نشریه مدیریت خاک و تولید پایدار
جلد دهم، شماره چهارم، ۱۳۹۹
۱۱۹-۱۳۶
http://ejsms.gau.ac.ir
DOI: 10.22069/ejsms.2021.16088.1858

حذف فلزات سنگین روی و کادمیوم از فاضلاب صنعتی با استفاده از جاذب‌های آلی و نانو اکسیدهای فلزی

معصومه زنگی‌آبادی[۱] و *نجمه یزدان‌پناه[۲]

[۱]دانش‌آموخته کارشناسی‌ارشد گروه مهندسی آب، واحد کرمان، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمان، ایران،
[۲]دانشیار گروه مهندسی آب، واحد کرمان، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۰/۰۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۹/۲۹

چکیده

سابقه و هدف: امروزه به‌دلیل کاهش منابع آب، استفاده از آب‌های نامتعارف مانند پساب فاضلاب مورد توجه ویژه قرار گرفته است. وجود برخی فلزات سنگین در فاضلاب به‌ویژه در فاضلاب صنعتی موارد استفاده از پساب را محدود می‌سازد. پژوهش حاضر با هدف بررسی کارایی برخی جاذب‌های آلی و نانواکسید فلزها در حذف فلزات سنگین روی و کادمیوم از فاضلاب صنعتی انجام شد.

مواد و روش‌ها: این پژوهش در چهار مرحله شامل بررسی ۱) اثر جرم جاذب، ۲) اثر زمان تماس، ۳) اثر غلظت فلزات سنگین و ٤) اثر pH بر قابلیت جذب فلزات سنگین روی و کادمیوم از فاضلاب انجام شد. ابتدا فاضلاب با غلظت روی و کادمیوم به‌ترتیب برابر با ٤٠ و ٢٥ میلی‌گرم در لیتر تهیه شد. چهار جاذب شامل دو جاذب آلی (کاه گندم و الیاف خرما) و دو نانواکسید فلزی (نانو اکسید تیتانیوم و نانو اکسید آهن) هر یک در پنج سطح شامل ۰/۲، ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ گرم در لیتر استفاده شد. برای بررسی اثر زمان و نیز تعیین زمان تعادل، زمان‌های مختلف تماس برای هر جاذب اعمال شد. به‌علاوه، تأثیر pH بر کارایی جاذب‌ها در دامنه بین ۳ تا ٦ مورد بررسی قرار گرفت. هم‌چنین برای مطالعه اثر غلظت‌های مختلف روی و کادمیوم بر کارایی جاذب‌ها، سه سطح آلودگی از ترکیب ٤٠، ٨٠ و ١٢٠ میلی‌گرم روی در لیتر و ٢٥، ٥٠ و ٧٥ میلی‌گرم کادمیوم در لیتر مورد مطالعه قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که با افزایش میزان مصرف جاذب، میزان جذب فلزات سنگین روی و کادمیوم افزایش یافت. با افزایش میزان مصرف جاذب‌های الیاف خرما، کاه گندم، نانو اکسید تیتانیوم و نانو اکسید آهن از ۰/۲ به ۲ گرم در لیتر، میزان جذب عنصر روی به‌ترتیب ٤٩/٤، ١٧/١، ١٣/١ و ١١/٤ درصد و میزان جذب کادمیوم به‌ترتیب ٤١/١، ٣/٨، ١٨/٠ و ١/٥ درصد افزایش نشان داد. در مجموع، مصرف ۱/۵ گرم در لیتر الیاف خرما، به‌عنوان حد بهینه این جاذب در حذف روی (۸۷/۲ درصد) و کادمیوم (٤٦/٢ درصد) از فاضلاب مصنوعی با غلظت روی و کادمیوم به‌ترتیب ٤٠ و ٢٥ میلی‌گرم در لیتر شناخته شد. مدت زمان رسیدن به شرایط تعادل برای هر دو فلز در تیمارهای کاه گندم، الیاف

* مسئول مکاتبه: nyazdanpanah@iauk.ac.ir

خرما، نانو اکسید تیتانیوم و نانو اکسید آهن به‌ترتیب ۳۰۰، ۱۲۰، ۳۰ و ۳۰ دقیقه تعیین شد. در واقع، نانواکسید فلزها سریع‌تر از جاذب‌های آلی به شرایط تعادل رسیدند. جاذب‌های آلی در pH برابر با ٦ و نانواکسیدهای فلزی در pH برابر با ٤، بیش‌ترین کارایی در جذب روی داشتند، در حالی‌که بیش‌ترین کارایی در جذب کادمیوم توسط جاذب کاه گندم در pH ٥، الیاف خرما در pHهای ٦ و ۳، نانو اکسید تیتانیوم در pHهای ٤ و ۳ و نانو اکسید آهن در pHهای ٤ و ٥ مشاهده شد. هم‌چنین مشخص شد که جاذب‌های آلی در سطوح کم‌تر آلودگی و نانواکسید فلزها در سطوح بالاتر آلودگی، کارایی بیش‌تری در حذف فلزات سنگین مورد مطالعه داشتند.

نتیجه‌گیری: یافته‌های این پژوهش نشان داد که در فرآیند تصفیه فاضلاب از فلزات روی و کادمیوم، جاذب‌های آلی دارای مقدار جذب بیش‌تر و در عوض جاذب‌های نانو دارای سرعت جذب بیش‌تری در رسیدن به شرایط تعادل هستند.

واژه‌های کلیدی: آلودگی، جاذب آلی، زمان تعادل، عناصر سنگین، نانو اکسید

مقدمه

امروزه رشد جمعیت از یک طرف و کاهش منابع آبی از طرف دیگر، سبب استفاده قابل‌توجه از منابع نامتعارف آب مانند پساب‌های شهری، صنعتی و کشاورزی شده است (۱۰ و ۱۹). با توجه به این شرایط، استفاده از پساب در کشاورزی دارای مزیت‌های متعددی است زیرا جایگزین مناسبی برای آب‌های با کیفیت مطلوب است که در کشاورزی استفاده می‌شوند و همچنین مواد غذایی موجود در فاضلاب، نیاز گیاهان به مصرف کود را کاهش خواهد داد (۲۱). بنابراین در بسیاری از شهرهای بزرگ و صنعتی، پساب‌های شهری و صنعتی به‌عنوان منبع ارزان قیمت و مطمئن با امکان دسترسی دائم شناخته شده‌اند.

