

بررسی کارایی بیوچار درخت سیب و انگور در حذف کادمیوم از محلول آبی

رقیه حمزه نژاد^۱، ابراهیم سپهر^۲
 ۱- دانشجوی دکتری گروه علوم خاک، دانشگاه ارومیه، ۲- دانشیار گروه علوم خاک، دانشگاه ارومیه

چکیده

به منظور بررسی کارایی بیوچار درخت انگور و سیب در حذف کادمیوم از محلول‌های آبی، آزمایشی بصورت بیج با غلظت‌های اولیه کادمیوم (۰-۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) با قدرت یونی ۰۳/۰ مولار نیترات سدیم انجام گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه کادمیوم، میزان جذب کادمیوم در هر دو جاذب افزایش ولی راندمان حذف کاهش پیدا کرد. داده‌های آزمایشی با مدل‌های لانگمویر ($q = \frac{q_{max} R^2}{1 + R^2}$) و تمکین ($q = \frac{R^2}{1 + R^2}$) در مقایسه با مدل فروندلیچ ($q = \frac{94}{1 + 0.93R^2}$) برازش بهتری یافتند. میزان جذب کادمیوم بر روی بیوچار انگور بیشتر از بیوچار سیب بدست آمد، بطوریکه حداکثر جذب تک‌لایه‌ای لانگمویر (q_{max}) بیوچار انگور و بیوچار سیب به ترتیب برابر با ۷/۶۱ و ۱/۴۷ میلی‌گرم بر گرم محاسبه گردید. فاکتور جداسازی لانگمویر (R_L) برای بیوچارهای مورد بررسی ۵۰/۰-۱۵/۰ بدست آمد که بیانگر جذب مطلوب کادمیوم بر روی جاذب‌های مذکور می‌باشد. واژه‌های کلیدی: بیوچار سیب و انگور، کادمیوم، همدماهای جذب.

مقدمه

فلزات سنگین، از جمله منابع آلاینده آب می‌باشند و از آن جهت که قابلیت تفکیک به ترکیبات با درجه سمیت کمتر را ندارند، در محیط تجمع یافته و بسیار خطرناک هستند. حضور فلزات سنگین در آب‌های سطحی و زیرزمینی بدلیل افزایش تحرک فلزات سنگین در محیط زیست و نیز حضور گسترده فلزات سنگین در سیستم‌های بیولوژیکی و تمایل آن‌ها به تجمع در موجودات زنده و جذب آن‌ها در زنجیره‌های غذایی، تبدیل به یک معضل جدی برای محیط زیست شده است (Alloway, ۱۹۹۰). ماکزیمم غلظت مجاز کادمیوم در آب‌های آشامیدنی کمتر از ۰۰۵/۰ میلی‌گرم در لیتر است و مصرف بیش از حد کادمیوم باعث بروز بیماری‌هایی از جمله تخریب کلیه، آسیب‌های کبدی فشار خون و دردهای طاق‌فرسای استخوان می‌گردد (Yeunng and Hsu, ۲۰۰۵). روش‌های مختلفی برای تصفیه آب و فاضلاب وجود دارد، اکسایش، کاهش، ترسیب، فیلتراسیون غشایی، تبادل یونی و جذب سطحی از جمله این روش‌ها می‌باشند (Aydin et al., ۲۰۰۸). روش جذب سطحی با توجه به کارایی و کاربرد آسان یکی از پرکاربردترین روش‌ها معرفی شده است (Madhava Rao et al., ۲۰۰۶). استفاده از کربن فعال برای کشورهای در حال توسعه به دلیل هزینه‌های بالای واردات عملی نمی‌باشد، بنابراین نیاز به تولید کربن فعال از مواد ارزان‌تر و قابل دسترس‌تر که بتواند بطور گسترده مورد استفاده قرار گیرد، احساس می‌گردد. کربن فعال از موادی همچون ضایعات درختان، پوسته برنج، پوسته بادام زمینی، پوسته گردو، پوسته نارگیل و خاک اره تهیه می‌شود (Ahmad, ۲۰۰۴).

