

## امکان کاربرد برگ سدر و خاکستر آن برای جداسازی کادمیم از آب به وسیله فرآیند جذب سطحی ناپیوسته

لاله دیوبند<sup>۱</sup>، سعید برومندنسب<sup>۱</sup>، مجید بهزاد<sup>۱</sup> و جهانگیر عابدی کوپایی<sup>۲\*</sup>

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۹/۸؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۵/۲۵)

### چکیده

وجود فلزات سنگین در منابع آب از مشکلات زیست محیطی بسیاری از جوامع است. تاکنون روش‌های مختلفی برای حذف این فلزات مورد توجه قرار گرفته است که استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت از جمله این روش‌ها به‌شمار می‌رود. در این تحقیق، مقایسه‌ای بین دو جاذب جدید برگ سدر و خاکستر آن برای جذب فلز کادمیم از محیط آبی صورت گرفت و برای تعیین فاکتورهای مؤثر در جذب از سیستم ناپیوسته استفاده شد. سپس تأثیر پارامترهای pH، زمان تماس و مقدار جاذب بر راندمان جذب تعیین و بهترین مدل سینتیک و ایزوترم جذب مشخص گردید. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که pH بهینه جذب برای جاذب برگ سدر و خاکستر برگ سدر به ترتیب ۵ و ۶ می‌باشد. زمان تعادل جذب برای برگ سدر ۴۵ دقیقه و برای خاکستر برگ سدر ۳۰ دقیقه به‌دست آمد و راندمان جذب با افزایش مقدار جاذب افزایش یافت. مقایسه پارامترهای مدل‌های ایزوترم جذب نشان داد که ظرفیت جاذب خاکستر برگ سدر در جذب کادمیم (۴/۲۷ میلی‌گرم بر گرم) بیشتر از ظرفیت جاذب برگ سدر (۳/۹۱ میلی‌گرم بر گرم) می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: کادمیم، برگ سدر، خاکستر، راندمان جذب

۱. گروه آبیاری و زه‌کشی، دانشکده علوم آب، دانشگاه شهید چمران اهواز، خوزستان

۲. گروه آبیاری و زه‌کشی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان

\*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: [koupai@cc.iut.ac.ir](mailto:koupai@cc.iut.ac.ir)

## مقدمه

فلزات سنگین در بیشتر نقاط دنیا در غلظت‌های متفاوت به‌عنوان آلوده‌کننده محیط زیست مطرح بوده و از طریق تخلیه پساب‌های صنعتی، مصرف سوخت، تخلیه فاضلاب‌های شهری و مصرف لجن حاصل از تصفیه فاضلاب به محیط وارد می‌شوند (۴). این فلزات آثار خطرناکی بر سلامتی انسان دارند. از جمله کاهش رشد، سرطان، آسیب به سیستم عصبی، سیستم قلبی و در برخی موارد شدید باعث مرگ هم می‌شوند (۱۱). از جمله این فلزات سنگین، کادمیم است. حلالیت این فلز و ترکیباتش در مقایسه با دیگر فلزات بیشتر می‌باشد و تمایل به تجمع یافتن در بافت‌های زنده را دارد. مصرف این ماده توسط انسان موجب صدمه زدن به کلیه‌ها، بیماری‌های قلبی، عروقی، خونی و پوکی استخوان‌ها می‌شود. علاوه بر این، کادمیم از جمله فلزاتی است که از طریق آبیاری جذب گیاه شده، به آسانی به اندام‌های هوایی می‌رسد و از این طریق احتمال مصرف مستقیم آن توسط انسان افزایش می‌یابد (۱۷).

روش‌های مختلفی برای تصفیه آب و فاضلاب وجود دارد که اکسایش، کاهش، ترسیب، فیلتراسیون غشایی، تبادل یونی و جذب سطحی از جمله این روش‌ها می‌باشند (۱۰ و ۲۰). روش جذب سطحی با توجه به کارایی و کاربرد آسان یکی از پرکاربردترین روش‌ها معرفی شده است. به دلیل هزینه بالای مراحل فعال‌سازی کربن فعال، در سال‌های اخیر، استفاده از جذب‌های ارزان قیمت مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است. جذب‌های ارزان قیمت عمدتاً از مواد زائد حاصل از فعالیت‌های صنعتی و به‌خصوص کشاورزی تهیه می‌شوند. این جذب‌ها به فراوانی یافت شده، هزینه آماده‌سازی آنها کم است و بیشتر پایه سلولزی دارند (۸). سطح سلولزی وقتی در آب فرو می‌رود به‌طور جزئی دارای بار منفی می‌شود و از طریق فعل و انفعالات کولومبیک با انواع کاتیون‌های موجود در آب باعث جذب آنها می‌شود (۲۴). از طرفی، مطالعات نشان می‌دهد که جذب خاکستر به دلیل ارزان بودن نسبت به کربن فعال، عدم نیاز به مرحله فعال‌سازی، دسترسی آسان و توانایی

حذف آلاینده‌های مختلف کاربرد زیادی دارد (۷). عابدی و موسوی در سال ۱۳۸۲، جذب سرب را از پساب صنعتی توسط خاکستر پوسته شلتوک مورد بررسی قرار دادند. نتایج این تحقیق نشان داد جذب سرب از پساب صنعتی با افزایش میزان خاکستر (جاذب) و زمان تماس افزایش می‌یابد و از لحاظ آماری معنی‌دار است (۵). گوپتا و همکاران، راندمان حذف کادمیم توسط خاکستر باگاس را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که pH بهینه برای رسیدن به ماکزیمم جذب برابر با ۵ بود و جاذب پس تماس ۶۰ تا ۸۰ دقیقه با محلول حدود ۹۰ درصد از یون‌های فلزی را حذف کرد (۱۴). مونتانه‌ر و همکاران در سال ۲۰۰۵، از سبوس برنج برای حذف کادمیم استفاده کردند. آزمایش‌های جذب سینتیک نشان داد که ماکزیمم درصد جذب برای تمام یون‌های فلزی در pH= ۵-۶ به دست آمد. زمان تعادل جذب در این تحقیق بسیار سریع بود و فرآیند پس از ۱۰ دقیقه به تعادل رسید. نتایج نشان داد که با افزایش مقدار جاذب از ۱ تا ۲۰ گرم بر لیتر، حذف یون‌های فلزی در واحد وزن جاذب کاهش و راندمان جذب افزایش می‌یابد (۲۳). محمد و همکاران، حذف کادمیم را توسط پوست و دانه میوه مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد ماکزیمم جذب در pH، برابر با ۶ رخ داد و با افزایش pH، زمان تماس، مقدار جاذب و کاهش اندازه ذرات راندمان جذب کادمیم از محیط‌های آبی افزایش یافت (۲۲).