استفاده از پساب به‌ویژه پساب صنعتی در اراضی کشاورزی، به‌دلیل احتمال وجود برخی آلاینده‌ها (به‌ویژه فلزات سنگین) در آن‌ها اثرات مخربی بر محیط زیست می‌گذارد (۱۵). در واقع، فلزات سنگین به‌دلیل سمیت و تخریب زیستی بالایی که دارند و این‌که از طریق زنجیره غذایی در بافت‌های زنده تجمع می‌کنند، نه تنها برای گیاهان و حیوانات بلکه برای انسان‌ها هم مشکل‌زا هستند (۲۱). روی یکی از فلزات سنگین است که از طریق پساب کارخانه‌ها وارد آب‌های جاری می‌شود. حداکثر غلظت مجاز روی در آب آبیاری برای آبیاری مداوم اراضی کشاورزی ۲ میلی‌گرم در لیتر و برای آبیاری به‌مدت حداکثر ۲۰ سال در خاک‌های ریزبافت، ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر است (۳). کادمیوم نیز یکی از مهم‌ترین فلزات سنگین است که در صنایع مختلف کاربرد داشته و وجود بیش از حد آن در آب شرب باعث عوارض و بیماری‌هایی در انسان می‌شود (۲). بنابراین، در استفاده از آب‌های نامتعارف شهری و صنعتی باید ملاحظات زیست‌محیطی مورد توجه قرار گیرد (۲۵). حداکثر غلظت مجاز کادمیوم در آب آبیاری ۰/۰۱ میلی‌گرم در لیتر است (۳).

یکی از راه‌های حذف آلاینده‌های موجود در فاضلاب، استفاده از ضایعات ارزان‌قیمت کشاورزی است. استفاده از این ضایعات به‌عنوان جاذب از دو جنبه دارای اهمیت و نسبت به سایر موارد دارای برتری است: اول این‌که محصولات کشاورزی منابع

تجدیدپذیر هستند و دوم این‌که در مقایسه با سایر مواد، قیمت کم‌تری دارند (۱۸). در پژوهش‌های گذشته در ایران، منابع متعددی از ضایعات کشاورزی به‌عنوان جاذب فلزات سنگین مورد استفاده قرار گرفته است (۸، ١٤، ۱۹، ۲۰ و ۲۲). در برخی موارد، استفاده از ترکیبات آلی برای حذف فلزات سنگین از طریق تغییرات شیمیایی و تبدیل آن‌ها به کربن فعال انجام شده است (٦). اصلاح‌پذیری آسان، قابلیت حذف آلاینده‌ها، قیمت ارزان و امکان بازیابی مجدد و تولید کمپوست از آن‌ها از ویژگی‌های مثبت ضایعات یاد شده است (٢٤). زراعتکار و طاهریان (٢٠١٤) با بررسی عملکرد جاذب‌های مختلف آلی در جذب کادمیوم و کروم از محیط آبی بیان کردند که جاذب‌های آلی روش مؤثری برای حذف فلزات سنگین از فاضلاب صنعتی هستند (۲۷).

علاوه بر جاذب‌های آلی، استفاده از مواد جاذب در مقیاس نانو نیز به‌دلیل سطح ویژه بالا و وجود مکان‌های جذب در سطح آن‌ها، به‌طور فزاینده‌ای مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است (۱۳ و ١٦). از مزایای ترکیبات نانواکسید می‌توان به سرعت بالای سینتیک، ظرفیت بالا در جذب فلزات سنگین از فاضلاب اشاره کرد (۱، ۱۱ و ۲۳). با این وجود، استفاده از نانواکسیدهای فلزی به‌منظور کاهش آلودگی فلزات سنگین هنوز از نظر فنی با دشواری‌هایی همراه است که از آن جمله تمایل این ترکیبات به تجمع بر روی ذرات در محیط متخلخل و در نتیجه افزایش اندازه و کاهش کارایی آن‌ها است. از جمله جاذب‌های نانو می‌توان به نانوذرات دی اکسید تیتانیوم و اکسید آهن اشاره کرد که در سال‌های اخیر، با هدف تصفیه آب و نیز حذف آلاینده‌ها از محیط‌های آبی (٤، ۱۷ و ۲۸) مورد استفاده قرار گرفته است. نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم دارای تنوع بسیار زیادی بوده و به‌منظور حذف آلاینده‌های آلی و معدنی مورد استفاده قرار می‌گیرند (۵ و ۱۲). در این زمینه کابرا و همکاران (٢٠٠٤) کارایی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم را برای حذف فلزات سنگین کروم و نقره از محلول‌های آبی قابل قبول دانستند (۱۵). در پژوهشی، هو و شیپلی (۲۰۱۲) برای حذف فلزات سنگین مس، روی و سرب از نانو ذرات اکسید تیتانیوم استفاده کردند (۱۲). هم‌چنین کریمی تکانلو و همکاران (٢٠١٤) برای حذف فلز سنگین کادمیوم از فاضلاب از نانو ذرات آهن مغناطیسی استفاده کردند (١٦).