Ghasemi و همکاران (۲۰۱۳) در مطالعه‌ای از بیوچار درخت انگور برای حذف نیکل از محلول‌های آبی استفاده کردند و مشاهده نمودند که با افزایش غلظت اولیه از ۵ تا ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، میزان حذف نیکل افزایش یافت و بیشترین مقدار جذب در غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، ۵۲/۲۳ میلی‌گرم بر گرم بدست آمد، همچنین داده‌های آزمایش با ضریب همبستگی بالایی از مدل سینتیک مرتبه دوم پیروی نمود (Ghasemi et al., ۲۰۱۳). هرس سرشاخه‌های درختان انگور و سیب سالانه حجم زیادی ضایعات تولید کرده که کاربرد خاصی ندارند. لذا هدف از این پژوهش مطالعه رفتار جذب کادمیوم توسط دو جاذب درخت سیب و انگور و بیوچار آن‌ها و تعیین اثر غلظت اولیه بر ظرفیت جذب کادمیوم از محلول‌های آبی است.

مواد و روش‌ها

برای تهیه بیوچار درخت سیب و انگور، بقایای هرس درخت سیب و انگور بعد از خشک شدن در آون، در کوره بدون حضور اکسیژن در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت به بیوچار تبدیل شدند. سپس با آسیاب آزمایشگاهی آسیاب شده و ذرات از الک با مش‌های ۳۵ (کمتر از نیم میلی‌متر) عبور داده شدند.

آزمایش جذب

این آزمایش بصورت بیج با جاذب‌های آلی بقایای درخت سیب و انگور و بیوچار آن‌ها در غلظت‌های مختلف کادمیوم (۰-۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) با قدرت یونی ۰۳/۰ مولار NaNO_3 انجام گرفت، به طوریکه ۱۰ میلی‌لیتر از محلول‌های کادمیوم بر ۱/۰ گرم از جاذب افزوده و به مدت ۲۴ ساعت شیک داده شدند تا سوسپانسیون به حالت تعادل برسد. پس از جداسازی محلول رویی توسط سانتریفیوژ، مقدار کادمیوم باقیمانده در محلول توسط دستگاه جذب اتمی (AA-۶۳۰۰ Shimadzu) اندازه‌گیری شد. کارایی حذف کادمیوم (RE) و ظرفیت جذب (q_e) به ترتیب با استفاده از روابطه (۱) و (۲) بدست آمد:

$$RE = (C_i - C_e / C_i) \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = (C - V/m) \quad (2)$$

C_e و C_i به ترتیب غلظت اولیه و غلظت نهایی کادمیوم (میلی گرم در لیتر)، q مقدار یون جذب شده (میلی گرم بر گرم)، m جرم جاذب (گرم) و v حجم محلول (لیتر) است. نتایج بر روی معادلات لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برازش داده شدند:

۱- معادله ی لانگمویر

$$q_e = (K_L C_e q_{max}) / (1 + K_L C_e) \quad (3)$$

از ویژگی های ضروری و مهم ایزوترم لانگمویر، پارامتر تعادلی R_L می باشد که ظریب بدون واحد وابسته به فاکتور جداسازی است. مقدار R_L بیانگر طبیعت جاذب می باشد، که اگر $R_L > 1$ باشد، جاذب نامطلوب، $R_L = 1$ جاذب خطی، $0 < R_L < 1$ جاذب مطلوب و اگر $R_L = 0$ باشد، جاذب غیرقابل برگشت است (Webber and Chakravarti, 1974).

