حذف نیکل و کادمیم از آب‌های آلوده با استفاده از نانوذرات باگاس

زینب غلامی[1*]، عبدالرحیم هوشمند[2]، عبدعلی ناصری[3] و ناهید پوررضا[4]

۱*- نویسنده مسئول، دانشجوی کارشناسی ارشد آبیاری زهکشی دانشگاه شهید چمران اهواز Zeynab.gholami@gmail.com
۲- استادیار دانشکده مهندسی علوم آب دانشگاه شهید چمران اهواز
۳- استاد دانشکده مهندسی علوم آب دانشگاه شهید چمران اهواز
۴- استاد دانشکده علوم گروه شیمی دانشگاه شهید چمران اهواز

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۲/۲۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۶/۲۰

چکیده

وجود منابع آب سالم و قابل اعتماد، بدون آلاینده‌های سمی و خطرناک، یک نیاز اولیه و ضروری برای داشتن یک جامعه سالم و پایدار می‌باشد. از جمله منابع آلاینده، فلزات سنگین می‌باشند و از آن جهت که قابلیت تفکیک به ترکیبات با درجه سمیت کمتر را ندارند بسیار خطرناک هستند و از طریق تخلیه پساب‌های صنعتی، مصرف سوخت، تخلیه فاضلاب‌های شهری و غیره به محیط زیست وارد می‌شوند. در این تحقیق از جاذب نانومتری باگاس (تفاله نیشکر) برای حذف یون‌های نیکل و کادمیم از آب‌های آلوده از طریق آزمایش‌های ناپیوسته استفاده شد. در ابتدا آزمایش‌های pH بر روی محلول‌های آبی با غلظت پنج میلی گرم بر لیتر، مقدار جاذب ۱۰ گرم بر لیتر، زمان تماس ۱۲ ساعت و محدوده pH از سه تا هشت برای جاذب مورد مطالعه انجام گرفت. pH بهینه برای جاذب نانوذرات باگاس برای فلزهای نیکل و کادمیم ۶ و زمان تعادل برای هر دو فلز ۱۵ دقیقه به دست آمد. آزمایش‌های ایزوترم جذب در دمای آزمایشگاه و pH بهینه و زمان تعادل بهینه انجام شد. راندمان جذب برای غلظت‌های اولیه‌ی ۲، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ میلی گرم برلیتر محلول‌های فلزی تعیین گردید. سپس مدل‌های ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ، ریدلیچ-پترسون و لانگمویر-فروندلیچ بر داده‌های تعادلی آزمایش برازش داده شد که در کلیه‌ی آزمایش‌ها، مدل ریدلیچ پترسون داده‌های آزمایش را بهتر توصیف کرد.

کلید واژه ها: آب‌های آلوده، حذف، نیکل، کادمیم، خاکستر باگاس، ایزوترم‌های جذب.

Removal of Cd(II) and Ni(II) from Contaminated Waters Using Nano Particles Bagasse Fly Ash

Z. Gholami[1], A. Hooshmand[2], A. A. Naseri[3] and N.Poorreza[4]

1- Ms. student, Faculti of water, Shahid chamran University, Ahwaz
2- Asistant Professor, Department of irrigation & Drainage. Facualty of Water Sciences Engineering, Shahid Chamran University, Ahwaz.
3- Professor of Water Sciences Engineering, Shahid Chamran University, Ahwaz.
4- Professor, Faculty of Science, Shahid Chamran University, Ahwaz.

Received: 9. May. 2012 Accepted: 10. Sep. 2012

Abstract

Existence of healthy water sources without poisonous and dangerous pollutant is a significant requirement for a healthy and sustainable society. It is well known that heavy metals such as cadmium and nickel in environment are a serious threat to plants, animals and human because of their bioaccumulation, nonbiodegradable property and toxicity even at low concentrations. This metals were entered from industrial wastes consume oil, urban waste water to environment. in this study, nano particle bagasse fly ash was used to removal of Cd(II) and Ni(II) from contaminated waters by batch adsorption experiments. First experiments related to pH were carried out on aqueous solution at the concentration 5 ppm, amount of adsorbent 10 g/L, contact time 12 hours with pH of the solution varying from 3 to 8. The pH_0=6 was founded to be the optimum for the removal of Cd(II) and Ni(II) ions by BFA. The equilibrium time was determined to be 15 min for Cd(II) and Ni(II). The batch adsorption experiments were done at the lab

temperature, optimal pH and equilibrium time. Adsorption efficiency were obtained at different initial concentrations (C_0=2-20mg/l). The experimental adsorption data were fitted to the Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson(R-P) and Langmmuir-Freundlich isotherm models. The R-P model represent the equilibrium data better than other models.

Keywords: Contaminated waters, Nickel, Cadmium, Bagasse fly ash, Isotherm models.

مقدمه

در دهه‌های اخیر بحران آب به یکی از بزرگترین مشکلات جوامع بشری تبدیل شده است. بنابراین نیاز به تأمین و توسعه منابع آب و در نتیجه توسعه تکنولوژی‌های نوین جهت حفظ و گسترش منابع آبی امری ضروری است(ولی خوجینی و همکاران، ۱۳۸۶).از سوی دیگر، کمبود آب آبیاری با کیفت مناسب یکی از مهمترین مشکلات در مناطق خشک و نیمه خشک که وسعتی حدود یک سوم جهان را در برگرفته است، به شمار می‌آید. بنابراین در مناطقی که آب شیرین کمیاب است، نیاز فزاینده‌ای برای استفاده از آب با کیفت پایین وجود دارد. از این رو، آب‌های نامتعارف از قبیل زه‌آب‌های کشاورزی، پساب‌های شهری و صنعتی می‌تواند از منابع با ارزش محسوب شوند(عابدی کوهپایی و مهری اصفهانی،۱۳۸۷). فاضلاب حاصل از صنایع به عنوان یکی از منابع فلزات نقش به سزایی در آلوده‌سازی محیط ایفا می‌کنند. این قبیل فلزات قادرند در سیستم‌های اکولوژیکی تجمع یابند و با افزایش تدریجی غلظت آن‌ها، آثار سو و نامطلوب متعددی را در آن سیستم‌ها به همراه دارند. بنابراین غلظت این آلاینده‌ها بایستی تا سطح استانداردهای وضع شده کاهش یابند و چنانچه از نظر اقتصادی با ارزش هستند می‌باید آن‌ها را بازیابی نموده و مورد استفاده مجدد قرار داد. کادمیم و نیکل از جمله عناصر سمی هستند که بطور نسبتاً گسترده در محیط یافت می‌شوند. این فلزات در گستره‌ی متنوعی از صنعت مانند آبکاری، باتری سازی، معدن کاری و آلیاژ سازی به کار می‌روند و ردپای آن‌ها در محیط‌های آبی به وسیله تخلیه آب‌های زائد در این منابع پیدا می‌شود. بنابراین از دیدگاه محیط زیست یک مطالعه منظم روی حذف کادمیم و نیکل از آب‌های زائد یک اساس قابل ملاحظه است. جاذب‌ها به طور گسترده‌ای در اصلاح و پاکسازی آب با حذف آلودگی‌های آلی و غیر آلی مورد استفاده قرار می‌گیرند. جذب با استفاده از کربن فعال به عنوان یک فرآیند مؤثر برای حذف فلزات سنگین شناخته شده است ولی قیمت بالای کربن فعال و از دست رفتن ۱۰ تا ۱۵ درصد آن در طول فرآیند احیا، استفاده از آن را برای اصلاح فاضلاب‌های صنعتی محدود کرده است. بنابراین جایگزینی جاذب‌های کم قیمت مانند باگاس، خاکستر پوسته شلتوک، پیت، خاک اره برای اصلاح آب‌های آلوده مورد بررسی قرار گرفته است(ویمال چندرا و همکاران[1]،۲۰۰۵؛ گوپتا و همکاران[2]، ۲۰۰۳). از این رو رویکردهای جدید به طور پیوسته برای اصلاح آب‌های زائد در حال بررسی است. کاهش هزینه و کارایی بیشتر تکنیک‌های متداول برای حذف آلودگی‌ها از آب یک نیاز اساسی است. در دهه‌های اخیر نانو تکنولوژی به طور کلی و نانو مواد به طور ویژه اثر مهمی روی زمینه‌های مختلف تکنولوژی محیط زیست و مهندسی محیط زیست داشته است (برند ناواک[3]، ۲۰۰۸). استفاده از نانوذرات ممکن است مزایایی بیشتر از مواد متداول به سبب سطح ویژه بیشتر روی یک واحد جرم داشته باشد. علاوه بر این ساختار منحصر به فرد و خواص الکترونی بسیاری از نانوذرات می‌تواند آن‌ها را به جاذب‌های بسیار قوی تبدیل کند. بررسی فعالیت‌های مختلف دنیا شامل برنامه ریزی در دست اجرا و برنامه‌های آتی مراکز صنعتی و 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 (آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا[4]، ۲۰۰۷).