تاکنون پژوهش‌های متعددی در زمینه کارایی مواد آلی و نانو جاذب‌های مختلف بر جذب فلزات سنگین از فاضلاب انجام شده است (۱۳ و ۱۷). در پژوهشی زوار موسوی و ارجمندی (۲۰۱۰) روده خشک‌شده گوسفند را به‌عنوان یک جاذب مناسب و ارزان قیمت برای تصفیه و جذب فلزات سرب، مس و آهن از محلول آبی و پساب‌های صنعتی استفاده نمودند. آن‌ها دریافتند که مدت زمان لازم برای جذب ۲ ساعت بود و بیش‌ترین مقدار جذب در محدوده pH بین ٤ تا ۸ رخ داد. هم‌چنین مشخص شد که این جاذب کارایی بالاتری در جذب آهن نسبت به سایر فلزات دارد به‌طوری‌که مقدار ۱۱/۱۹ میلی‌مول آهن به‌ازای هر گرم جاذب، جذب شد (٢٦). در پژوهش دیگری، محوی و همکاران (۲۰۰۲) به بررسی کارایی الیاف طبیعی تفاله چای، پوست گردو، کاه برنج و کاه گندم در حذف کادمیوم پرداختند. این پژوهشگران دریافتند که با مصرف ۵۰ گرم از این جاذب‌ها، توانایی در جذب کادمیوم از محلولی با غلظت ۵ میلی‌گرم در لیتر، برای کاه گندم ۵۹/۳ درصد، برای کاه برنج ۷۰/۱ درصد، برای پوست گردو ۷۹/۳ درصد و برای تفاله چای ۹۷/۱ درصد بود. مصرف این جاذب‌ها نشان داد که قادرند درصدهای بالایی از کادمیوم را به‌ویژه در غلظت‌های پایین از محلول‌های آبی حذف نمایند (۱۹).

در مطالعه‌ای در مقیاس آزمایشگاهی، دیوبند و همکاران (۲۰۱۲) به بررسی کارایی نانو ذرات تهیه شده از خاکستر برگ سدر در حذف سرب از محیط‌های آبی پرداختند. آن‌ها اثر تغییر pH در دامنه ۳ تا ۸، زمان تماس بین ۵ تا ۱۲۰ دقیقه و مقدار جاذب بین ۱ تا ۵۰ گرم بر لیتر را در محلول آبی با غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر سرب مورد بررسی قرار دادند. نتایج این پژوهشگران نشان داد که با افزایش pH از ۳ تا ۵، کارایی جاذب افزایش ولی در pHهای بالاتر از ۵، یون‌های فلزی رسوب کردند. هم‌چنین افزایش زمان تماس باعث افزایش کارایی جذب شد و با افزایش مقدار جاذب، کارایی در ابتدا افزایش و سپس کاهش یافت. بر اساس نتایج پژوهش یادشده، سطح ویژه بالاتر نانو ذرات (۲۹/٥٦ مترمربع بر گرم) نسبت به ذرات با اندازه در مقیاس میلی‌متر (۱۷/۸۰ مترمربع بر گرم) باعث افزایش ظرفیت جاذب نانومتری تا حدود ٤ برابر بیش‌تر از ظرفیت جاذب میلی‌متری شد. این یافته بیانگر توانایی بالای نانو ذرات در جذب عنصر سرب از محیط‌های آبی است (۸).

با توجه به خشکسالی‌های اخیر و استفاده بی‌رویه از آب‌های زیرزمینی، اصلاح کیفیت آب برای استفاده از منابع آب موجود اهمیت ویژه‌ای دارد. بنابراین این پژوهش با هدف بررسی و مقایسه دو سری جاذب آلی و نانو ذرات در حذف فلزات سنگین روی و کادمیوم از ترکیب مصنوعی آلوده به این فلزات انجام شد. در این راستا، با ایجاد شرایط مختلف از نظر pH محیط، زمان تماس جاذب با محیط آبی، جرم جاذب مصرفی و سطوح مختلف آلودگی ناشی از دو فلز یادشده، کارایی جاذب‌های کاه گندم، الیاف خرما، نانو اکسید تیتانیوم و نانو اکسید آهن مورد ارزیابی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

در این مطالعه از سیستم ناپیوسته به‌منظور ایجاد شرایط بهینه برای حذف فلزات سنگین روی و کادمیوم از فاضلاب صنعتی مصنوعی استفاده شد. به‌منظور مقایسه بهتر، از دو دسته جاذب شامل جاذب‌های آلی و نانوجاذب‌های استفاده شد. جاذب‌های آلی شامل کاه گندم و الیاف خرما و نانوجاذب‌های فلزی شامل نانو اکسید تیتانیوم و نانو اکسید آهن بود. آزمایش‌ها در چهار مرحله به‌صورت فاکتوریل و در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شد. در این چهار مرحله ۱) تأثیر میزان مصرف جاذب، ۲) اثر زمان تماس و تعیین زمان تعادل، ۳) تأثیر غلظت آلاینده و ٤) اثر pH بر میزان جذب فلزات سنگین روی و کادمیوم از فاضلاب بررسی می‌شود. تمامی آزمایش‌ها در دمای کنترل‌شده ۱± ۲۵ درجه سانتی‌گراد و در سه تکرار انجام شد. غلظت یون‌های روی و کادمیوم در ٥۹٤ نمونه با استفاده از دستگاه جذب اتمی قرائت شد.

آماده‌سازی جاذب‌ها: ابتدا جاذب‌های آلی (الیاف خرما و کاه گندم)، در هوای محیط و در معرض نور خورشید قرار داده شد. پس از خشک‌شدن با استفاده از آسیاب برقی به‌صورت ذرات ریز و یکسان پودر و از الک ٤۰ مش (٤۰۰ میکرون) عبور داده شد. برای حذف گرد و غبار، پودر حاصل با آب مقطر شسته شد (۱٤) و سپس در درجه حرارت ٥۰ درجه سانتی‌گراد در داخل آون به‌مدت ٦ ساعت قرار داده شد تا خشک شود. هم‌چنین نانو اکسید تیتانیوم و نانو اکسید آهن از شرکت پیشگامان نانو مواد ایرانیان واقع در مشهد تهیه شد. خلوص نانوجاذب اکسید آهن بیش از ۹۹/٥ درصد و رنگ آن قرمز- قهوه‌ای با حداکثر اندازه ذرات ۲۰ نانومتر و سطح ویژه ٤۰ تا۸۰ متر مربع بر گرم بود. علاوه بر این، نانو اکسید تیتانیوم با ساختار چهارضلعی و خلوص بیش از ۹۹ درصد و به رنگ

سفید بود که حداکثر اندازه ۲۰ نانومتر و سطح ویژه ۱۰ تا ٤٥ متر مربع بر گرم داشت.