کنار یا سدر با نام علمی *Zizyphus Spinachristi* گیاهی از خانواده عناب است که در عربستان، شمال آفریقا و در ایران در استان‌های خوزستان، فارس و هرمزگان به‌صورت خودرو رشد می‌کند. پودر برگ این گیاه برای شستشو و تقویت موی سر مصرف می‌شود و عصاره برگ آن ضد قارچ و ضد درد می‌باشد (۶). با توجه به خودرو و ارزان بودن گیاه سدر و این‌که کاربرد هر جاذب جدید باید با مطالعات مختلف امکان‌سنجی شود، در این تحقیق مقایسه‌ای بین کارایی جذب کادمیم توسط دو جاذب برگ سدر و خاکستر برگ سدر صورت گرفت. سپس اثر پارامترهای pH، زمان تماس و مقدار جاذب بر راندمان جذب

توسط آسیاب خرد شده و سپس از الک‌های شماره ۱۸ و ۲۰ عبور داده شدند. مواد باقی‌مانده در حد فاصل دو الک به‌عنوان جاذب با قطر ۱-۰/۸۵ میلی‌متر (متوسط قطر ذرات ۰/۹۲۵ میلی‌متر) استفاده گردید.

### ۳. آزمون (SEM) Scanning Electron Microscopy

برای بررسی مورفولوژی سطح جاذب‌ها از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل ۱۴۵۵ ساخت کشور آلمان استفاده شد. در میکروسکوپ الکترونی روبشی، هرگاه الکترونی با انرژی زیاد به یک نمونه جامد برخورد کند موجب تولید اشعه ایکس از نمونه می‌شود. اصولاً تحلیل کیفی و کمی را می‌توان از طیف پرتو ایکس منتشر شده توسط هر نمونه تعیین نمود.

### ۴. اندازه‌گیری سطح ویژه جاذب‌ها

برای اندازه‌گیری سطح ویژه جاذب‌ها از روش جذب متیلن بلو (Methylene Blue) استفاده گردید. در این روش، ابتدا غلظت‌های ۱، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم در لیتر از متیلن بلو به منظور رسم نمودار واسنجی تهیه شد و غلظت آنها توسط دستگاه اسپکتروفتومتر با طول موج ۶۰۰ نانومتر اندازه‌گیری و ثبت گردید. سپس ۱ گرم از جاذب در محلول ۱۷/۴۶ میلی‌گرم در لیتر متیلن بلو ریخته شد و روی شیکر با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه و به مدت یک ساعت قرار گرفت. بعد از جدا کردن جاذب از محلول، غلظت نهایی آن اندازه‌گیری شد. سپس سطح ویژه جاذب توسط رابطه ۳ محاسبه گردید (۱۲ و ۱۵):

$$S_{MB} = \frac{C_{opt} \times A_{MB} \times A_v}{MV_{MB}} \quad [3]$$

که در آن  $S_{MB}$  سطح ویژه جاذب برحسب مترمربع بر گرم،  $C_{opt}$  تعداد مولکول‌های جذب شده متیلن بلو به جاذب برحسب میلی‌گرم بر میلی‌گرم،  $A_{MB}$  سطح اشغال شده توسط یک مولکول متیلن بلو برابر با ۱/۰۸ نانومتر مربع،  $A_v$  عدد آووگادرو برابر با  $6.02 \times 10^{23}$  مولکول بر مول و  $MV_{MB}$  وزن

کادمیم بررسی شد. در نهایت فرآیند جذب با مدل‌های سینتیک و ایزوترم مورد ارزیابی قرار گرفت و بهترین مدل معرفی گردید.

## مواد و روش‌ها

### ۱. تهیه محلول‌های جذب

جهت تهیه محلول‌های حاوی یون کادمیم از نمک کلراید کادمیم و آب دیونیزه استفاده شده است. از HCl و NaOH رقیق جهت تنظیم pH استفاده شده است. تمام آزمایش‌ها در دمای ثابت و در محدوده  $20 \pm 2$  درجه سانتی‌گراد انجام شد. جرم نمک لازم برای تهیه محلول استوک با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر از رابطه ۱ به‌دست آمد:

$$X = \frac{M}{m \times n} \quad [1]$$

که در آن X جرم نمک لازم برای تهیه محلول استوک، M جرم مولی نمک حاوی یون فلزی، m جرم مولی یون فلزی کادمیم و n تعداد یون فلزی کادمیم در نمک می‌باشند. هم‌چنین به منظور تهیه محلول جذب با غلظت‌های مختلف از رابطه ۲ استفاده شد:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2 \quad [2]$$

که در آن  $N_1$  و  $N_2$  به ترتیب غلظت اولیه و ثانویه محلول برحسب میلی‌گرم در لیتر و  $V_1$  و  $V_2$  به ترتیب حجم اولیه و ثانویه محلول برحسب میلی‌لیتر می‌باشند.

### ۲. آماده‌سازی و تعیین مشخصات ساختاری جاذب‌ها

ابتدا برگ‌های سدر از باغ‌های شهرستان شوشتر واقع در استان خوزستان تهیه گردید. برگ‌ها توسط آب فراوان و با مواد پاک‌کننده چربی (مایع ظرفشویی) به خوبی شسته شدند. سپس در گرمکن در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردیدند (۲۱). مقداری از برگ‌ها به منظور تهیه جاذب خاکستر در کوره‌ای با دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت زمان سوختن ۴۰ دقیقه به خاکستر تبدیل شدند (۵). برگ و خاکستر سدر

جدول ۱. مدل‌های آزمایش‌های سینتیک و ایزوترم جذب مورد استفاده

مدل	نام مدل	معادله غیرخطی	مرجع
سینتیک جذب	لاگرگن	$q_e = q_e [1 - \exp(-K_f t)]$	[۱۹]
سینتیک جذب	هو و همکاران	$q_e = \frac{K_s q_e^2 t}{1 + q_e K_s t}$	[۱۹]
ایزوترم جذب	فروندلیچ	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	[۲۳]
ایزوترم جذب	لانگمویر	$q_e = q_{\max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	[۲۳]

مولکولی متیلن بلو که برابر با ۳۷۳/۹ گرم بر مول می‌باشد.