ایزوترم جذب معادله‌هایی هستند که توزیع ماده جذب شده میان فاز محلول و جذب شده در حالت تعادل را نشان داده و یک مشخصه برای سیستم در دمای خاصی محسوب می‌شود. برای توصیف حالت تعادل از دو پارامتر q_e و C_e استفاده می‌شود که q_e مقدار ماده جذب شده در واحد وزن جاذب و C_e غلظت جز باقیمانده در محلول است (ملکیان و همکاران، ۲۰۱۱).

ایزوترم لانگمویر

$$q_e = \frac{q_e b C_e}{k_1 + k_2 C_e} \qquad (۱)$$

در این رابطه: C_e، غلظت ماده جذب شونده در حالت تعادل در فاز مایع ($mg.L^{-1}$)، q_e: مقدار یون جذب شده به ازای واحد جرم جاذب در حالت تعادل($mg.g^{-1}$)، b: ظرفیت جذب در فاز جامد($mg.g^{-1}$) و k_L: ثابت جذب می‌باشند.

ایزوترم فروندلیچ

$$q_e = \frac{X}{m} = k_f C_e^{1/n} \qquad (۲)$$

1- Vimal Chandra et al
2- Gupta et al
3- Bernd Nowack
4- U.S.Environmental Protection Agency office

در این رابطه: n و K، ضرائب مدل فروندلیچ هستند که به ترتیب به ظرفیت جذب و شدت جذب جاذب نسبت داده می‌شود.

مدل ایزوترم ریدلیچ پترسون

$$q_e = \frac{k_R C_e}{(1 + bC_e{}^n)} \qquad (۳)$$

در این رابطه: n و b ثابت‌های ایزوترم می‌باشند.

مدل ایزوترم لانگمویر فروندلیچ

$$q_e = \frac{bq_m C_e{}^{1/n}}{(1 + bC_e{}^{1/n})} \qquad (۴)$$

در این رابطه: n: شاخص ناهمگنی بین صفر و یک متغیر است و b: ثابت تعادلی ایزوترم($L.mg^{-1}$) می‌باشند.

عابدی کوپایی و موسوی (۱۳۸۲) جذب سرب از پساب صنعتی توسط خاکستر پوسته شلتوک را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که با افزایش دمای تولید خاکستر، pH پساب نیز افزایش می‌یابد. در یک دمای معین تولید خاکستر، افزایش مقدار خاکستر در افزایش pH مؤثر بود. نتایج آزمایش‌ها حاکی از قابلیت و ارزش اقتصادی فراورده‌های پوسته شلتوک بوده و لازم است امکان به کارگیری آن به عنوان جاذب و مکمل در تصفیه فاضلاب های صنعتی مورد توجه قرار گیرد.

شامحمدی حیدری (۱۳۸۶) به بررسی حذف یون‌های کادمیم از محیط آبی توسط پوسته شلتوک پرداخت، pH محلول فلزی بین سه تا هشت تنظیم شد و حداکثر جذب (pH بهینه) در pH برابر شش اتفاق افتاد. زمان تعادل جذب برای همه تیمارهای مورد مطالعه ۱/۵ ساعت به دست آمد، در مطالعات ایزوترم، مدل خطی به دلیل ضریب همبستگی بالاتر، به عنوان مدل انتخابی برای پیش بینی فرایند جذب معرفی گردید.

دیوبند (۱۳۸۹) در تحقیقی اثر فناوری نانو را به منظور کاهش املاح بررسی کرد، در این مطالعه اثر جاذب‌های نانومتری و میلی‌متری خاکستر برگ درخت کنار برای حذف یون های سرب، آهن، کادمیم و روی از محیط آبی استفاده شد، pH بهینه برای جاذب خاکستر برگ درخت کنار در محلول ترکیبی برابر پنج به دست آمد، ایزوترم لانگمویر در تمامی آزمایش‌ها از برازش بهتری برخوردار بود.

فراستی(۱۳۹۰) اثر جاذب‌های اصلاح شده میکرو و نانو ساختار نی و پوشال نیشکر بر حذف نیترات از آب‌های آلوده با استفاده از آزمایش‌های جذب ناپیوسته را بررسی کرد، pH بهینه برای جاذب‌های مورد مطالعه، شش به دست آمد، زمان تعادل برای میکروذرات برابر سه ساعت و برای جاذب نانو ساختار برابر دو ساعت به دست آمد.

ازات و همکاران[1] (۲۰۱۰) استفاده از باگاس نیشکر به عنوان جاذب برای کاهش فلزات سنگین (Co ,Cu ,Fe ,Pb ,Zn Cd,) را مورد بررسی قرار دادند. ظرفیت جذب این شش عنصر با استفاده از روش‌های پیمانه‌ای به دست آمد. در این مطالعه آزمایش‌های ناپیوسته در PH یک تا چهار، غلظت اولیه یون فلزات ۱۰ تا ۱۵۰ میکرو مول و وزن جاذب ۲۵ ،۵۰، ۷۵،۱۰۰ ،۱۲۵، ۱۵۰ گرم و زمان‌های ۱۰،۳۰ ،۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ دقیقه انجام شد. داده‌های تعادلی با مدل لانگمویر مطابقت بهتری نسبت به مدل فروندلیچ داشت.

از اهداف این مطالعه تعیین نقش نانوذرات بر پالایش فلزات سنگین در آب، تعیین فاکتورهای تاثیر گذار از جمله pH، زمان تعادل، جرم بهینه جاذب نانوذرات باگاس و اثر غلظت اولیه بر جذب عناصر نیکل و کادمیم می‌باشد.