تهیه فاضلاب مصنوعی: برای شبیه‌سازی دقیق‌تر فاضلاب، در ابتدا نمونه‌ای از فاضلاب شهرک صنعتی خضراء کرمان تهیه شد و سپس هدایت الکتریکی (EC) و اسیدیته (pH) آن اندازه‌گیری شد. مقدار EC و pH فاضلاب به‌ترتیب برابر با ١٦ دسی‌زیمنس بر متر و ٦/٦ بود. سپس بر مبنای ویژگی‌های فاضلاب شهرک صنعتی، در محیط آبی فاضلاب مصنوعی تهیه شد. به این منظور، فاضلاب مصنوعی دارای ٤٠ میلی‌گرم بر لیتر یون فلزی روی از منبع نیترات روی و ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر یون کادمیوم با منبع نیترات کادمیوم با شوری ۱۳/۸ دسی‌زیمنس بر متر ساخته شد. هم‌چنین برای تنظیم EC فاضلاب، از NaCl با غلظت ۰/۱ درصد وزنی استفاده شد.

مرحله اول: بررسی کارایی جاذب‌ها در جرم‌های مختلف: به‌منظور مطالعه و تعیین کارایی جاذب‌ها، هر یک از جاذب‌ها در ۵ سطح مصرف شامل ۰/۲، ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ گرم در لیتر در تماس با فاضلاب قرار گرفت. فاضلاب مورد استفاده در این مرحله با استفاده از ترکیب ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر کادمیوم و ٤٠ میلی‌گرم بر لیتر روی در pH برابر با ٦ تهیه شد. هر مخلوط به‌مدت دو ساعت با ۱۲۰ دور در دقیقه همزده شد. سپس به مدت ۵ دقیقه در دستگاه سانتریفیوژ با دور ۳۵۰۰ قرار داده و در محلول صاف شده، غلظت روی و کادمیوم اندازه‌گیری شد (١٤).

مرحله دوم: مطالعه اثر زمان تماس: به منظور بررسی اثر زمان تماس و مدت زمان لازم برای رسیدن به زمان تعادل، مقدار یک گرم از هر جاذب به یک لیتر فاضلاب حاوی ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر کادمیوم و ٤٠ میلی‌گرم بر لیتر روی اضافه شد. در این مرحله از آزمایش، pH ثابت و برابر با ٦ تنظیم شد. مخلوط حاصل در زمان‌های مشخص برای هر جاذب با ۱۲۰ دور در دقیقه همزده شد. زمان‌های درنظرگرفته شده برای الیاف خرما ۳۰، ۹۰،٦٠، ۱۲۰، ۱۵۰، ۱۸۰، ٢٤٠، ۳۰۰ و ۳٦٠ دقیقه و برای کاه گندم ۳۰،٦٠، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰، ۱۸۰، ٢٤٠، ۳۰۰، ٤٨٠، ٦٦٠ و ٨٤٠ دقیقه بود. هم‌چنین زمان‌های مورد مطالعه برای نانو اکسید تیتانیوم و نانو اکسید آهن به‌طور مشابه ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ٦٠، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ دقیقه در نظر گرفته شد. در پایان مخلوط حاصل از هر مرحله، به‌مدت ۵ دقیقه در دستگاه سانتریفیوژ با دور ۳۵۰۰ قرار داده شد (١٤ و ١٩). در ادامه نمونه‌ها از صافی عبور داده و غلظت فلزات روی و کادمیوم در محلول صاف‌شده با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد.

مرحله سوم: مطالعه اثر غلظت‌های مختلف روی و کادمیوم: در این مرحله از آزمایش، سطوح مختلف آلودگی ناشی از غلظت‌های متفاوت یون‌های کادمیوم و روی در فاضلاب ایجاد شد. سه سطح آلودگی ناشی از روی به میزان ٤٠، ۸۰ و ۱۲۰ میلی‌گرم بر لیتر و کادمیوم به میزان ۲۵، ۵۰ و ۷۵ میلی‌گرم بر لیتر تهیه شد. سپس در شرایط آزمایشگاهی و در pH برابر با ٦، یک گرم از هر جاذب به‌طور جداگانه در تماس با یک لیتر از محلول حاوی این سطوح آلودگی قرار داده شد. مشابه مراحل قبل، این مخلوط به‌مدت دو ساعت با ۱۲۰ دور در دقیقه همزده و سپس به مدت ۵ دقیقه در دستگاه سانتریفیوژ با دور ۳۵۰۰ قرار داده شد. در پایان، غلظت کادمیوم و روی در محلول صاف شده به‌وسیله دستگاه جذب اتمی قرائت شد (۱۹ و ۲۷).

مرحله چهارم: بررسی اثر pH: به منظور مطالعه اثر pH بر کارایی جاذب‌ها، مقدار یک گرم در لیتر از هر کدام از جاذب‌های آلی و نانواکسید فلزها در فاضلاب با سطح آلودگی ٤٠ میلی‌گرم بر لیتر یون فلزی روی و

۲۵ میلی‌گرم بر لیتر یون کادمیوم استفاده شد. سپس با استفاده از بافرهای مختلف مانند بافر استات (اسید استیک و استات سدیم) یک نرمال، pH محلول در مقادیر ۳، ٤، ۵ و ٦ در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد تنظیم شد. مخلوط جاذب و فاضلاب در pHهای متفاوت با استفاده از همزن برقی به‌مدت دو ساعت با ۱۲۰ دور در دقیقه به‌طور کامل مخلوط و به‌هم زده شد. مخلوط حاصل به‌مدت ۵ دقیقه در دستگاه سانتریفیوژ با دور ۳۵۰۰ قرار داده و در ادامه نمونه‌ها از کاغذ صافی واتمن ۰/۲ میکرون عبور داده شد (١٦ و ١٧). در پایان، غلظت فلزات روی و کادمیوم در محلول صاف‌شده با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد.