### بررسی تأثیر pH بر فرآیند جذب

تنظیم pH محیط‌های آلوده به کاتیون‌های فلزی از اهمیت بسیاری برخوردار است. بنابراین لازم است که آزمایش‌های مربوط به تأثیر این پارامتر بر میزان جذب، قبل از هر آزمایش دیگری مورد بررسی قرار گیرند (۱۸). به منظور تعیین pH بهینه جذب، مقدار ۱ گرم از جاذب را درون ۶ ارلن ریخته و ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول فلزی کادمیم با غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر اضافه گردید. pH محلول‌ها بین ۳ تا ۸ تنظیم گردید و سپس در دمای کنترل شده به مدت ۱۲ ساعت و با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه روی شیکر گذاشته شدند (۳). سپس توسط دستگاه سانتریفیوژ با سرعت ۱۲۰۰۰ دور در دقیقه و مدت ۲۰ دقیقه، جاذب از محلول جدا شد (۹). در نهایت غلظت کادمیم توسط دستگاه جذب اتمی قرائت گردید (۳). این آزمایش برای هر دو جاذب مورد مطالعه انجام شد.

### آزمایش‌های سینتیک و ایزوترم جذب

برای آزمایش‌های سینتیک جذب، مقدار ۱ گرم جاذب را در ارلن‌های حاوی ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول کادمیم با غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر ریخته و روی شیکر با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه برای مدت زمان ۵ تا ۱۲۰ دقیقه گذاشته شد (۱۰). پس از اتمام همزنی و جدا کردن فاز جامد از مایع، غلظت کادمیم

توسط دستگاه جذب اتمی مدل AA220 ساخت شرکت Varian کشور استرالیا اندازه‌گیری شد و مدل‌های سینتیک جذب هو و همکاران و لاگرگن برای توصیف داده‌ها استفاده شد (جدول ۱). برای انجام آزمایش‌های جذب ایزوترم، مقدار ۱ تا ۵۰ گرم در لیتر جاذب‌ها انتخاب و در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول با غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر ریخته شد و پس از اتمام همزنی و جدا کردن فاز جامد از مایع، غلظت کادمیم توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد (۲). برای توصیف داده‌های ایزوترم جذب از مدل‌های فروندلیچ و لانگمویر استفاده گردید (جدول ۱). برای برازش مدل‌ها از نرم‌افزارهای Excel و Matlab استفاده گردید.

پارامترهای مدل‌های جذب برازش داده شده بر داده‌های آزمایشگاهی در این تحقیق در جدول ۲ تعریف شده است.

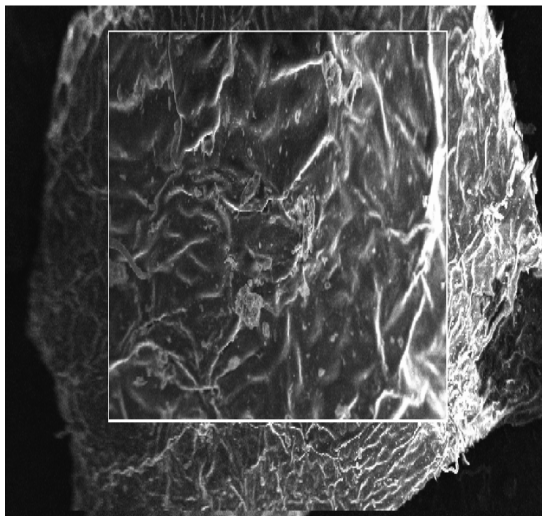
برای ارزیابی مدل‌ها از معیار آماری ضریب تبیین ( $R^2$ ) و جذر میانگین مربعات خطا (RMSE) استفاده شد. هرچه  $R^2$  بزرگ‌تر و RMSE کوچک‌تر باشد برازش صورت گرفته توسط مدل با دقت بهتری انجام شده است. رابطه ۴ بیانگر مقدار RMSE می‌باشد:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{p-2} \sum_{i=1}^p (q_e - q_c)^2} \quad [4]$$

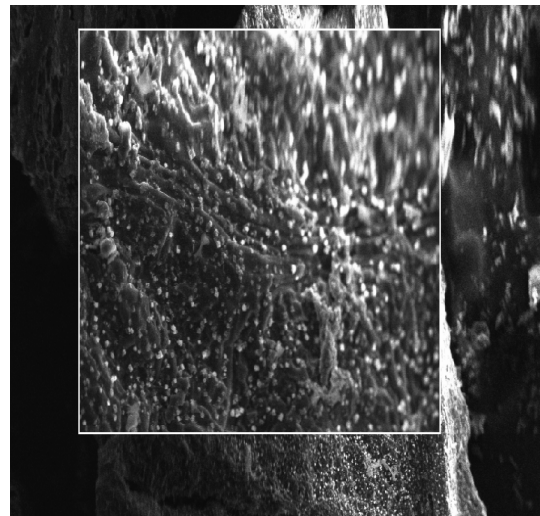
در رابطه ۴،  $q_c$  مقدار به‌دست آمده از برازش مدل،  $q_e$  مقدار به‌دست آمده از آزمایش و  $p$  تعداد آزمایش‌ها می‌باشد.

جدول ۲. پارامترهای مدل‌های جذب مورد استفاده

ضرایب	تعریف	ضرایب	تعریف
$q_e$	میزان جذب عنصر در زمان تعادل (mg/L)	n	قدرت جذب ماده جذب شونده (مطلوبیت جذب) مدل فروندلیچ
$q_{max}$	حداکثر جذب عنصر (mg/L)	$K_S$	ثابت سرعت جذب در مدل هو و همکاران (mg/L)
$K_F$	ضریب ظرفیت جذب عناصر مدل فروندلیچ	$K_f$	ثابت سرعت جذب در مدل لاگرگرن ( $h^{-1}$ )
$K_L$	ثابت تعادل جذب مدل لانگمویر	$C_e$	غلظت یون جذب شده در زمان تعادل (mg/g)



شکل ۲. تصویر SEM جاذب برگ سدر (بزرگنمایی ۴۰۰)



شکل ۱. تصویر SEM جاذب خاکستر برگ سدر (بزرگنمایی ۴۰۰)

و سطح ویژه جاذب خاکستر برگ سدر ۲۰/۳۸ مترمربع در گرم به دست آمد.

### نتایج تأثیر pH بر فرآیند جذب

pH مهم‌ترین پارامتری است که تأثیر زیادی روی میزان جذب دارد. بخشی از این تأثیر مربوط به یون‌های هیدروژن بوده که به عنوان رقیب در جذب سطحی کاتیون‌های فلزی ظاهر می‌شوند (۳). تغییرات راندمان جذب با تغییرات pH برای جاذب‌های برگ درخت سدر و خاکستر آن در شکل ۳ نشان داده شده است.