مواد و روش‌ها

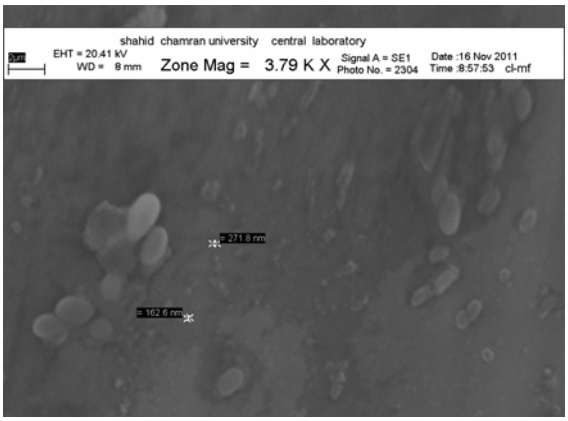
نحوه آماده سازی جاذب(باگاس)

در ابتدا تراشه‌های باگاس از کشت و صنعت نیشکر خوزستان تهیه شد. این مواد با استفاده از آب دیونیزه (DDW) شسته شد تا مواد زائد روی آن از بین رود. سپس ماده مورد نظر را برای چندین ساعت در محلول ۰/۱ نرمال سدیم هیدروکسید(NaOH) قرار داده و در مرحله بعد برای از بین بردن اثر سدیم هیدروکسید به مدت دو تا سه ساعت در محلول ۰/۱ نرمال(CH_3COOH) قرار داده شد (رائو و همکاران[2]، ۲۰۰۲). بعد از این عملیات، ماده موردنظر با آب دیونیزه شسته شد تا کاملاً همه آلودگی‌های آن از بین رود. سپس آن را در هوای آزاد به مدت ۲۴ ساعت خشک کرده و بعد از آن ماده را در آون گذاشته (در دمای ۱۰۰ درجه) به مدت ۲۴ ساعت تا سوزانده شود. برای ایجاد ذرات نانو با استفاده از دستگاه آسیاب آلیاژ مکانیکی، ذرات به مدت چهار ساعت با سرعت ۳۴۰ دوربردقیقه آسیاب شد. در این پژوهش تمام آزمایش‌های جذب در سیستم ناپیوسته[3] انجام گردید. برای ساخت محلول استاندارد نیکل و کادمیم از نمک‌های نیترات نیکل و نیترات کادمیم استفاده شد. برای تهیه محلول‌های با غلظت کمتر از محلول‌های استوک استفاده شد. تمام آزمایش‌ها در دمای ثابت و در محدوده ۲±۲۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. ابتدا به منظور تعیین pH بهینه، ۵۰ میلی‌لیتر از محلول‌های فلزی نیکل و کادمیم به طور مجزا با غلظت ۵ میلی‌گرم بر لیتر با استفاده از محلول‌های ۰/۱ نرمال NaOH و HCl در بازه pHهای سه تا هشت تنظیم گردید. به هر کدام مقدار ۰/۵ گرم جاذب اضافه گردید و به مدت ۱۲ ساعت نمونه‌ها روی دستگاه لرزاننده قرار گرفتند. سپس قسمت مایع محلول با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ از قسمت جامد (نانو ذرات باگاس) جدا و غلظت فلزات باقی‌مانده

1- Ezzat et al
2- Roa et al
3- Batch

جدول ۱- نوع پیوندهای موجود در جاذب نانوذرات باگاس

نوع پیوند شیمیایی	طول موج(cm-1)
پیوند دوگانه	۱۵۱۷/۹۴ – ۱۸۷۶/۹۲
پیوند یگانه	۲۹۱۳/۹۷-۳۲۷۴/۶۸
پیوند یگانه	۱۰۸۰/۰۱–۱۱۰۵/۹۲



شکل ۱- تصویر جاذب نانومتری باگاس گرفته شده توسط دستگاه SEM

در محلول‌ها توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. در مرحله بعد برای تعیین زمان تعادل، محلول‌های نیکل و کادمیم با غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر در شرایط pH بهینه و مقدار ۰/۵ گرم جاذب برای مدت زمان های ۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ دقیقه با سرعت ۱۵۰ دوربردقیقه روی دستگاه لرزاننده قرار داده شد و بعد از جدا کردن فاز جامد، غلظت محلول‌ها اندازه‌گیری شد. پس از تعیین زمان تعادل برای هرکدام از فلزات نیکل و کادمیم آزمایش‌های جذب ایزوترم انجام گردید. این آزمایش‌ها شامل تعیین جرم بهینه جاذب و اثر غلظت‌های اولیه روی راندمان جذب نیکل و کادمیم بود. برای تعیین جرم بهینه جاذب مقادیر مختلف از جاذب ۰/۱، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۵، ۰/۸ و ۱ گرم توزین گردید و هرکدام به ۵۰ میلی لیتر از محلول‌های فلزی نیکل و کادمیم با غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر افزوده شد که این آزمایش در شرایط pH بهینه و زمان تعادل به دست آمده انجام شد. برای تعیین اثر غلظت اولیه، راندمان جذب غلظت‌های مختلف از محلول‌های فلزی با شرایط بهینه به دست آمده در مراحل قبل(pH بهینه، زمان تعادل و جرم جاذب بهینه)مورد آزمایش قرار گرفت. برای تعیین مناسب ترین مدل ایزوترم جذب از آماره‌های R^2 و RMSE استفاده گردید که بهترین مدل بیان کننده بیشترین R^2 (نزدیک به ۱) و کمترین RMSE (نزدیک به صفر) است.