$$R_L = 1 / (1 + K_L C_i) \quad (4)$$

۲- معادله فروندلیچ

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (5)$$

۳- معادله تمکین

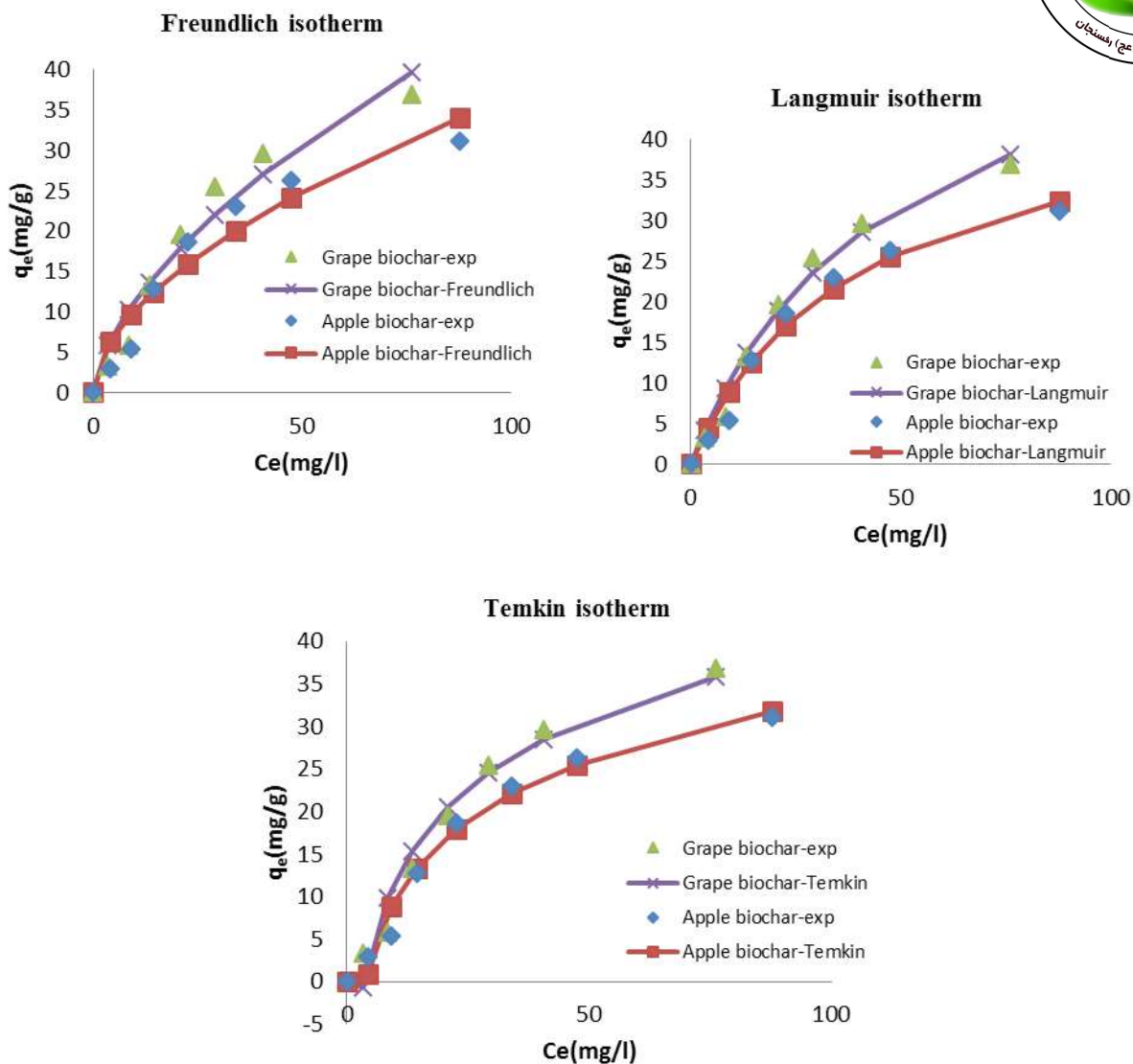
$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad \text{و} \quad B = RT/b \quad (6)$$

q_e : مقدار ماده جذب شده بر روی جاذب در حالت تعادل (mg/g)، q_{max} : حداکثر جذب تک لایه (mg/g)، C_e : غلظت تعادلی محلول (mg/L)، K_L : ثابت تعادل معادله لانگمویر (نشانگر قدرت اتصال جاذب شونده به ماده جاذب) (L/mg) ، K_f : ثابت معادله فروندلیچ (پارامتر ظرفیت جذب) (L/mg) ، n : پارامتر شدت جذب معادله فروندلیچ، b : ثابت تمکین وابسته به گرمای جذب $(J \text{ mol}^{-1})$ ، K_T : ثابت پیوند تعادلی تمکین $(L \text{ g}^{-1})$ ، R : ثابت عمومی گازها $(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$ و T : دما بر حسب کلوین. برازش با معادلات فوق الذکر با برنامه Excel-SOLVER انجام گرفت.