بررسی شکل ۳ نشان می‌دهد که برای جاذب برگ درخت سدر، حداکثر راندمان جذب (۷۱٪) در pH=۵ و برای جاذب

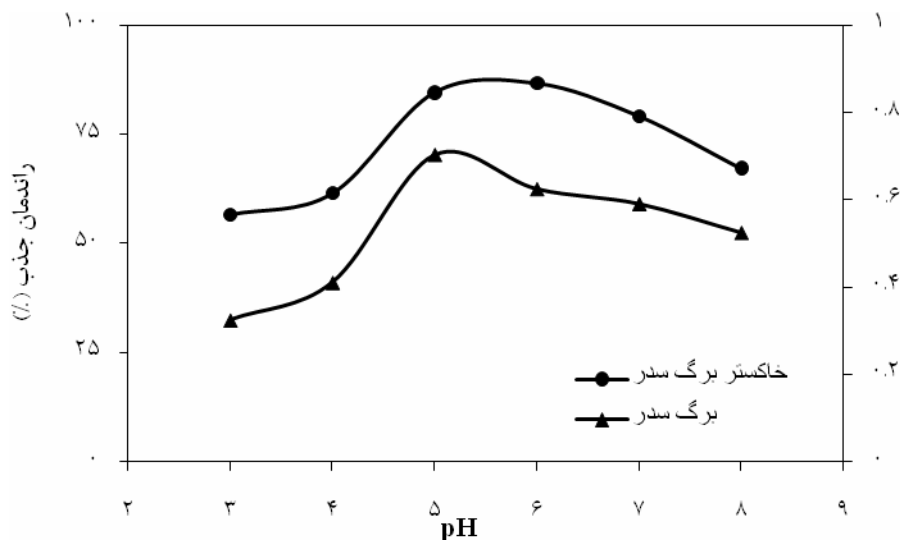
### نتایج و بحث

#### ۱. نتایج آزمون SEM

شکل‌های ۱ و ۲، تصویر جاذب‌های مورد استفاده در این تحقیق را که توسط دستگاه SEM گرفته شده نشان می‌دهند. مقایسه شکل‌های ۱ و ۲ نشان می‌دهند که جاذب خاکستر برگ سدر نسبت به برگ سدر، دارای خلل و فرج بزرگ‌تر و بیشتری بوده و شبیه یک اسفنج بوده که این خاصیت یکی از عواملی است که باعث افزایش راندمان جذب کادمیم توسط این جاذب می‌گردد.

#### نتایج اندازه‌گیری سطح ویژه

در این روش، سطح ویژه جاذب برگ سدر ۸/۹ مترمربع در گرم



شکل ۳. تغییرات راندمان جذب کادمیم با pH برای جاذب‌های مورد مطالعه

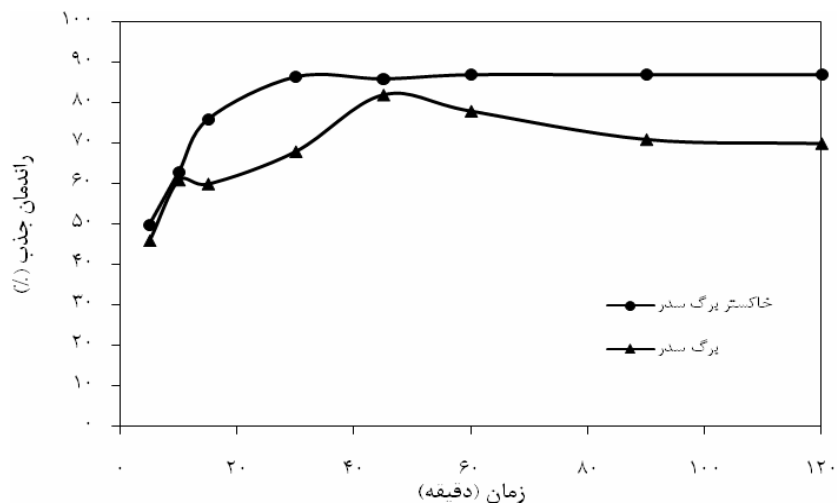
### نتایج زمان تماس بر فرآیند جذب

یکی از مطالعات مهم در فرآیند جذب، بررسی تأثیر زمان تماس با مقدار جذب می‌باشد که به مطالعات سینتیک معروف است. شکل ۴ تغییرات راندمان جذب کادمیم را نسبت به زمان برای جاذب خاکستر برگ سدر در pH بهینه ۶ و برگ سدر در pH بهینه ۵ در غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر نشان می‌دهد. با افزایش زمان تماس و افزایش فرصت و شانس برخورد یون‌های فلزی با جاذب، جذب افزایش می‌یابد (۲).

با توجه به شکل ۴ برای جاذب برگ سدر، با افزایش زمان تماس درصد جذب یون‌های فلزی بیشتر شده و در زمان تماس ۴۵ دقیقه بیشترین راندمان جذب یون کادمیم (۸۲٪) به وجود می‌آید. با افزایش زمان تماس بیشتر از ۴۵ دقیقه، میزان جذب کاهش می‌یابد و این به دلیل عملیات واجذب یون‌های فلزی است. به طوری که در زمان تماس حدود ۹۰-۸۰ دقیقه راندمان جذب و واجذب کادمیم برابر ۷۱٪ شده و به حالت تعادل می‌رسند و قرار دادن جذب شونده (یون‌های فلزی) در تماس با جاذب پس از زمان تعادل، تأثیر چندانی بر مقدار جذب نخواهد داشت.