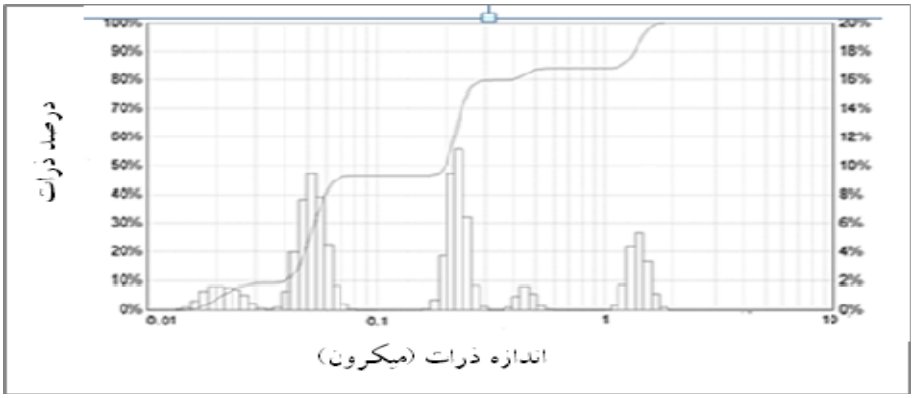
نتایج و بحث

خصوصیات جاذب مورد نظر

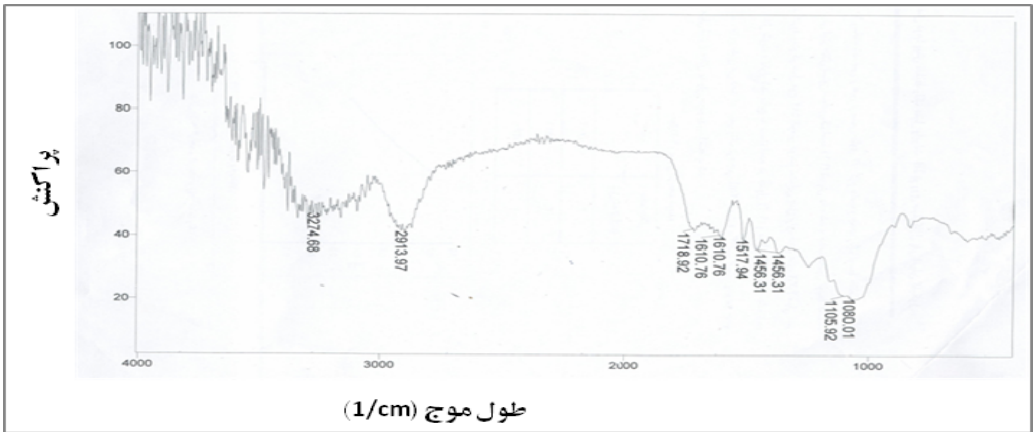
در این پژوهش برای بررسی سطح جاذب و تعیین اندازه ذرات جاذب نانومتری باگاس از دستگاه SEM[1] استفاده شد. شکل (۱) تصویر گرفته شده از جاذب مورد استفاده در تحقیق را نشان میدهد.

توزیع دانه بندی نانوذرات باگاس با استفاده از دستگاه دانه بندی لیزری در شکل (۲) نشان داده شده است. به منظور تعیین گروه‌های عاملی موجود در جاذب، از دستگاه طیف سنج مادون قرمز[2] استفاده شد. با توجه به طول موجی که از هرکدام از نوسانات در ماده ایجاد شده است می‌توان نوع پیوند را مشخص نمود(میر محمد صادقی و سعیدی، ۱۳۸۴). نتایج آزمون طیف سنج مادون قرمز مربوط به جاذب مورد نظر در جدول(۱) نشان داده شده است. بر اساس طیف سنج مادون قرمز طول موج بین ۳۱۰۰–۳۷۰۰ cm^{-1} در جاذب باگاس بیان کننده‌ی حضور گروه OH روی سطح جاذب است که این بازه متناسب با گروه‌های (Si-OH) روی سطح جاذب بوده و طول موج‌های ۲۹۱۰ تا ۲۹۲۰ حضور گروه‌های عاملی OH در بنیان متیل را نشان می‌دهد.

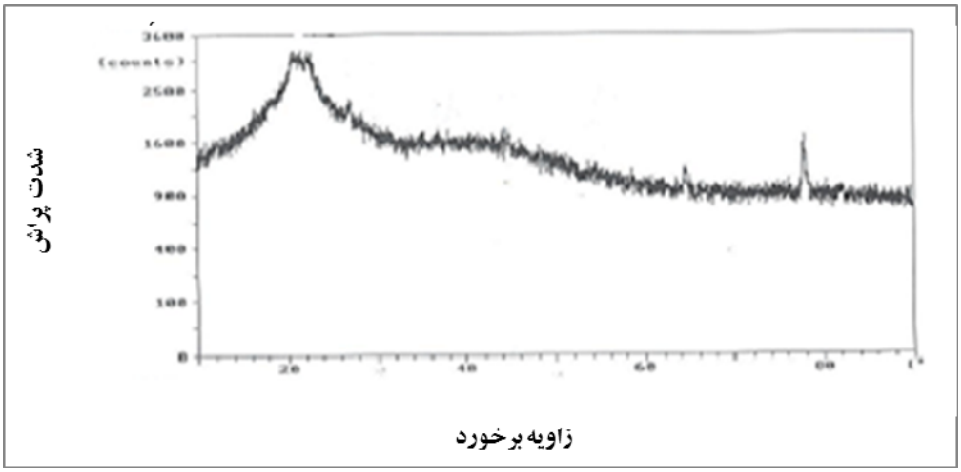
1-Scanning Electron Microscopy
2-Fourier Transform Infra-Read



شکل ۲- نمودار دانه بندی ذرات باگاس



شکل ۳- طیف IR **جاذب نانو ذرات باگاس با استفاده از دستگاه**FTIR



شکل ٤- طیف XRD **جاذب نانو ذرات باگاس**

همچنین طول موج‌های بین ۱۸۰۰-۱۶۰۰ cm^{-1} نشان دهنده‌ی گروه عاملی CO در کتون و آلدهید است.
طول موج ۱۶۲۰ cm^{-1} نشان دهنده‌ی تغییر شکل NH است.
شکل (۳) طیف IR جاذب نانو ذرات باگاس با استفاده از دستگاه سنجش مادون قرمز را نشان می‌دهد. برای تعیین ساختار و جنس مواد تشکیل دهنده‌ی نانوذارات باگاس از طیف سنج پراش پرتو ایکس(XRD)[1] استفاده شد. آنالیز پراش پرتو ایکس حضور عناصر

1 X-Ray Diffraction

SiO_2، C، CaO، SiC، Fe و Ti_6O را نشان می‌دهد. طیف پراش پرتو ایکس جاذب در شکل (۴) نشان داده شده است. سطح ویژه جاذب مورد استفاده در این تحقیق با استفاده از روش متیلن بلو برابر ۲۹/۶۲۱ متر مربع بر گرم و دانسیته ذرات برابر ۰/۱۶۲ گرم بر سانتی متر مکعب به دست آمد.

اثر pH اولیه

بر اساس آزمایش‌های انجام شده در این مرحله برای فلزات نیکل و کادمیم با استفاده از جاذب نانوذرات باگاس، نتایج نشان دادند که بیشترین راندمان جذب در pH برابر شش برای یون‌های فلزی نیکل و کادمیم به دست آمد. همان طور که در شکل (۵) مشاهده می‌شود راندمان جذب در pH کمتر از شش و بیشتر از شش کاهش یافته است. نتایج حاصل با بررسی‌های ویمال چندرا و همکاران(۲۰۰۵)، گوپتا و همکاران(۲۰۰۳) و دیوبند(۱۳۸۹) مطابقت دارد. برای توجیه نتایج به دست آمده می‌توان ذکر کرد که گونه‌های کادمیم در آب دیونیزه به شکل‌های Cd^{+}، $Cd(OH)^{+}$، $Cd(OH)_2$ وجود دارد. غلظت گونه کادمیم هیدرولیز شده بستگی به غلظت کادمیم و pH محلول دارد(ویمال چندرا و همکاران، ۲۰۰۵). ثابت شده است که یون‌های Cd^{2+} تنها گونه‌ی یونی حاضر در محلول‌های با pH کمتر از شش است. در محدوده قلیایی، رسوب نقش مهمی در حذف یون Cd(II) به صورت رسوب $Cd(OH)_2$ ایفا می‌کند. همچنین نتایج بررسی توسط موروس و همکاران[1] (۱۹۹۳) نشان می دهد که Ni(II) تنها یون حاضر در محلول نیکل در pH کمتر از ۶ است و رسوب نیکل در pH بیشتر از ۷/۷ نشان داده شده است. جذب یون‌های نیکل و کادمیم در pH کمتر از شش، کمتر از pH بیشتر از شش است که این رخداد متناسب با این حقیقت است که بارهای الکتریکی در pH پایین برای جذب یون‌های فلزی مناسب نیستند زیرا یک نیروی دافعه الکترواستاتیکی بین بارهای مثبت سطحی جاذب (نانوذرات باگاس) و یون‌های فلزی وجود دارد. یک ماده دارای ترکیبی از مکان‌های مثبت و خنثی روی طرف اسیدی و ترکیبی از مکان‌های منفی و خنثی روی طرف بازی می‌باشد(ویمال چندرا، ۲۰۰۵). همان طور که در نتایج پراش پرتو ایکس نشان داده شد نانوذرات باگاس دارای ترکیباتی از جمله SiO_2، Fe_2O_3 و CaO است که pH_{PZC} (pH در نقطه بار صفر) این عناصر به ترتیب ۲/۲، ۶/۷ و ۱۱ است که می‌توان نتیجه گرفت که در مورد جاذب مورد نظر ترکیب سیلیس آن زیادتر از دو ترکیب دیگر است که درpH کمتر از شش سایت‌های