تجزیه و تحلیل داده‌ها: به‌منظور بررسی کارایی جاذب‌های مختلف در حذف دو فلز سنگین روی و کادمیوم از فاضلاب، از رابطه زیر برای تعیین درصد جذب فلز سنگین استفاده شد:

$$A\% = (\frac{C_0 - C_f}{C_0}) \times 100 \qquad (۱)$$

که در آن، A میزان جذب فلز سنگین بر حسب درصد، C_0 غلظت اولیه یا غلظت ورودی فلز سنگین بر حسب میلی‌گرم بر لیتر و C_f غلظت نهایی یا غلظت خروجی فلز سنگین بر حسب میلی‌گرم بر لیتر است.

به‌منظور تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها، تجزیه واریانس با استفاده از نرم‌افزار SPSS انجام شد. با توجه به این‌که این پژوهش در چهار مرحله انجام شد بنابراین تحلیل داده‌ها در این چهار مرحله به شرح زیر انجام شد. مرحله اول (تأثیر مقدار مصرف جاذب) به‌صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی و با بررسی اثر دو عامل نوع جاذب (در چهار سطح) و میزان مصرف جاذب (در پنج سطح) انجام شد. در مرحله دوم، از آن‌جا که زمان تماس برای جاذب‌های مختلف، متفاوت بود (برای الیاف خرما، کاه گندم، نانو اکسید تیتانیوم و نانو اکسید آهن به‌ترتیب در ۹، ۱۱، ۸ و ۸ سطح) و از طرفی، غلظت روی و کادمیوم با یکدیگر متفاوت بود، بنابراین زمان تماس به‌عنوان تنها منبع تغییر مؤثر بر جذب فلزات سنگین در این مرحله مدنظر قرار گرفت. آزمایش در این مرحله در قالب طرح کاملاً تصادفی برای هر جاذب به‌طور جداگانه انجام شد. مرحله سوم (تأثیر سطوح مختلف آلودگی) و چهارم (اثر pH) هر دو به‌صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شد. در مرحله سوم، دو عامل نوع جاذب (چهار سطح) و غلظت آلاینده (سه سطح) و در مرحله چهارم اثر دو عامل نوع جاذب و pH هر دو در چهار سطح بررسی شد. همه آزمایش‌ها در سه تکرار انجام شد. در موارد معنی‌دار بسته به جدول تجزیه واریانس، مقایسه میانگین بین تیمارهای مختلف با استفاده از آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد بر اساس سه تکرار هر تیمار انجام شد.

نتایج و بحث

تأثیر مقدار مصرف جاذب: نتایج تجزیه واریانس تأثیر نوع و کاربرد جرم‌های مختلف جاذب‌ها بر غلظت باقی‌مانده یون‌های فلزی روی و کادمیوم در محلول آبی در جدول ۱ ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، هم نوع و هم میزان مصرف آن و هم‌چنین اثر متقابل این دو عامل بر غلظت باقیمانده فلزات سنگین مورد مطالعه اثر معنی‌دار ($P<۰/۰۵$) دارد. این موضوع نشان از تفاوت معنی‌دار بین مواد جاذب مختلف و نیز میزان مصرف آن‌ها بر کارایی جاذب در حذف فلزات سنگین از فاضلاب دارد.

جدول ۱- نتایج تجزیه واریانس اثر نوع و میزان مصرف جاذب بر غلظت باقیمانده فلزات سنگین روی و کادمیوم.

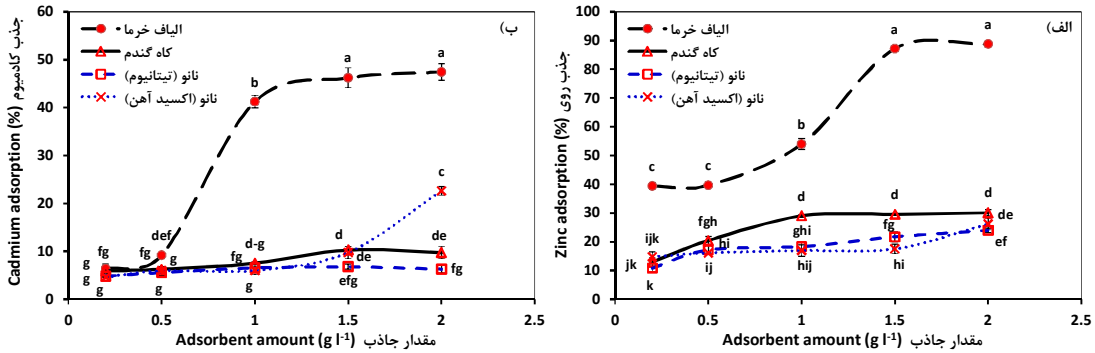
Table 1. Analysis of variance for the effect of adsorbent type and application rate on the residual concentrations of Zn and Cd heavy metals.

میانگین مربعات Mean of Squares		درجه آزادی	منبع تغییر
کادمیوم Cadmium	روی Zinc	Degree of Freedom	Source of variance
112.2*	1063.9*	3	نوع جاذب Adsorbent (A)
39.2*	190.1*	4	میزان مصرف جاذب Application rate (B)
18.7*	51.1*	12	A×B
0.24	1.13	40	خطا Error

* معنی‌داری در سطح احتمال پنج درصد.

* significant at the 5% level of probability.