در مورد جاذب خاکستر برگ سدر، حدود ۵۰٪ مقدار جذب در ۵ دقیقه ابتدایی آزمایش رخ می‌دهد و پس از ۳۰

خاکستر آن حداکثر راندمان جذب (۸۷٪) در pH = ۶ اتفاق افتاده است. نتایج تحقیق گوپتا و همکاران نشان داد که pH بهینه برای رسیدن به حداکثر جذب کادمیم توسط خاکستر باگاس برابر با ۵ می‌باشد (۱۴). شامحمدی حیدری نیز در تحقیق خود به این نتیجه رسید که pH بهینه جذب کادمیم توسط پوسته شلتوک برابر ۵ می‌باشد (۳). در تحقیق مونتانه‌ر و همکاران حداکثر جذب کادمیم توسط سیوس برنج در ۵-۶ pH به دست آمد (۲۳). با توجه به نتایج به دست آمده از آزمایش‌ها، برای هر دو جاذب، ملاحظه می‌گردد که با افزایش pH، میزان جذب کادمیم به علت افزایش غلظت آنیون‌های هیدروکسید کاهش می‌یابد. وجود یون‌های OH<sup>-</sup> در محیط سبب ایجاد رسوب هیدروکسید کادمیم می‌گردد. در pH پایین هم یون‌های H<sup>+</sup> با یون‌های فلزی برای جذب در جایگاه‌های جذب رقابت می‌نمایند و با اشغال سایت‌های جاذب باعث کمتر شدن ظرفیت جاذب در جذب فلز می‌شوند (۸). بیشتر بودن راندمان جذب کادمیم توسط خاکستر برگ سدر در pH بهینه، ناشی از سطح ویژه بزرگ‌تر جاذب خاکستر و متفاوت بودن نوع و مقدار گروه‌های عاملی موجود در ساختمان دو جاذب می‌باشد. اسدی در تحقیق خود تفاوت کارایی جاذب‌ها در جذب آلاینده‌ای مشخص را ناشی از عوامل ذکر شده بیان کرد (۱).



شکل ۴. تغییرات راندمان جذب کادمیم با زمان برای جاذب‌های مورد مطالعه در تحقیق حاضر (غلظت محلول فلزی ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، مقدار جاذب ۱۰ گرم در لیتر، pH بهینه)

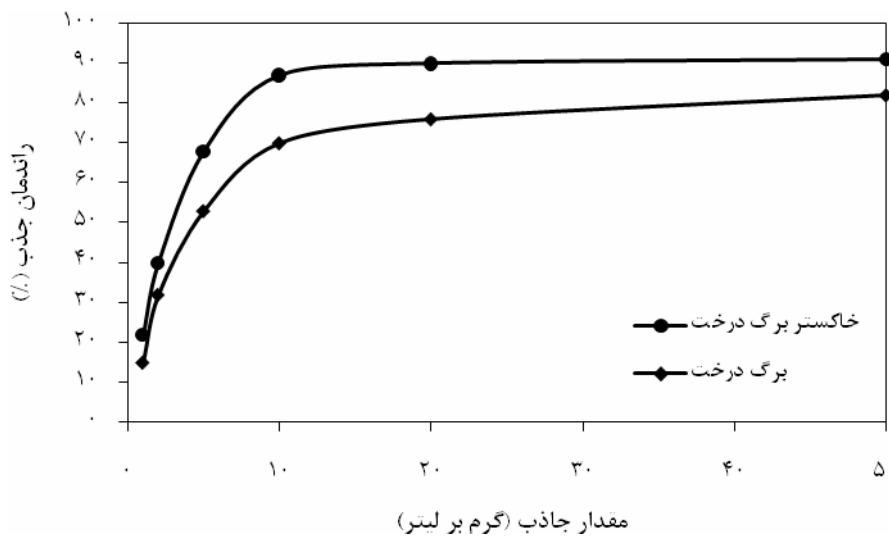
### نتایج آزمایش‌های سینتیک

برازش مدل‌های سینتیک هو و همکاران و لاگرگرن بر داده‌های آزمایشگاهی جذب کادمیم توسط جاذب خاکستر سدر و برگ سدر به ترتیب در شکل‌های ۶ و ۷ و پارامترهای این مدل‌ها در جدول ۳ نشان داده شده است. مقایسه بین جاذب‌ها نشان می‌دهد که برای جاذب خاکستر برگ سدر، مدل هو و همکاران با ضریب تبیین بیشتر ( $R^2=0/982$ ) و جذر میانگین مربعات خطای کمتر ( $RMSE=0/043$ ) در مقایسه با مدل لاگرگرن داده‌های آزمایش را بهتر توصیف می‌نماید. محمد و همکاران در جذب کادمیم توسط پوست و دانه میوه به این نتیجه دست یافتند که مدل هو و همکاران نسبت به مدل لاگرگرن برازش بهتری بر داده‌های آزمایشگاهی دارد (۲۲). هم‌چنین برای جاذب برگ سدر، مدل لاگرگرن با ضریب رگرسیون برابر با ۰/۹۶۳ و جذر میانگین مربعات خطا برابر با ۰/۰۵۲، داده‌های سینتیک را بهتر از مدل هو و همکاران توصیف می‌کند. شامحمدی حیدری نیز در جذب کادمیم توسط پوسته شلتوک به این نتیجه دست یافت که مدل لاگرگرن داده‌های سینتیک را بهتر توصیف می‌کند (۳). براساس نتایج این مطالعه و مطالعات مشابه می‌توان چنین نتیجه‌گیری کرد که یک مدل واحد نمی‌توان برای جذب آلاینده‌ها توسط جاذب‌ها ارائه نمود

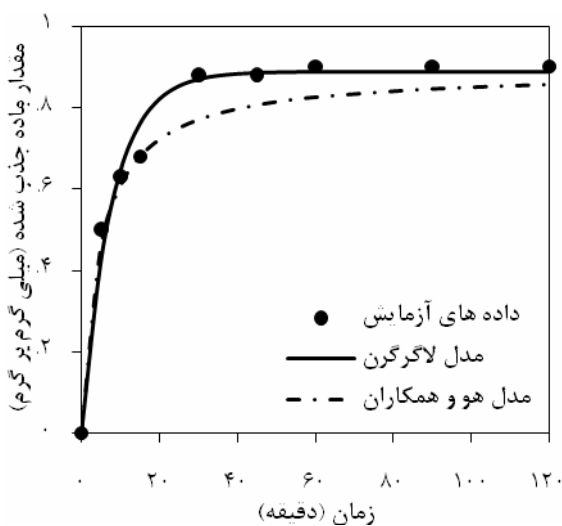
دقیقه تماس جاذب و محلول بیشترین راندمان جذب (۸۷٪) رخ می‌دهد. نتایج این تحقیق با تحقیقات پیشین مطابقت دارد (۳، ۵، ۱۳، ۱۴ و ۲۲).