روی جاذب دارای بار مثبت است و این سایت‌ها، برای جذب فلزات سنگین نامساعد هستند (ویمال چندرا،۲۰۰۵). چنان چه pH سیستم افزایش پیدا کند سایت‌های دارای بار مثبت کاهش می‌یابد و شمار سایت‌های دارای بار منفی روی سطح جاذب افزایش می‌یابد. سایت‌های باردار منفی روی سطح جاذب باعث ایجاد نیروی جذب الکترواستاتیکی بین جاذب و یون فلز می‌شوند و موجب افزایش راندمان جذب یون‌های فلزی نیکل و کادمیم می‌شود. از طرف دیگر در pHهای اسیدی سه و چهار گروه‌های کربونیل موجود در سطح ذرات جاذب باعث ایجاد بار مثبت شده و سبب دفع یون‌های Cd^{2+} می‌شود. همچنین رقابتی بین یون‌های H^{+} موجود در محیط و یون‌های Cd^{2+} برای جذب شدن بر روی جاذب وجود دارد و باعث کاهش مقادیر جذب می‌گردد. در pH های پنج و شش به علت افزایش مقدار OH^{-} در محیط، بازده و ظرفیت جذب کاتیون‌های Cd^{2+} افزایش می یابد. در pHهای بالاتر از شش مجموعه‌های هیدروکسیلی قابل حل $Cd(OH)^{+}$ تشکیل شده و باعث کاهش جذب کادمیم توسط جاذب می‌گردد (مباشرپور و همکاران ۲۰۱۱؛ کریشنان و آنیرودان[2]، ۲۰۰۳). رسوب دهی نقش بسزایی در حذف یون‌های Cd^{2+} در بازه قلیایی ایفا می کند. نمودارهای راندمان جذب نیکل و کادمیم در pHهای مختلف در شکل(۵) نشان داده شده است.

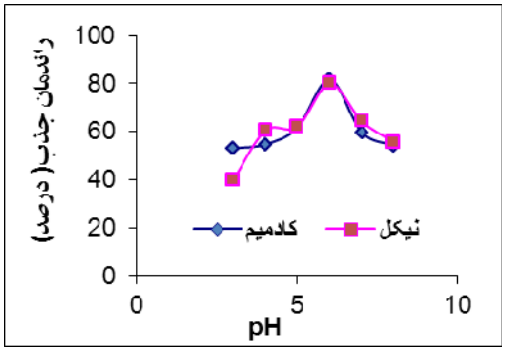
تأثیر زمان تماس

شکل (۶) تغییرات راندمان جذب نیکل و کادمیم را با تغییرات زمان توسط جاذب نانوذرات باگاس نشان می‌دهد. با افزایش زمان تماس، راندمان جذب روند صعودی داشته است. در زمان‌های اولیه، سرعت جذب بسیار بالا بوده به طوری که در پنج دقیقه ابتدایی حدود ۷۵ درصد از نیکل و حدود ۶۵ درصد از کادمیم جذب شده و با گذشت زمان (۱۰ دقیقه) راندمان جذب هر دو فلز نیکل و کادمیم به ترتیب به ۸۰ و ۷۰ درصد رسیده و به دلیل اشغال شدن سایت‌های منفی روی سطح جاذب در پنج دقیقه دوم، راندمان جذب زیاد تغییر نکرده است و پس از ۱۵ دقیقه راندمان جذب افزایش یافته است و برای هر دو فلز نزدیک ۸۰ درصد رسیده است. در طول مراحل اولیه جذب، شمار زیادی از سایت‌های سطحی برای جذب در دسترس هستند. بعد از گذشت زمان سایت¬های سطحی اشغال نشده باقی مانده به دلیل نیروی دافعه بین مولکول¬های ماده جذب شده روی سطح جامد و توده فاز مایع به سختی قابل استفاده هستند.

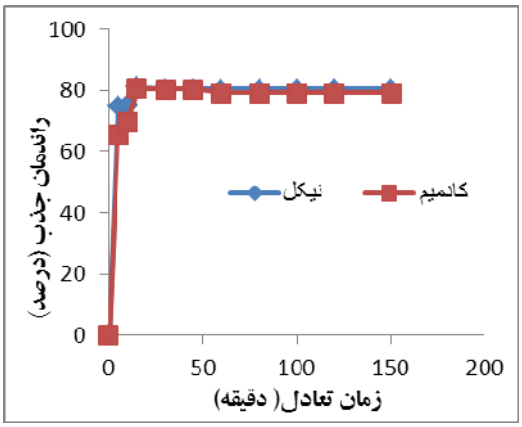
علاوه براین، یون‌های فلزی در خلل و فرجهایی جذب می‌شوند که تقریبا در طول مرحله ابتدایی با یون‌های فلزی اشباع شده‌اند. بنابراین نیروی محرکه (مؤثر) برای انتقال توده‌ای بین فاز مایع و فاز جامد با گذشت زمان کاهش می‌یابد و یون_های فلزی می‌بایست بیشتر و عمیق تر به سوی خلل وفرجهایی که نیروی مقاومت بیشتری دارند حرکت کنند (ویمال چندرا و همکاران، ۲۰۰۵). این‌عوامل باعث می‌شوند که جذب فلزات در فاز ثانویه جذب کاهش یابند. وجود پیوندهای دوگانه در جاذب نانوذرات باگاس به دلیل دارا بودن الکترون بیشتر در اطراف خود و همچنین ریز بودن اندازه ذرات باعث کاهش زمان تعادل شده است.

