاذب در بررسی صورت گرفته برای حذف فلزات سنگین از فاضلاب صنعتی دارای بازدهی جذب مناسبی است.

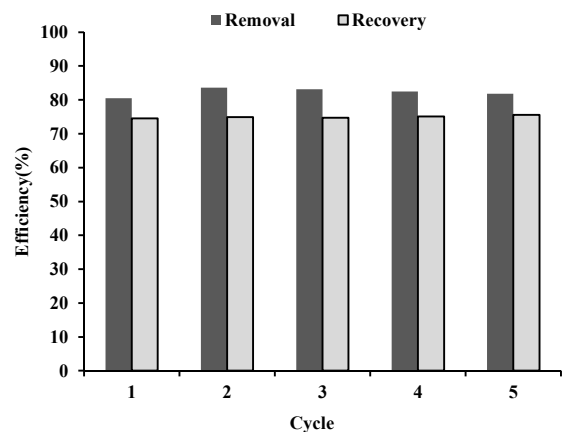


Fig. 8. Results of cadmium recovery by conocarpus adsorbent

شکل ۸- نتایج بازیابی یون کادمیم توسط جاذب کنوکارپوس

۳-۶- حذف فلزات سنگین از پساب صنعتی توسط جاذب کنوکارپوس

پس از اتمام آزمایش‌های جذب، جاذب کنوکارپوس در شرایط بهینه جذب (pH برابر ۶، زمان تماس ۳۰ دقیقه، جرم جاذب ۰/۵ گرم) و با توجه به غلظت یون‌های موجود در فاضلاب صنعتی کارخانجات مختلف، برای بررسی اثر یون‌های رقابتی بر حذف کادمیم به کار گرفته شد و غلظت هر یک از یون‌ها قبل و بعد از جذب اندازه‌گیری شد. جدول ۴ تغییرات بازدهی جذب یون‌های مختلف توسط جاذب کنوکارپوس را نشان می‌دهد.

جدول ۴- بازدهی حذف یون‌های کادمیم، مس، آهن، روی و منگنز توسط جاذب کنوکارپوس در فاضلاب صنعتی خام

Table 4. Removal efficiency of cadmium, copper, iron, zinc and manganese by conocarpus adsorbent in industrial raw sewage

Ion	Initial concentration (mg/L)	Secondary concentration (mg/L)	Removal efficiency (%)
Cadmium	0.029	0.005	82.76
Copper	0.018	0.003	83.33
Iron	2.306	0.001	99.96
Zinc	1.411	0.1464	89.62
Manganese	0.011	0.01	9.09



References

- Alidoust, D., Kawahigashi, M., Yoshizawa, S., Sumida, H. & Watanabe, M., 2015, "Mechanism of cadmium biosorption from aqueous solutions using calcined oyster shells", *Journal of Environmental Management*, 150. 103-110.
- Barka, N., Qourzal, S., Assabbane, A., Nounah, A. & Yhya, A. I., 2008, "Adsorption of disperse blue SBL dye by synthesized poorly crystalline hydroxyapatite", *Journal of Environmental Sciences*, 20(10), 1268-1272.
- Bayramoğlu, G. & Arica, M. Y., 2007, "Kinetics of mercury ions removal from synthetic aqueous solutions using by novel magnetic p (GMA-MMA-EGDMA) beads", *Journal of Hazardous Materials*, 144(1), 449-457.
- Cheng, Q., Huang, Q., Khan, S., Liu, Y., Liao, Z., Li, G., et al., 2016, "Adsorption of Cd by peanut husks and peanut husk biochar from aqueous solutions", *Journal of Ecological Engineering*, 87, 240-245.
- Divband, L., 2010, "The use of nanotechnology to reduce the water salts", MSc Thesis, Shahid Chamran University of Ahvaz, Iran. (In Persian)
- Ezzeddine, Z., Batonneau-Gener, I., Pouilloux, Y., Hamad, H., Saad, Z. & Kazpard, V., 2015, "Divalent heavy metals adsorption onto different types of EDTA-modified mesoporous materials: Effectiveness and complexation rate", *Journal of Microporous and Mesoporous Materials*, 212, 125-136.
- Farasati, M., Haghighi, S. & Boroun, S., 2016, "Cd removal from aqueous solution using agricultural wastes", *Journal of Desalination and Water Treatment*, 57(24), 11162-11172.
- Freundlich, H. M. F., 1906, "Over the adsorption in solution", *Phys. Chem.*, 57(385471), 1100-1107.
- Guler, U. A. & Sarioglu, M., 2013, "Single and binary biosorption of Cu (II), Ni (II) and methylene blue by raw and pretreated *Spirogyra sp.* Equilibrium and kinetic modeling", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(3), 369-377.
- Hegazi, H. A., 2013, "Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents", *Journal of HBRC*, 9(3), 276-282.
- Ho, Y. S., McKay, G., Wase, D. A. J. & Forster, C. F., 2000, "Study of the sorption of divalent metal ions on to peat", *Journal of Adsorption Science & Technology*, 18(7), 639-650.
- Iqbal, M. & Bhatti, I. A., 2014, "Re-utilization option of industrial wastewater treated by advanced oxidation process", *Journal of Pakistan Journal of Agriculture Sciences*, 51(4), 1141-1147.
- Kyzas, G. Z. & Kostoglou, M., 2014, "Green adsorbents for wastewaters: A critical review", *Journal of Materials*, 7(1), 333-364.
- Lagergren, S., 1898, "About the theory of so-called adsorption of soluble substances", *Journal of Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1-39. (In German)
- Langmuir, I., 1918, "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum", *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361-1403.
- Machida, M., Fotoohi, B., Amamo, Y. & Mercier, L., 2012, "Cadmium (II) and lead (II) adsorption onto heteroatom functional mesoporous silica and activated carbon", *Journal of Applied Surface Science*, 258(19), 7389-7394.