### نتایج مقدار جاذب بر فرآیند جذب

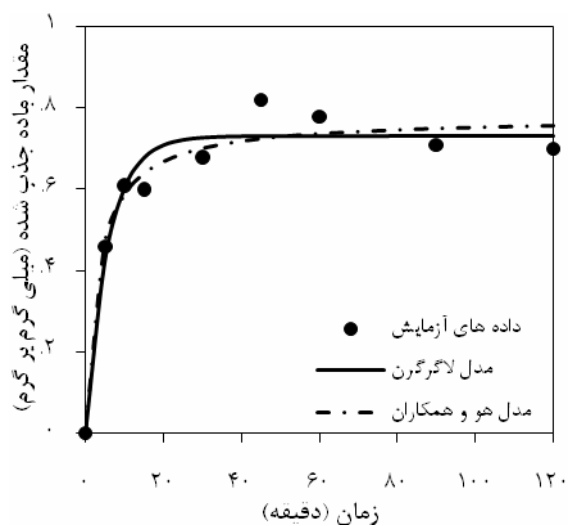
شکل ۵ اثر مقدار جاذب بر راندمان جذب عنصر کادمیم توسط جاذب برگ سدر و خاکستر برگ سدر را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که تغییر در جاذب از ۱ به ۱۰ گرم سبب ایجاد تغییر قابل ملاحظه‌ای در میزان جذب شده است. زیرا با افزایش مقدار جاذب، تعداد جایگاه‌های جذب قابل دسترس افزایش یافته و کارایی جاذب برای جذب یون فلزی افزایش می‌یابد (۹). در حالی که افزایش مقدار جاذب از ۱۰ گرم به ۵۰ گرم، تغییر شدیدی در میزان جذب ایجاد نمی‌کند (شکل ۵). زیرا به نظر می‌رسد برای جذب کاتیون‌های فلزی با غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، مقدار ۱۰ گرم برگ درخت کنار مناسب است. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، در تمامی مقادیر مصرفی، خاکستر برگ سدر راندمان جذب بالاتری نسبت به برگ سدر داشته است و این به دلیل تفاوت گروه‌های عاملی موجود در ساختمان دو جاذب و هم‌چنین تفاوت در سطح ویژه آنها می‌باشد (۱).



شکل ۵. اثر مقدار جاذب‌های برگ سدر و خاکستر برگ سدر بر راندمان جذب کادمیم (غلظت محلول فلزی ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، pH=۵)



شکل ۷. برازش مدل‌های سینتیک بر داده‌های آزمایشگاهی جذب کادمیم توسط جاذب برگ سدر



شکل ۶. برازش مدل‌های سینتیک بر داده‌های آزمایشگاهی جذب کادمیم توسط جاذب خاکستر برگ سدر

#### مطالعات ایزوترم

شکل‌های ۸ و ۹ به ترتیب برازش مدل‌های ایزوترم جذب کادمیم توسط جاذب خاکستر برگ سدر و برگ سدر را نشان می‌دهند.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود همه مدل‌ها در سطح اعتماد ۹۵٪ داده‌ها را به خوبی توصیف می‌کنند. مقایسه بین جاذب‌ها نشان می‌دهد که برای جاذب خاکستر برگ سدر مدل لانگمویر

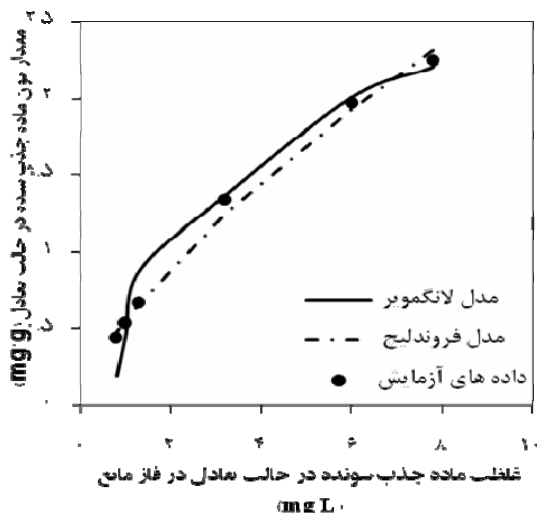
و مدل جذب قابل ارائه تابعی از نوع آلاینده و جاذب مورد استفاده می‌باشد (۷).

ضریب  $K_s$  در مدل هو و همکاران نشان می‌دهد که سرعت جذب کادمیم توسط برگ سدر (۰/۴) بیشتر از خاکستر سدر (۰/۲۴) است و ضریب  $q_e$  مدل لاگرگرن بیانگر جذب کادمیم بیشتر توسط خاکستر برگ سدر (۰/۸۸) نسبت به برگ سدر (۰/۷۳) می‌باشد.

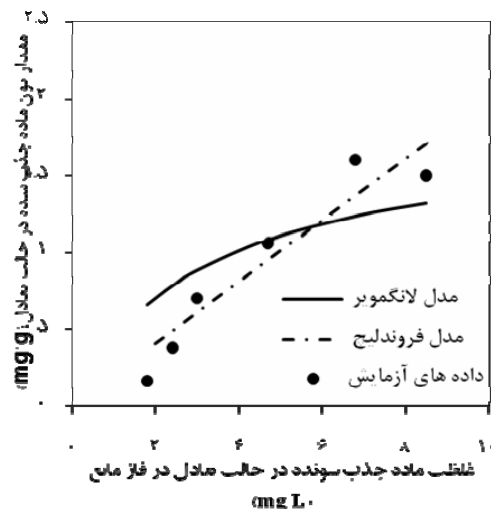


جدول ۳. پارامترهای مدل‌های سینتیک جذب کادمیم توسط برگ و خاکستر برگ سدر

لاگرن				هو و همکاران				نوع جاذب
RMSE	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub>	K <sub>f</sub>	RMSE	R <sup>2</sup>	K <sub>S</sub>	q <sub>e</sub>	
۰/۰۸۳۴	۰/۹۶۴۳	۰/۸۸	۰/۱۲۹	۰/۰۴۳۴۱	۰/۹۸۱۷	۰/۲۴	۰/۸۱	خاکستر برگ سدر
۰/۰۵۱۷	۰/۹۶۲۵	۰/۷۳	۰/۱۷	۰/۰۵۵۵	۰/۹۵۶۵	۰/۴	۰/۷۸	برگ سدر



شکل ۹. برازش مدل‌های ایزوترم بر داده‌های آزمایشگاهی جذب عنصر کادمیم، توسط جاذب برگ سدر



شکل ۸. برازش مدل‌های ایزوترم بر داده‌های آزمایشگاهی جذب عنصر کادمیم، توسط جاذب خاکستر برگ سدر

فروندلیچ نشان‌دهنده شاخص مطلوبیت جذب توسط جاذب است. چنانچه  $n$  دارای مقادیری باشد که در محدوده ۱ تا ۱۰ قرار گیرد، جذب مطلوب شناخته می‌شود (۳ و ۹). این شاخص برای جاذب خاکستر برگ سدر و برگ سدر به ترتیب برابر با ۱/۴۳ و ۱/۰۱۸ به دست آمد که نشان‌دهنده مطلوبیت جذب برای هر دو جاذب می‌باشد. مقایسه پارامتر ظرفیت جذب نشان می‌دهد که ظرفیت جاذب خاکستر (۴/۲۷ میلی‌گرم بر گرم) بیشتر از ظرفیت جاذب برگ سدر (۳/۹۱ میلی‌گرم بر گرم) می‌باشد و این نشان‌دهنده توانایی بالاتر خاکستر برگ سدر در جذب عنصر کادمیم است.