1- Mavros et al

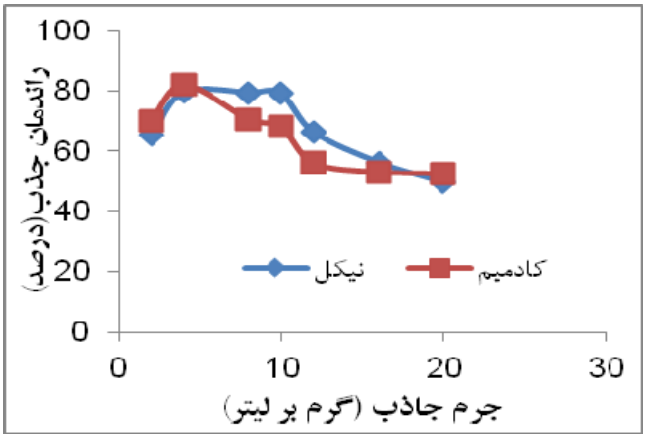
2- Krishnan and Anirudhan



شکل ۵- اثر pH بهینه بر راندمان جذب کادمیم و نیکل برای جاذب نانوذرات باگاس
(مقدار جاذب ۱۰ گرم بر لیتر و غلظت محلول پنج میلی‌گرم بر لیتر)



شکل ٦- اثر زمان تعادل بر راندمان جذب کادمیم و نیکل برای جاذب نانوذرات باگاس
(غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر)

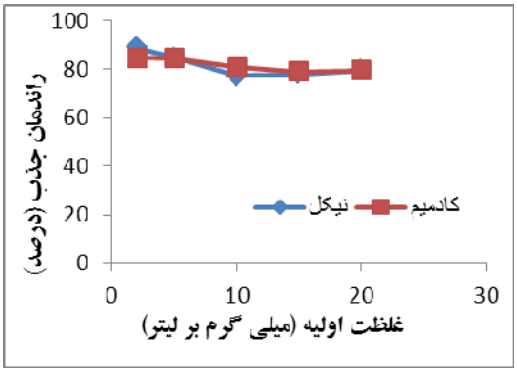


شکل ۷- اثر جرم بهینه جاذب بر راندمان جذب کادمیم و نیکل برای جاذب نانوذرات باگاس
(غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر)

تأثیر جرم جاذب

شکل (۷) تغییرات راندمان جذب نیکل و کادمیم را با افزایش میزان جاذب نانوذرات نشان می‌دهد.

همان طور که مشاهده می‌شود بالاترین راندمان جذب مربوط به فلزهای نیکل و کادمیم با استفاده از مقدار جاذب ۰/۲ گرم در ۵۰ میلی‌لیتر محلول ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر به دست آمده است که مشاهده راندمان جذب بالا با مقادیر کم جاذب به خواص شیمیایی جاذب که مورد بررسی قرار گرفت و اندازه ذرات جاذب بر می‌گردد



شکل ۸- اثر غلظت‌های اولیه کادمیم و نیکل بر راندمان جذب برای جاذب نانوذرات باگاس (غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر)

جدول ۲- پارامترهای مدل‌های ایزوترم جذب فلزات نیکل و کادمیم با استفاده از نانوذرات باگاس

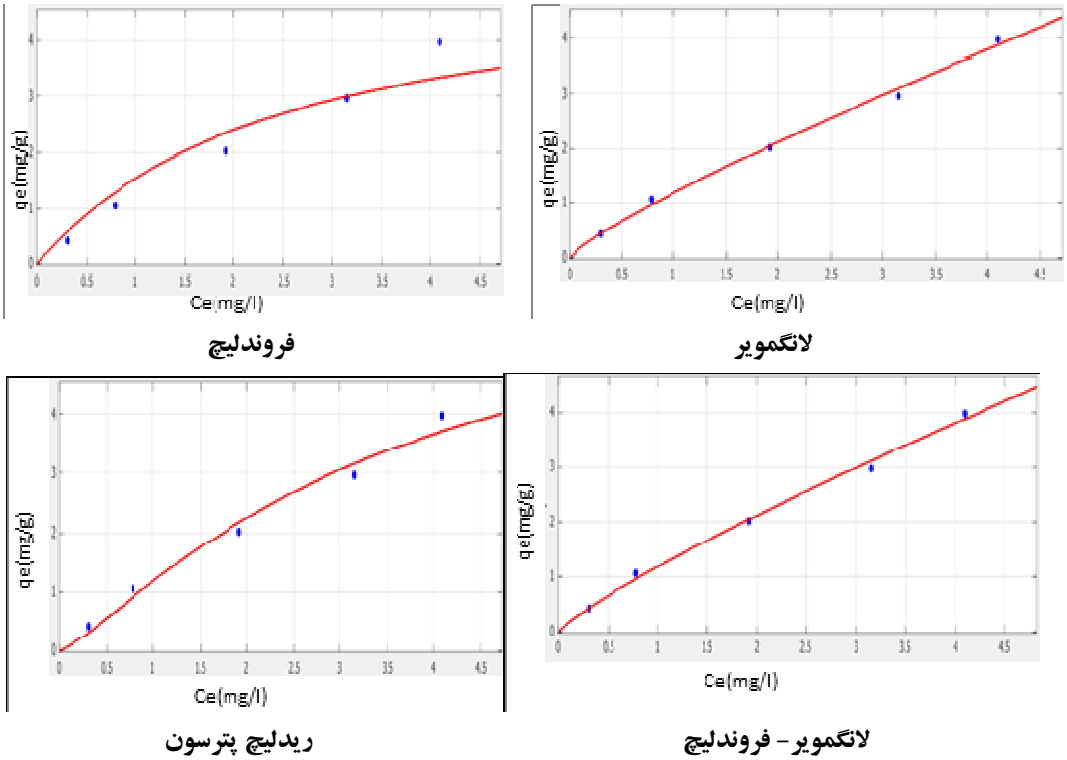
مدل ایزوترم لانگمویر فروندلیچ	q_m(mg/g)	b(L/mg)	n	R^2	RMSE
نیکل	۱۳/۷۷	۰/۰۹۹۵۸	۱/۱۲۷	۰/۹۵۰۶	۰/۴۴۵۷
کادمیم	۹/۱۳۳	۰/۱۱۶	۰/۹۹۲	۰/۹۸۲۵	۰/۲۶۷۳
مدل ایزوترم ریدلیچ پترسون	K_R(L/g)	b(L/mg)	n	R^2	RMSE
نیکل	۲/۵۳۱	۱/۵۲۲	۰/۰۹۶۷۸	۰/۹۶۷۸	۰/۲۵۴۷
کادمیم	۴/۲۱۶	۲/۷۱	۰/۱۷۳۷	۰/۹۹۴۴	۰/۱۸۱۵
مدل ایزوترم فروندلیچ	K_F		n	R^2	RMSE
نیکل	۱/۰۵۷		۱/۱۱۴	۰/۹۵۹۳	۰/۲۸۶۱
کادمیم	۱/۱۸۷		۱/۱۸۴	۰/۹۹۳۴	۰/۱۶۶۴
مدل ایزوترم لانگمویر	K_L(L/mg)		q_m(mg/g)	R^2	RMSE
نیکل	۰/۲۳۴		۶/۹۰۲	۰/۹۲۵۶	۰/۴۴۶۶
کادمیم	۰/۳۵۵۹		۵/۶۹۴	۰/۹۳۹۳	۰/۴۰۶۷

که باعث افزایش کارایی جاذب شده است. با افزایش جرم جاذب راندمان جذب کاهش یافته است زیرا سطح ویژه نانوذرات، بالا بوده و به همین دلیل واکنش پذیری بالایی دارند و با افزایش مقدار جاذب در محلول این ذرات به هم چسبیده و به شکل کلوخه در آمده‌اند، بنابراین سطح ویژه جاذب کاهش یافته و در نتیجه راندمان جذب نیز کاهش یافته است (فراستی، ۱۳۹۰؛ دیوبند،۱۳۸۹).