- Malekian, R., Abedi-Koupai, J., Eslamian, S. S., Mousavi, S. F., Abbaspour, K. C. & Afyuni, M., 2011, "Ion-exchange process for ammonium removal and release using natural Iranian zeolite", *Journal of Applied Clay Science*, 51(3), 323-329.
- Mohammadi, P., 2014, "An overview of the standards and experience of using wastewater for irrigation", *Iranian National Committee on Irrigation and Drainage*, Tehran, Iran, 20-21. (In Persian).
- Nowack, B., 2008, "Pollution prevention and treatment using nanotechnology", *Journal of Nanotechnology*, 2, 1-15.
- Shaheen, S. M., Eissa, F. I., Ghanem, K. M., El-Din, H. M. G. & Anany, F. S. A., 2015, "Metal ion removal from wastewaters by sorption on activated carbon, cement kiln dust, and sawdust", *Journal of Water Environment Research*, 87(6), 506-515.
- Sheeba Thavamani, S. & Rajkumar, R., 2013, "Removal of Cr (VI), Cu (II), Pb (II) and Ni (II) from aqueous solutions by adsorption on alumina", *Research Journal of Chemical Sciences*, 3(8), 44-48.
- Singha, A. S. & Guleria, A., 2015, "Utility of chemically modified agricultural waste okra biomass for removal of toxic heavy metal ions from aqueous solution", *Journal of Engineering in Agriculture, Environment and Food*, 8(1), 52-60.
- Smolyakov, B. S., Sagidullin, A. K., Bychkov, A. L., Lomovsky, I. O. & Lomovsky, O. I., 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.
- Temkin, M. J. & Pyzhev, V., 1940, "Recent modifications to Langmuir isotherms", *Journal of Acta Physiochin*, 12, 217-222.
- U.S. Environmental Protection Agency Office, 2007, *Pollution prevention through nano technology*, USEPA.
- Unuabonah, E. I., Adebawale, K. O., Olu-Owolabi, B. I., Yang, L. Z., & Kong, L., 2008, "Adsorption of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solutions onto sodium tetraborate-modified Kaolinite clay: Equilibrium and thermodynamic studies", *Journal of Hydrometallurgy*, 93(1), 1-9.
- WHO., 1989, *Health guidelines for the use of wastewater in agriculture*, Technical Report No. 778. WHO, Geneva 74 P.
- Wu, P., Li, C., Chen, J., Zheng, C. & Hou, X., 2012, "Determination of cadmium in biological samples: An update from 2006 to 2011", *Journal of Applied Spectroscopy Reviews*, 47(5), 327-370.
- Yang, G., Tang, L., Lei, X., Zeng, G., Cai, Y., Wei, X. et al., 2014, "Cd (II) removal from aqueous solution by adsorption on α -ketoglutaric acid-modified magnetic chitosan", *Journal of Applied Surface Science*, 292, 710-716.
- Zhao, M., Zhang, C., Zeng, G., Cheng, M. & Liu, Y., 2016, "A combined biological removal of Cd²⁺ from aqueous solutions using *Phanerochaete chrysosporium* and rice straw", *Journal of Ecotoxicology and Environmental Safety*, 130, 87-92.