نتایج و بحث

روند جذب کادمیوم بر روی جاذب بیوچار انگور و بیوچار سیب در قدرت یونی $0.3/0$ مولار NaNO_3 در شکل (۱) نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می شود، با افزایش غلظت اولیه کادمیوم از صفر تا 150 میلی گرم بر لیتر، ظرفیت جذب کادمیوم توسط بیوچار انگور و بیوچار سیب افزایش، ولی راندمان حذف کاهش یافت که میزان جذب کادمیوم بر روی بیوچار انگور بیشتر از بیوچار سیب بود.

شکل (۱) برازش غیر خطی داده های آزمایشی با ایزوترم های جذب با استفاده از برنامه SOLVER را نشان می دهد که میزان کادمیوم جذب شده (q_e) در مقابل غلظت تعادلی کادمیوم در محلول (C_e) ارائه شده است. در جدول ۱ نیز ضریب تبیین و پارامترهای مدل های مذکور آورده شده است. داده های آزمایشی برازش بهتری با مدل های لانگمویر $(R^2 = 0.98 - 0.98)$ و تمکین $(R^2 = 0.96 - 0.97)$ در مقایسه با مدل فروندلیچ $(R^2 = 0.94 - 0.93)$ یافتند و ترتیب برازش بصورت مدل لانگمویر < فروندلیچ < تمکین می باشد (جدول ۱). ضریب همدمای لانگ مویر (mg g^{-1}) ، q_{max} بیان کننده حداکثر مقدار جذب تک لایه ای تحت شرایط اشباع کامل سطوح ماده جاذب می باشد، حداکثر جذب تک لایه ای لانگمویر (q_{max}) برای بیوچار انگور و بیوچار سیب به ترتیب برابر با $7/61$ و $1/47$ میلی گرم بر گرم بدست آمد. مقایسه ضریب q_{max} در هر دو جاذب آلی نشان داد که میزان جذب کادمیوم توسط بیوچار انگور بیشتر از بیوچار سیب می باشد. جدول (۲) نیز مقادیر ظرفیت جذب جاذب های مختلف برای حذف عناصر سنگین از محلول های آبی را نشان می دهد. از دیگر ضرایب مدل تجربی لانگمویر، K_L است، که بستگی به انرژی جذب دارد مقادیر K_L برای بیوچار سیب $0.3/0$ لیتر در میلی گرم و برای بیوچار انگور $0.2/0$ لیتر در میلی گرم محاسبه گردید (جدول ۱). و همکاران (۲۰۰۵) کربن فعال مشتق شده از مواد زائد کشاورزی را برای حذف کادمیوم از سیستم محلول استفاده نمودند، ثابت لانگ مویر q_{max} و K_L برای کادمیوم به ترتیب $5/19$ میلی گرم در گرم و $48/0$ گرم در لیتر بدست آمد. ضرایب مدل فروندلیچ K_f و n به ترتیب ظرفیت جذب جاذب و تمایل ماده جاذب برای جذب یون های فلزی می باشند. مقادیر $n/1$ برای بیوچار انگور $61/0$ و بیوچار سیب $56/0$ می باشد که بیانگر شدت بالای جذب کادمیوم بر روی بیوچار انگور نسبت به بیوچار سیب است. همچنین پارامتر K_T در معادله تمکین مربوط به ثابت پیوند تعادلی می باشد که هر چه مقدار K_T بیشتر باشد، مقدار جذب بالاتر خواهد بود. مقدار K_T بیوچار انگور بیشتر از بیوچار سیب می باشد که بیانگر میزان جذب بالای بیوچار انگور در مقایسه با بیوچار سیب می باشد. با توجه به نتایج جدول ۱، مقدار R_L برای هر دو جاذب بیوچار انگور $(R_L = 0.50 - 0.20)$ و بیوچار سیب $(R_L = 0.50 - 0.15)$ ، مابین صفر و یک می باشد که جذب مطوب کادمیوم و کارایی دو جاذب در حذف کادمیوم از محلول های آبی را نشان می دهد.