اثر غلظت اولیه

شکل (۸) اثر غلظت اولیه یون‌های نیکل و کادمیم بر راندمان جذب توسط نانوذرات باگاس را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌گردد با افزایش غلظت فلزات از دو تا ۲۰ میلی گرم برلیتر راندمان جذب به دلیل کمبود سطح کافی برای جذب یون‌های نیکل با غلظت بالاتر، از ۸۹ درصد به ۷۹ درصد و برای یون کادمیم از ۸۵ درصد به ۷۹ درصد کاهش یافته است. معمولاً در فرآیند جذب با استفاده از جاذب‌های مختلف، در صورت افزایش غلظت آلاینده‌ها، راندمان جذب کاهش می‌یابد اما میزان این تغییرات در مورد آلاینده‌های مختلف متفاوت است (وهاب و همکاران[1]، ۲۰۱۰). در آزمایش اثر غلظت اولیه فلزات بر راندمان جذب، چون جرم جاذب ثابت است (جرم بهینه) در غلظت پایین سطح ویژه و موقعیت‌های جذب جاذب بالا بوده و یون‌های فلزی قادرند با موقعیت‌های جذب موجود بر سطح جاذب بر همکنش داشته باشند و لذا راندمان جذب بالا می‌رود. در غلظت‌های بالاتر به دلیل اشباع شدن موقعیت‌های جذب، راندمان جذب کاهش می یابد (سیاح زاده و بادکوبی، ۱۳۸۳).

1- Wahab et al



شکل ۹- برازش مدل های ایزوترم جذب بر داده های آزمایشگاهی جذب کادمیم توسط جاذب نانوذرات باگاس (q_e.vs C_e)

ایزوترم های جذب

به منظور بهینه سازی سیستم جذب برای جذب ماده‌ی جذب شونده مشخص کردن مناسب ترین مدل ایزوترم مهم است. در این تحقیق ایزوترم های لانگمویر[1]، فروندلیچ[2]، ریدلیچ پترسون[3] و لانگمویرفروندلیچ[4]استفاده شده است. اطلاعات تعادلی جذب برای غلظت‌های مختلف از کادمیم و نیکل در شرایط بهینه pH برابر شش، زمان بهینه ۱۵ دقیقه و مقدار بهینه جاذب ۰/۲ گرم برای فلز کادمیم و نیکل حاصل شد. پارامترهای جذب به دست آمده از برازش مدل‌های ایزوترم با داده‌های آزمایشگاهی برای دو یون فلزی در جدول (۲) ارائه شده است. مدل ایزوترم فروندلیچ برای ناهمگنی سطح جاذب و توزیع غیریکنواخت انرژی روی سطح جاذب معتبر است. ایزوترم لانگمویر بر این فرض استوار است که جذب روی مکان‌های همگن جاذب رخ می‌دهد. ایزوترم ریدلیچ پترسون هم به عنوان یک سیستم ناهمگن و همچنین یک سیستم همگن شناخته شده است(ویمال چندرا و همکاران،۲۰۰۷). ثابت ایزوترم فروندلیچ، K_f و n به ترتیب ظرفیت جذب و شدت جذب را بیان می‌کنند که پارامتر n به ناهمگنی سطح جاذب وابسته است. ثابت 1/n برای ایزوترم فروندلیچ در محدوده صفر تا یک بوده و میل ترکیبی یا ناهمگنی سطح جاذب را توصیف می‌کند. مقدار 1/n کوچک تر از یک شرایط جذب مطلوب را نشان می‌دهد. طبق جدول (۲) جاذب نانوذرات باگاس میل ترکیبی (1/n) بیشتری برای جذب فلز نیکل نسبت به فلز کادمیم دارد و پارامتر K_f بیان کننده جذب بالاتر کادمیم توسط جاذب است. در مدل لانگمویر و لانگمویر–فروندلیچ، q_m ضریبی است که دلالت بر حداکثر ظرفیت تبادل یونی فلزات نیکل و کادمیم دارد. طبق جدول (۲) پارامتر q_m ظرفیت بالایی برای جذب این دو فلز از محلول‌های آبی را توسط جاذب نانوذرات باگاس نشان می‌دهد. البته مدل ایزوترم لانگمویرفروندلیچ ظرفیت جذب بالاتری را برای دو فلز نسبت به ایزوترم لانگمویر نشان می‌دهد. مقدار محاسبه شده توسط این مدل به واقعیت نزدیک تر است. با توجه به نتایج به دست آمده مدل لانگمویر کمترین R^2 و بیشترین RMSE را برای داده‌های آزمایشگاهی نشان داده است. n ثابت جذب ایزوترم ریدلیچ پترسون بین صفر و یک شرایط جذب مطلوب را نشان می‌دهد. پارامتر n برای فلزات نیکل و کادمیم به ترتیب ۰/۹۶۷۸ و ۰/۱۷۳۷ به دست آمده که جذب هر دو فلز مطلوب بوده در حالی که جذب فلز نیکل نسبت به فلز کادمیم برتر بوده است. همان

1- Langmuir
2- Freundlich
3- Redlich Peterson
4- Langmuir- Freundlich

طور که در جدول (۲) مشاهده می‌شود مدل ایزوترم ریدلیچ پترسون با R^2 بیشتر و RMSE کمتر نسبت به ایزوترم های دیگر برای فلزات نیکل و کادمیم برازش مناسب‌تری را نسبت به داده‌های آزمایشگاهی نشان داده است. نتایج مشابه توسط ویمال چندرا و همکاران، (۲۰۰۵و ۲۰۰۷) بیان شده است. مدل‌های برازش داده شده بر داده‌های آزمایشی کادمیم و نیکل در شکل‌های (۹) و (۱۰) نشان داده شده است.