شکل ۱ الف روند تغییرات درصد جذب روی به‌وسیله چهار جاذب آلی و معدنی را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با افزایش مصرف جاذب از ۰/۲ تا ۲ گرم در لیتر، میزان جذب روی در همه جاذب‌ها افزایش معنی‌داری نشان می‌دهد که البته بیش‌ترین میزان افزایش مربوط به الیاف خرما است. با این افزایش جرم مصرف، درصد افزایش جذب برای الیاف خرما، کاه گندم، نانو اکسید تیتانیوم و نانو اکسید آهن به‌ترتیب برابر با ٤٩/٤، ١٧/١، ١٣/١ و ١١/٤ درصد بود. مصرف ۲ گرم در لیتر الیاف خرما باعث جذب ۸۸/۸ درصد روی از فاضلاب شد که بیش‌ترین درصد جذب در مقایسه با سایر جاذب‌ها بود که از لحاظ آماری با غلظت ۱/۵ گرم در لیتر (۸۷/۲ درصد) تفاوت معنی‌داری نداشت. مصرف ۲ گرم در لیتر کاه گندم، نانو اکسید آهن و نانو اکسید تیتانیوم به‌ترتیب ٣٠/١، ٢٦/٢ و ٢٤/٠ درصد حذف روی را در پی داشت. اختلاف معنی‌دار جذب روی توسط الیاف خرما در مقایسه با سایر جاذب‌ها، در سطوح پایین جرم هم مشاهده شد به‌طوری‌که در سطح ۰/۲ گرم در لیتر، جذب روی توسط الیاف خرما بین ٢٤/٧ تا ٢٨/٦ درصد بیش‌تر از سایر جاذب‌ها بود. بیش‌ترین درصد افزایش جذب روی توسط الیاف خرما با افزایش جرم از ۱ به ۱/۵ گرم در لیتر مشاهده شد و پس از آن، اختلاف معنی‌داری بین دو سطح ۱/۵ و ۲ گرم در لیتر مشاهده نشد (شکل ۱ الف). بنابراین جرم ۱/۵ گرم در لیتر الیاف خرما به‌عنوان بهترین سطح این جاذب در جذب روی (۸۷/۲ درصد) شناخته شد. کاه گندم نیز به‌طور معنی‌داری کارایی بیش‌تری نسبت به جاذب‌های نانواکسید در حذف روی نشان داد. این یافته نشان از کارایی بیش‌تر ترکیبات آلی نسبت به نانواکسیدها در حذف روی از فاضلاب دارد.



شکل ۱- درصد جذب روی (الف) و کادمیوم (ب) در مقادیر مختلف مصرف جاذب‌های آلی و نانوجاذب‌ها شامل الیاف خرما، کاه گندم، نانو اکسید تیتانیوم و نانو اکسید آهن. حروف مشابه در هر شکل بیانگر عدم اختلاف معنی‌دار در جذب فلز سنگین است.

Figure 1. The adsorption percentage of zinc (a) and cadmium (b) at different application rates of organic and Nano adsorbents including palm fiber, wheat straw, titanium nano oxide and iron nano oxide. Similar letters indicate no significant differences in the adsorption of each heavy metal.

نتایج مقایسه کارایی جاذب‌ها در حذف یون کادمیوم نشان داد که بیش‌ترین جذب (٤٧/٥ درصد) در سطح ۲ گرم در لیتر الیاف خرما رخ داد که از لحاظ آماری با غلظت ۱/۵ گرم در لیتر (٤٦/۲) تفاوت معنی‌داری نداشت (شکل ۱ ب). در بین جاذب‌ها، الیاف خرما و نانو اکسید تیتانیوم، به‌ترتیب بیش‌ترین و کم‌ترین کارایی را در جذب کادمیوم داشتند. افزایش مصرف جاذب‌ها به‌ویژه الیاف خرما باعث افزایش معنی‌دار کارایی آن‌ها شد. افزایش مصرف از ۰/۲ به ۲ گرم در لیتر الیاف خرما، کاه گندم، نانواکسید آهن و نانواکسید تیتانیوم به‌ترتیب باعث افزایش ٤١/١، ۳/۸، ۱۸/۰ و ۱/۵ درصد جذب شد. در جرم‌های پایین جاذب، اختلاف معنی‌داری بین کارایی جاذب‌ها در جذب کادمیوم وجود نداشت درحالی‌که با افزایش مصرف الیاف خرما از ۰/۵ به ۱ گرم در لیتر، جذب کادمیوم با شیب زیادی افزایش یافت. با توجه به عدم اختلاف معنی‌دار بین دو سطح ۱/۵ و ۲ گرم در لیتر الیاف خرما، جرم بهینه این جاذب، ۱/۵ گرم در لیتر با کارایی حذف ٤٦/۲ درصد کادمیوم از فاضلاب تعیین شد.

افزایش کارایی جاذب‌ها بویژه الیاف خرما در جذب فلزات سنگین روی و کادمیوم با افزایش جرم جاذب را می‌توان به افزایش تعداد جایگاه‌های قابل‌دسترس جاذب ارتباط داد. با افزایش مقدار جاذب، تعداد جایگاه‌های قابل دسترس افزایش یافته و کارایی جاذب برای حذف یون های فلزی افزایش می‌یابد (۷ و ۲۲). حیدری و همکاران (۲۰۱۰) کارایی نانوجاذب حفره MCM-41[1] اصلاح‌شده را در حذف یون‌های فلزی سرب، نیکل و کادمیوم از محلول آبی بررسی کردند. آن‌ها دریافتند که در مقادیر بالاتر جرم جاذب، فرآیند جذب کامل می‌شود به طوری‌که در مقدار بیش‌تر از ۵ گرم در لیتر جاذب، غلظت یون‌های کادمیوم، نیکل و سرب در محلول به صفر می‌رسد. آن‌ها عنوان داشتند که با افزایش مقدار جاذب به‌دلیل افزایش سطح نمونه و حفرات میانی آن، تعداد مکان‌های فعال برای کمپلکس نمودن یون‌های فلزات افزایش می‌یابد (۱۱). در پژوهش دیگری اثر الیاف خرما در مقادیر ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳ گرم در لیتر برای جذب سرب و کروم با غلظت ۸ میلی‌گرم بر لیتر بررسی و مشخص شد که جرم ۰/۳ گرم در لیتر

1- Mobile Composition of Matter No. 41

این جاذب، بیش‌ترین کارایی را دارد (۲۲). دلیل این موضوع به افزایش تعداد جایگاه‌های فعال در دسترس جاذب در اثر افزایش مصرف آن مرتبط دانسته شد. علاوه بر افزایش سطح فعال جاذب، عوامل دینامیکی مانند افزایش میزان برخورد و افزایش باندهای آزاد بر روی جاذب نیز متأثر از میزان مصرف جاذب است (۷).