شکل ۱ - نمودار معادله لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برای جذب کادمیم توسط جاذب انگور و سیب

جدول ۱ - پارامترهای مدل‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین

مدل سینتیکی	ظرایب ثابت مدل	بیوچار انگور	بیوچار سیب
لانگمویر	$q_{max} (mg g^{-1})$	۷/۶۱	۱/۴۷
	$K_L (L mg^{-1})$	۰۲/۰	۰۳/۰
	R_L	۵۰/۰-۲۰/۰	۵۰/۰-۱۵/۰
	R^2	۹۸/۰	۹۸/۰
فروندلیچ	$K_f (L mg^{-1})$	۷۸/۲	۷۸/۲
	$n/1$	۶۱/۰	۵۶/۰
	R^2	۹۴/۰	۹۳/۰
تمکین	$B (J mol^{-1})$	۸/۱۱	۲/۱۰
	$K_T (L g^{-1})$	۲۸/۰	۲۶/۰
	R^2	۹۶/۰	۹۷/۰



جدول ۲- مقادیر ظرفیت جذب جاذب‌های مختلف برای حذف عناصر سنگین از محلول‌های آبی

منبع	q_{max} ($mg\ g^{-1}$)	فلز	جاذب
Ghasemi و همکاران، ۲۰۱۳	۵۲/۲۳	Ni	بیوچار انگور
Feng و همکاران، ۲۰۰۴	۸۶/۱۰	Pb	بیوچار سبوس برنج
Ali و Gupta، ۲۰۰۴	۸۰/۳	Pb	بیوچار باگاس
Mohan و همکاران، ۲۰۰۷	۳۷/۰	Cd	بیوچار درخت بلوط
Mohan و همکاران، ۲۰۰۷	۳۴/۰	Cd	بیوچار پوست درخت کاج
Mohan و همکاران، ۲۰۰۷	۴۰/۵	Cd	بیوچار پوست درخت بلوط
Yakkala و همکاران، ۲۰۱۳	۶۳/۱۱	Cd	بیوچار علف‌های هرز بوفالو
Han و همکاران، ۲۰۱۳	۱۳/۳۴	Cd	بیوچار کاه گندم
این مطالعه	۷۳/۶۱	Cd	بیوچار انگور
این مطالعه	۱۵/۴۷	Cd	بیوچار سیب

هرس سرشاخه‌های درختان انگور و سیب سالانه حجم زیادی ضایعات تولید کرده که می‌توان به عنوان جاذب آلی مناسب و ارزان برای حذف کادمیوم از آب‌های آلوده استفاده نمود. در این مطالعه با افزایش غلظت اولیه کادمیوم، ظرفیت جذب کادمیوم توسط بیوچار انگور و بیوچار سیب افزایش، ولی راندمان حذف کاهش یافت و بیوچار انگور در مقایسه با بیوچار سیب ظرفیت جذب بالاتری نشان داد. همچنین مدل لانگمیر نسبت به مدل فروندلیچ برآزش بهتری بر داده‌های جذب تعادلی داشت. به طور کلی نتایج تحقیق نشان داد، هرس درخت انگور و سیب و بیوچار آن‌ها می‌توانند به عنوان جاذب موثر و کارآمد برای حذف کادمیوم به کار روند.