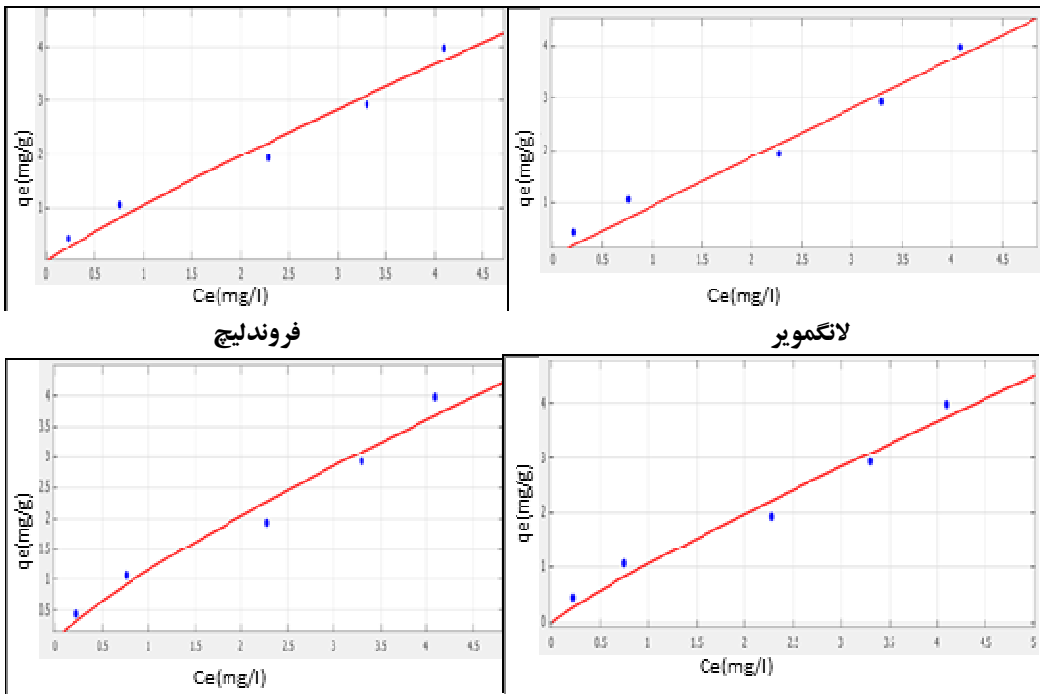
نتیجه‌گیری

مطالعه حاضر نشان داد که جاذب نانوذرات باگاس یک جاذب کارا و مؤثر برای حذف یون‌های فلزی نیکل و کادمیم از محلول‌های آبی است. حداکثر راندمان جذب برای فلزات کادمیم و نیکل در pH برابر شش حاصل شد.

سرعت جذب یون‌های فلزی در طول زمان اولیه جذب (پنج دقیقه) بسیار سریع بوده و حداکثر راندمان جذب برای هر دو فلز در زمان ۱۵ دقیقه به دست آمد.

جرم بهینه جاذب برای فلز نیکل و کادمیم چهار گرم بر لیتر حاصل شد و با افزایش جرم جاذب راندمان جذب هر دو فلز کاهش یافت.

نتایج برازش مدل‌های ایزوترم نشان داد مدل ریدلیچ پترسون دارای R^2 بیشتر و RMSE کمتر نسبت به بقیه مدل‌ها است و می‌توان ادعا کرد سطح جاذب نانوذرات باگاس بیشتر به صورت یک سطح ناهمگن عمل می‌کند.



لانگمویر فروندلیچ

لانگمویر- فروندلیچ ریدلیچ پترسون

شکل ۱۰- برازش مدل های ایزوترم جذب بر داده های آزمایشگاهی جذب نیکل توسط جاذب نانوذرات باگاس (q_e.vs C_e)

منابع

۱- دیوبند، ل. ۱۳۸۹. استفاده از فناوری نانو به منظور کاهش املاح آب. پایان نامه کارشناسی ارشد آبیاری زهکشی، دانشکده مهندسی علوم آب، دانشگاه شهید چمران اهواز.

۲- سیاح زاده، ا. و بادکوبی،ا. ۱۳۸۳. استفاده از خاکستر و کربن هسته خرما به عنوان جاذب در حذف کروم (VI) از محلول های آبی، مجله بین المللی علوم مهندسی،شماره پانزدهم، جلد یک،صفحات ۱۴۴-۱۳۳.

۳- شامحمدی حیدری،۱۳۸۶. بررسی فرآیند حذف کادمیوم از محیط آبی درغلظت های کم توسط پوسته شلتوک اصلاح شده. پایان نامه دکتری رشته آبیاری و زهکشی، دانشکده مهندسی علوم آب، دانشگاه شهید چمران اهواز.

۴- عابدی کو پایی. ج و ف. موسوی. ۱۳۸۲. جذب سرب از پساب صنعتی توسط خاکستر پوسته شلتوک، مجله آب و فاضلاب، شماره ۲۳، صفحات ۴۸-۱۱.

۵- عابدی کوپایی، ج. وا. مهری اصفهانی، ۱۳۸۷. بهبود کیفیت آب شور با استفاده از فیلتر شنی حاوی ذرات بقایای گیاهی. دومین همایش ملی آب و فاضلاب، تهران

۶- فراستی، م. ۱۳۹۰. بررسی تاثیر نانوساختار نی و پوشال نیشکر بر حذف نیترات از آب های آلوده. رساله‌ی دکتری، رشته آبیاری زهکشی، دانشکده مهندسی علوم آب، دانشگاه شهید چمران اهواز.

۷- میر محمد صادقی، م. و سعیدی. م. ۱۳۸۴. شناسایی ترکیبات آلی به روش طیف سنجی. انتشارات دانشگاه اصفهان چاپ سوم

۸- ولی خوجینی،م.، رحیمیان، ع. و ک، سیامردی. ۱۳۸۶. نگرشی به مسائل آب در ایران: چشم انداز ها و راهکارها. اولین همایش سازگاری با کم آبی.

9- Bernd, N. 2008. Pollution prevention and Treaatment using Nanotechnology. Nanotechnology.Volume 2.Environment Aspect.

10- Ezzat M. Soliman, Salwa A. Ahmed, Aliaa A. fadi 2010 “Reactivity of sugar cane bagasse as a natural solid phase extractor for selective removal of fe(III) and heary-metal ions From natural water samples. Arabian Journal of chemistry 4: 63-70.

11- Gupta, V., Jain, C, Ali, I., Sharma, M. and V. saini 2003. Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse Fly ash a sugar industry wast. Water research, 37:4038-4044.

12- Krishnan, A. A., and T. S Anirudhan. 2003. Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by steam activated carbon prepared from sugar cane bagasse pith: Kinetics and equilibrium studies. Water Research, 29 (2): 147-156.

13- Malekian, R., Abedi – Koupai, J., Eslamian, S. S., Mousavi, F., Abbaspour, K. and M. Afyuni.2011. Ion- exchange orocess for ammonium removal and release using natural Iranian zeolite. Applied clay science, 51:323-329.

14- Mavros, P., Zouboulis, A.I. and N.K. Lazaridis.1993. Removal of metal ions from wastewaters.The case of nickel. J. Environ. Technol- 14:83.

15- Mobasherpour, I., Salahi, E. and M. Pazouki. 2011. Removal of devalent cadmium cations by means of synthetic nano crystallite hydroxyapatite.” Journal of Desalination, 266 (1-3), 142-148.

16- Rao, M., Parwate,A.N.and A.G.Bhole. 2002. Removale of Cr^{+6} and Ni^{+2} from aqueous solution using bagasse fly ash. Waste Management, 22: 821-830.

17- U.S. Environmental protection Agency office. 2007. Pollution prevention through Nano Technology. Vimal Chandra, S., Indra Deo, M.and M. Indra Mani. 2005. Equilibrium modeling of single and binary adsorption of cadmium and nickle on to bagasse fly ash. chemical Engineering journal 117:79-91.

18- Vimal Chandra, S., Indra Deo, M.and M. Indra Mani. 2007. Adsorption thermodynamics and isosteric heat of adsorption of toxic metal ions onto bagasse fly ash(BFA) and rice husk ash (RHA). Chemical Engineering journal, 132:267-278.

19- Wahab,M., Jellali,S., and N. Jedidi. 2010. Ammonium biosorption onto sawdust: FTIR analysis, kinetics and adsorption isotherms modeling. Bioresource technology. 101:5070- 5075.