اثر زمان تماس: نتایج تجزیه واریانس اثر زمان تماس بر کارایی چهار جاذب کاه گندم، الیاف خرما، نانو اکسید تیتانیوم و نانو اکسید آهن به‌ترتیب در جدول‌های ۲ تا ۵ آمده است. به‌دلیل تفاوت در زمان تماس جاذب‌ها و نیز غلظت فلزات روی و کادمیوم در فاضلاب مصنوعی، از زمان به‌عنوان تنها منبع تغییر در این مرحله استفاده شد. به‌طور مشابهی، زمان تماس هر چهار جاذب مورد مطالعه، اثر معنی‌داری ($P<۰/۰۱$) بر حذف دو فلز سنگین روی و کادمیوم از فاضلاب مصنوعی دارد.

جدول ۲- نتایج تجزیه واریانس اثر زمان بر غلظت باقی‌مانده فلزات سنگین روی و کادمیوم در اثر مصرف کاه گندم.

Table 2. Analysis of variance for the effect of time on the residual concentration of heavy metals due to the application of wheat straw.

منبع تغییر Source of variance	درجه آزادی Degree of Freedom	میانگین مربعات Mean of Squares	
		روی Zinc	کادمیوم Cadmium
زمان Time	10	1259.8**	597.4**
خطا Error	22	1.25	2.04

** معنی‌داری در سطح احتمال یک درصد.

** significant at the 1% level of probability.

جدول ۳- نتایج تجزیه واریانس اثر زمان بر غلظت باقی‌مانده فلزات سنگین روی و کادمیوم در اثر مصرف الیاف خرما.

Table 3. Analysis of variance for the effect of time on the residual concentration of heavy metals due to the application of palm fiber.

منبع تغییر Source of variance	درجه آزادی Degree of Freedom	میانگین مربعات Mean of Squares	
		روی Zinc	کادمیوم Cadmium
زمان Time	8	2119.1**	768.5**
خطا Error	18	2.18	2.64

** معنی‌داری در سطح احتمال یک درصد.

** significant at the 1% level of probability.

جدول ٤- نتایج تجزیه واریانس اثر زمان بر غلظت باقیمانده فلزات سنگین روی و کادمیوم در اثر مصرف نانو اکسید تیتانیوم.

Table 4. Analysis of variance for the effect of time on the residual concentration of heavy metals due to the application of titanium nano oxide.

منبع تغییر Source of variance	درجه آزادی Degree of Freedom	میانگین مربعات Mean of Squares	
		روی Zinc	کادمیوم Cadmium
زمان Time	7	75.3**	16.8**
خطا Error	16	1.07	1.14

** معنی‌داری در سطح احتمال یک درصد.

** significant at the 1% level of probability.

جدول ۵- نتایج تجزیه واریانس اثر زمان بر غلظت باقی‌مانده فلزات سنگین روی و کادمیوم در اثر مصرف نانو اکسید آهن.

Table 5. Analysis of variance for the effect of time on the residual concentration of heavy metals due to the application of iron nano oxide.

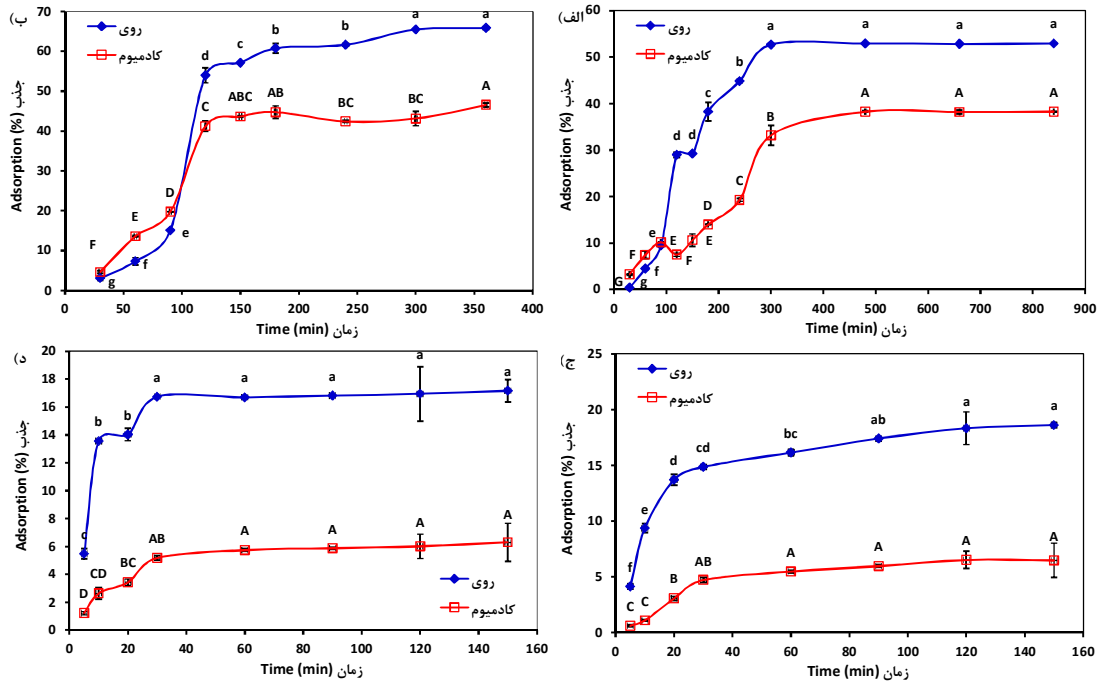
منبع تغییر Source of variance	درجه آزادی Degree of Freedom	میانگین مربعات Mean of Squares	
		روی Zinc	کادمیوم Cadmium
زمان Time	7	1259.8**	597.4**
خطا Error	16	1.81	1.09

** معنی‌داری در سطح احتمال یک درصد.

** significant at the 1% level of probability.

شکل ۲ روند تغییرات کارایی جذب فلزات روی و کادمیوم با تغییر در زمان تماس را به‌ترتیب برای جاذب‌های کاه گندم، الیاف خرما، نانو اکسید تیتانیوم و نانو اکسید آهن نشان می‌دهد. با افزایش زمان تماس، میزان جذب هر دو فلز تا رسیدن به حداکثر جذب به‌طور معنی‌داری افزایش نشان می‌دهد. یکی از دلایل احتمالی این است که در زمان‌های اولیه، غلظت یون فلزی موجود در فاضلاب زیاد بوده و بنابراین تعداد زیاد برخورد مؤثر بین یون‌های فلزات سنگین و مکان‌های جذب، باعث سرعت بیش‌تر جذب در زمان‌های ابتدایی می‌شود. با گذشت زمان بخش بیش‌تری از مکان‌های جذب اشغال شده و بنابراین سرعت جذب کاهش پیدا می‌کند (١٤).