منابع

- Alloway B.J. ۱۹۹۰. Heavy metals in soils: Lead. Blackie and Glasgow. Ltd. London, Pp: ۱۷۷-۱۹۶.
- Ahmad R. ۲۰۰۴. Sawdust: cost effective scavenger for the removal of chromium (iii) ions from aqueous solutions. Water Air Soil Pollut, ۸۳: ۱۶۳-۱۶۹.
- Aydin H.h, Bulut Y. and Yerlikaya C. ۲۰۰۸. Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents. Journal of Environmental Management, ۸۷: ۳۷-۴۵.
- Feng Q, Lin Q., Gong F., Sugita S. and Shoya M. ۲۰۰۴. Adsorption of Pb(II) and mercury by rice husk ash. Journal of Colloid Interface Science, ۲۷۸: ۱-۸.
- Ghasemi N., Ghasemi M. and Khosravi-Fard Y. ۲۰۱۳. The Sorption of Ni(II) by Grape Shell Ash from Aqueous Solution: Kinetic and Thermodynamic Studies. Indian Journal of Materials Science, Volume ۲۰۱۳, Article ID ۲۴۸۱۳۸, ۶ pages.
- Gupta V.K. and Ali I. ۲۰۰۴. Removal of Pb(II) and chromium from wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste. Journal of Colloid Interface Science, ۲۷۱: ۳۲۱-۳۲۸.
- Han Y., Boateng A.A., Qi P.X., Lima I.M. and Chang J. ۲۰۱۳. Heavy metal and phenol adsorptive properties of biochars from pyrolyzed switchgrass and woody biomass in correlation with surface properties. Journal of Environmental Management, ۱۱۸: ۱۹۶-۲۰۴.
- Madhava Rao M., Ramesh A., Purna Chandra Rao G. and Seshiah K. ۲۰۰۶. Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon derived from Ceiba pentandra hulls. Journal of Hazardous Materials, ۱۲۹: ۱۲۳-۱۲۹.
- Mohan D., Pittman Jr C.U., Bricka M., Smith F., Yancey B., Mohammad J., Steel, P.H., Alexandre-Franco M.F., Gomez-Serrano V. and Gong H. ۲۰۰۷. Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production. Journal of Colloid Interface Science ۳۱۰ (۱): ۵۷-۷۳.
- Yakkala K., Yu M.R., Roh H., Yang J.K. and Chang Y.Y. ۲۰۱۳. Buffalo weed biochar for cadmium (II) and lead (II) adsorption in single and mixed system. Desalination Water Treat, ۵۱: ۷۷۳۲-۷۷۴۵.
- Yeunng A.T., Hsu C. ۲۰۰۵, Electrokinetic remediation of cadmium contaminated clay. Journal of Environmental Engineering, ۱۳۱: ۲۹۸-۳۰۴.



چهاردهمین کنگره علوم خاک ایران - شیمی حاصلخیزی و تغذیه گیاه

Webber T.N. and Chakravarti R.K. ۱۹۷۴. Pore and Solid Diffusion Models for fixed bed adsorbers. Journal of the American Institute of Chemical Engineers, ۲۰ : ۲۲۸-۲۳۸.

Abstract

In order to study the effect of the efficiency of grape and apple biochars in removing of Cd^{2+} from aqueous solutions, a batch experiment was conducted with initial concentration of cadmium (0 to 150 $mg L^{-1}$) in ionic strength of 0.03 M, $NaNO_3$. The results showed that the adsorption capacity of both adsorbents were enhanced with increasing initial concentration, while the removal efficiency of grape and apple biochars were reduced with increasing initial concentration. Experimental data were well fitted with Langmuir ($R^2=0.98$) and Temkin ($R^2=0.93-0.94$) models compared to Freundlich model ($R^2=0.97-0.96$). Cadmium uptake on grape biochar was more than apple biochar, which maximum mono layer adsorption (q_{max}) were obtained 61.73 and 47.15 $mg g^{-1}$, for grape and apple biochars respectively. The separation factor of Langmuir (R_L) indicated that the sorption reaction of Cd^{2+} by grape and apple biochars ($R_L=0.15-0.50$) is favorable.