در جدول ۵ مقایسه‌ای بین راندمان جذب کادمیم توسط جاذب‌های مختلف صورت گرفته است.

نسبت به مدل فروندلیچ با ضریب رگرسیون بیشتر (۹۷٪ نسبت به ۹۵٪) و جذر میانگین مربعات خطای کمتر (۱۷٪ نسبت به ۲۶٪) داده‌های ایزوترم جذب را بهتر توصیف می‌کند. بررسی نتایج جذب کادمیم توسط خاکستر باگاس نشان داد که مدل ایزوترم لانگمویر نسبت به مدل فروندلیچ از برازش بهتری برخوردار است (۱۴). برای برگ سدر، مدل فروندلیچ در مقایسه با مدل لانگمویر با ضریب رگرسیون بیشتر (۹۰٪) و جذر میانگین مربعات خطا کمتر (۲۱٪) داده‌های آزمایش را بهتر توصیف می‌نماید. نتایج آزمایش‌های جذب کادمیم توسط سبوس برنج نشان داد که داده‌های آزمایشگاهی از مدل فروندلیچ پیروی می‌کند (۲۳).

نتایج برازش مدل‌های ایزوترم جذب بر داده‌های آزمایشگاهی در جدول ۴ نشان داده شده است.  $n$  در مدل

جدول ۴. پارامترهای مدل‌های سینتیک برای جذب کادمیم توسط برگ و خاکستر برگ سدر

لانگمویر				فروندلیچ				نوع جاذب
RMSE	R <sup>2</sup>	K <sub>L</sub>	q <sub>max</sub>	RMSE	R <sup>2</sup>	n	K <sub>F</sub>	
۰/۱۷	۰/۹۷	۰/۱۴	۴/۲۷	۰/۲۶	۰/۹۵	۱/۴۳	۰/۵۵	خاکستر برگ سدر
۰/۴۲	۰/۷۸	۰/۰۱۶	۳/۹۱	۰/۲۱	۰/۹۰	۱/۰۱۸	۰/۲۰۸	برگ سدر

جدول ۵. مقایسه بین راندمان جذب عنصر کادمیم توسط جاذب‌هایی با اندازه ذرات و سطح ویژه مختلف

مرجع	راندمان جذب	سطح ویژه	اندازه ذرات	جاذب
[۱۴]	۸۵	۴۵۰(m <sup>2</sup> /gr)		خاکستر باگاس
[۲۳]	۹۰	۴۶(m <sup>2</sup> /gr)	۱۵۰-۴۲۵ μm	سبوس برنج
[۱۶]	۵۰/۹	۹۴۱(m <sup>2</sup> /gr)	-	کربن فعال پوست گردو
[۱۶]	۵۲/۷	۶۳۵(m <sup>2</sup> /gr)	-	کربن فعال پوست پسته
[۱۶]	۹۰/۵	۷۸۶(m <sup>2</sup> /gr)	-	کربن فعال پوست فندق
[۱۶]	۸۰/۱	۱۲۰۸(m <sup>2</sup> /gr)	-	کربن فعال پوست بادام
[۹]	۷۸	۴۲/۶۲(m <sup>2</sup> /gr)	۵۳ nm	نانوآلومینا اصلاح شده
[۲۲]	۶۶/۷	-	۱۵۰ μm	پوست و دانه میوه
[۲۲]	۶۰	-	۳۰۰ μm	پوست و دانه میوه
[۲۲]	۵۶	-	۶۰۰ μm	پوست و دانه میوه
[۲۲]	۳۷/۳	-	۱/۱۸ mm	پوست و دانه میوه
[تحقیق حاضر]	۸۷	۲۰/۳۸(m <sup>2</sup> /gr)	۱-۸۵ mm	خاکستر برگ سدر
[تحقیق حاضر]	۸۲	۸/۹(m <sup>2</sup> /gr)	۱-۸۵ mm	برگ سدر

## نتیجه گیری

سدر ۴۵ دقیقه و برای خاکستر برگ سدر ۳۰ دقیقه بود. در شرایط بهینه و زمان تعادل، راندمان جذب کادمیم توسط برگ سدر ۷۱٪ و خاکستر برگ سدر ۸۷٪ به دست آمد. نتایج هم‌چنین نشان داد که برای جاذب برگ سدر، مدل لاگرگرن و برای جاذب خاکستر برگ سدر، مدل هو و همکاران داده‌های سینتیک جذب را بهتر توصیف کردند. با افزایش مقدار جاذب، جذب کادمیم افزایش یافت. نتایج آزمایش‌های ایزوترم نشان داد

آزمایش جذب متیلن بلو نشان داد که سطح ویژه جاذب برگ سدر ۸/۹ مترمربع بر گرم و سطح ویژه جاذب خاکستر برگ سدر ۲۰/۳۸ مترمربع بر گرم می‌باشد. pH بهینه جذب کادمیم توسط برگ سدر و خاکستر آن به ترتیب ۵ و ۶ به دست آمد. نتایج آزمایش‌های سینتیک جذب نشان داد که با افزایش زمان تماس، راندمان جذب افزایش می‌یابد. زمان تعادل برای برگ

که برای برگ سدر و خاکستر آن به ترتیب مدل‌های فروندلیچ و لانگمویر برازش بهتری بر داده‌های آزمایش جذب داشتند. به‌طور کلی استفاده از برگ سدر و خاکستر آن به منظور حذف کادمیم از محیط‌های آبی نظیر فاضلاب‌های صنعتی در راستای امکان استفاده مجدد از این آب‌ها در مصرف کشاورزی و کاهش خطر بحران آب در کشور مؤثر می‌باشد.

## منابع مورد استفاده

- اسدی، ف.، ن. میرغفاری و ح. شریعتمداری. ۱۳۸۷. بررسی کارایی ضایعات کشاورزی در مقایسه با خاک در جذب برخی از فلزات سنگین. نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران ۲۷(۱): ۶۱-۷۳.
  - زوار موسوی، ح. و آ. ارجمندی. ۱۳۸۹. حذف فلزات سنگین از پساب صنعتی به‌وسیله ضایعات روده گوسفند. مجله آب و فاضلاب ۱: ۶۳-۶۸.
  - شامحمدی حیدری، ز. ۱۳۸۶. بررسی فرآیند حذف کادمیم از محیط آبی در غلظت‌های کم توسط پوسته شلتوک اصلاح شده. پایان‌نامه دکتری آبیاری و زه‌کشی، دانشکده مهندسی علوم آب، دانشگاه شهید چمران اهواز.
  - صبحی، ن. ۱۳۷۷. حذف فلزات سنگین از فاضلاب‌های صنعتی توسط خاکستر. پایان‌نامه کارشناسی ارشد محیط زیست، دانشکده عمران، دانشگاه تربیت مدرس، تهران.
  - عابدی کوپایی، ج. و ف. موسوی. ۱۳۸۲. جذب سرب از پساب صنعتی توسط خاکستر پوسته شلتوک. مجله آب و فاضلاب ۴۸: ۱۷-۲۳.
  - غریب ناصری، م. ح. ۱۳۸۲. اثر عصاره آبی- الکی برگ سدر بر نیروی انقباض و ضربان قلب قورباغه. مجله فیض ۷(۲): ۱-۷.
  - غنی‌زاده، ق. و ق. عسکری. ۱۳۸۷. حذف فلزات رنگ متیلن بلو از فاضلاب سنتتیک با استفاده از خاکستر استخوان. مجله سلامت و محیط ۲(۲): ۱۰۴-۱۱۳.
  - مهراسبی، م. و ز. فرهنگدکیا. ۱۳۸۷. حذف فلزات سنگین از محیط آبی توسط جذب سطحی روی پوسته موز اصلاح شده. مجله سلامت و محیط ۱(۱): ۵۷-۶۶.
- Afkhami, A., M. Saber-Tehrani and H. Bagheri. 2010. Simultaneous removal of heavy-metal ions in wastewater samples using nano-alumina modified with 2,4-dinitrophenylhydrazine. *J. Hazard. Mater.* 181: 836-844.
  - Aydin, H., Y. Bulut and C. Yerlikaya. 2008. Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents. *J. Environ. Manage.* 87: 37-45.
  - Barakat, M.A. 2010. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arab. J. Chem.* 4(4): 361-377.
  - Englert, A. and J. Rubio. 2005. Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite. *Intl. Miner. Process.* 75(1-2): 21-29.
  - Guo, X., S. Zhang and X. Shan. 2008. Adsorption of metal ions on lignin. *J. Hazard. Mater.* 151(1): 134-142.
  - Gupta, V., C. Jain, I. Ali, M. Sharma and V. Saini. 2003. Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste. *Water Res.* 37(16): 4038-4044.
  - Kaewprasit, C., E. Hequet, N. Abidi and J. Gourlot. 1998. Application of Methylene Blue Adsorption to Cotton Fiber Specific Surface Area Measurement: Part I. Methodology. *J. Cotton Sci.* 2: 164-173.
  - Kazemipour, M., Ansari, M., Tajrobehkar, S., Majdzadeh, M. and H. Kermani. 2008. Removal of lead, cadmium, zinc, and copper from industrial wastewater by carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachio shell, and apricot stone. *J. Hazard. Mater.* 150: 322-327.
  - Kumar, U. and M. Bandyopadhyay. 2006. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. *Bioresour. Technol.* 97(1): 104-109.
  - Lee, M.K. and J. A. Saunders. 2003. Effects of pH on metals precipitation and sorption: Field bioremediation and geochemical modeling approaches. *Vadose Zone J.* 2: 177-185.
  - Lopes, E., F. dos Anjos, E. Vieira and A. Cestari. 2003. An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg (II) with thin chitosan membranes. *J. Colloid Interface Sci.* 263: 542-547.

20. Madhava Rao, M., A. Ramesh, G. Purna Chandra Rao and K. Sessaiah. 2006. Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon derived from Ceiba pentandra hulls. *J. Hazard. Mater.* 129: 123-129.
21. Memon, S.Q., N. Memon, M. Y. Khuhawar and M. I. Bhangar. 2007. Sawdust- A green and economical sorbent for the removal of cadmium (II) ions. *J. Hazard. Mater.* 139: 116-121.
22. Mohammad, M., S. Maitra, N. Ahmad, A. Bustam, T. Sen and B. Dutta. 2010. Metal ion removal from aqueous solution using physic seed hull. *J. Hazard. Mater.* 179: 363-372.
23. Montanher, S., E. Oliveira and M. Rollemberg. 2005. Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto rice bran. *J. Hazard. Mater.* 117: 207-211.
24. Shang, H., T. Ouyang, F. Yang and Y. Kou. 2003. A biomass-supported  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sorbent for flue gas desulfurization. *Environ. Sci. Technol.* 37: 2596-2599.

## Efficiency of Cedar (*Zizyphus spinachristi*) Leaf and its Fly Ash in Removing Cadmium (II) from Water by Batch Adsorption

L. Divband<sup>1</sup>, S. Boroomand Nasab<sup>1</sup>, M. Behzad<sup>1</sup> and J. Abedi Koupai<sup>2\*</sup>

(Received: Nov. 29-2011 ; Accepted : Aug. 15 -2012)

### Abstract

Heavy metals in water resources are one of the most important environmental problems in most of countries. Up to now, various methods for removing these metals including using low price materials have been used. In this study, two new absorbents (*zizyphus spinachristi* leaf and its fly ash) were studied for adsorption of cadmium from aqueous solutions using batch experiments. The effect of contact time, pH, and amount of adsorbent on adsorption efficiency was evaluated and the best kinetic and isotherm model was determined. Results showed that optimal absorption of pH was 5 and 6 for *zizyphus spinachristi* leaf and its fly ash, respectively. The equilibrium time was 45 min for *zizyphus spinachristi* leaf and 30 min for ash. Adsorption efficiency was increased by increasing the adsorbent dose. By comparing the parameters of isotherm models, it was observed that the cadmium adsorption capacity of fly ash (4.27 mg/gr) was higher than that of *zizyphus spinachristi* (3.91 mg/gr).

**Keywords:** Cadmium, *Zizyphus spinachristi*, Fly ash, Adsorption efficiency.

---

1. Dept. of Water and Irrig., College of Water Sci., Shahid Chamran Univ. of Ahvaz, Ahvaz, Iran.

2. Dept. of Water Eng., College of Agric. Isf.Univ. Technol., Isfahan, Iran.

\*: Corresponding Author, Email: koupai@cc.iut.ac.ir