هم‌چنین مدت زمان لازم برای رسیدن به حداکثر جذب، بسته به جاذب و منبع آلودگی متفاوت است. بر اساس روند تغییرات، مدت زمان لازم برای رسیدن به این شرایط تعادل در تیمارهای کاه گندم، الیاف خرما، نانو اکسید تیتانیوم و نانو اکسید آهن برای جذب یون فلزی روی به‌ترتیب ۳۰۰، ۱۲۰، ۳۰ و ۳۰ دقیقه (شکل ۲ الف) و برای جذب کادمیوم به‌ترتیب ۳۰۰، ۱۲۰، ۳۰ و ۳۰ دقیقه (شکل ۲ ب) بود. در زمان تعادلی، درصد جذب فلز روی برای جاذب‌های یادشده به‌ترتیب برابر با ۵۲/۷، ۵٤/۰، ١٤/٩ و ١٦/٧ درصد و درصد جذب یون کادمیوم به‌ترتیب برابر با ۳۳/۲، ٤١/٢، ٤/٧ و ۵/۲ درصد بود. این نتایج نشان می‌دهد که جذب یون‌های روی و کادمیوم توسط نانوجاذب‌ها با سرعت بیش‌تری نسبت به جاذب‌های آلی انجام می‌شود. در عوض، درصد جذب در زمان تعادل توسط جاذب‌های آلی بیش‌تر از نانواکسید فلزها است. هم‌چنین در همه جاذب‌ها، روی جذب بیش‌تری نسبت به کادمیوم نشان داد. از نتایج چنین بر می‌آید که جاذب‌های آلی با توجه به کارایی بیش‌تر در جذب، به زمان بیش‌تری برای رسیدن به تعادل نیاز داشته باشند. دلیل احتمالی جذب بیش‌تر روی نسبت به کادمیوم نیز دامنه غلظت‌های بیش‌تر آن نسبت به کادمیوم است (۹ و ١٤).



شکل ۲- اثر زمان در جذب روی و کادمیوم توسط جاذب‌های کاه گندم (الف)، الیاف خرما (ب)، نانو اکسید تیتانیوم (ج) و نانو اکسید آهن (د). برای هر جاذب، حروف مشابه کوچک و بزرگ به‌ترتیب بیانگر عدم اختلاف معنی‌دار در جذب روی و کادمیوم در زمان‌های مختلف است.

Figure 2. Effect of time on the adsorption of zinc and cadmium by wheat straw (a), palm fiber (b), titanium nano oxide (c) and iron nano oxide (d). For each absorbent, similar upper and lower case letters indicate no significant difference among respectively Zn and Cd adsorption at different times.

از دلایل احتمالی سرعت جذب بیش‌تر فلزات سنگین به‌وسیله نانواکسید فلزها نسبت به جاذب‌های آلی، می‌توان به اندازه ذرات اشاره کرد. با ریزتر شدن اندازه ذرات جاذب و افزایش سطح ویژه آن‌ها، امکان تماس بیش‌تر یون‌ها با گروه‌های عاملی موجود در ساختار جاذب در زمان کوتاه‌تری فراهم می‌شود. به‌عبارت دیگر، در اثر مصرف نانوجاذب‌ها، بین یون‌های فلز سنگین موجود در محلول و یون‌های جذب‌شده توسط جاذب تعادل سریع‌تر ایجاد می‌شود. پس از برقراری تعادل، تماس یون‌ها با جاذب تأثیر چندانی بر مقدار جذب نداشته و به همین دلیل در زمان تعادل، کارایی نانواکسید فلزها به اندازه جاذب‌های آلی نخواهد بود. در واقع، با افزایش زمان تماس جاذب، امکان برخورد بیش‌تر یون‌ها با جاذب فراهم شده و میزان جذب افزایش پیدا می‌کند (۱۰). در پژوهش‌های قبلی نیز زمان‌های متفاوتی برای جاذب‌های مختلف جهت رسیدن به شرایط تعادل به‌دست آمده است. برای نمونه محمدی گله‌زن و شامحمدی (۲۰۱۳) حداکثر زمان تعادل در غلظت ۵ میلی‌گرم در لیتر جاذب‌های کربن فعال، پوسته فندق، خاک اره و پوسته بادام برای حذف نیکل از محیط آبی را به‌ترتیب برابر با ۶۰، ۷۵، ۱۲۰ و ۱۵۰ دقیقه تعیین نمودند (۲۰).

تأثیر سطوح مختلف آلودگی ناشی از روی و کادمیوم: نتایج تجزیه واریانس مربوط به اثر نوع جاذب و منبع آلودگی بر غلظت باقی‌مانده فلزات

سنگین روی و کادمیوم در جدول ٦ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که اثر دو عامل یادشده و هم‌چنین اثر متقابل آن‌ها بر غلظت فلزات سنگین معنی‌دار ($P<۰/۰۵$) است. در واقع، علاوه بر نوع جاذب، میزان آلودگی محلول آبی به فلزات سنگین بر کارایی جاذب‌ها در حذف این فلزات اثر معنی‌داری دارد.

جدول ٦- نتایج تجزیه واریانس مربوط به اثر نوع جاذب و منبع آلودگی بر جذب فلزات سنگین روی و کادمیوم.

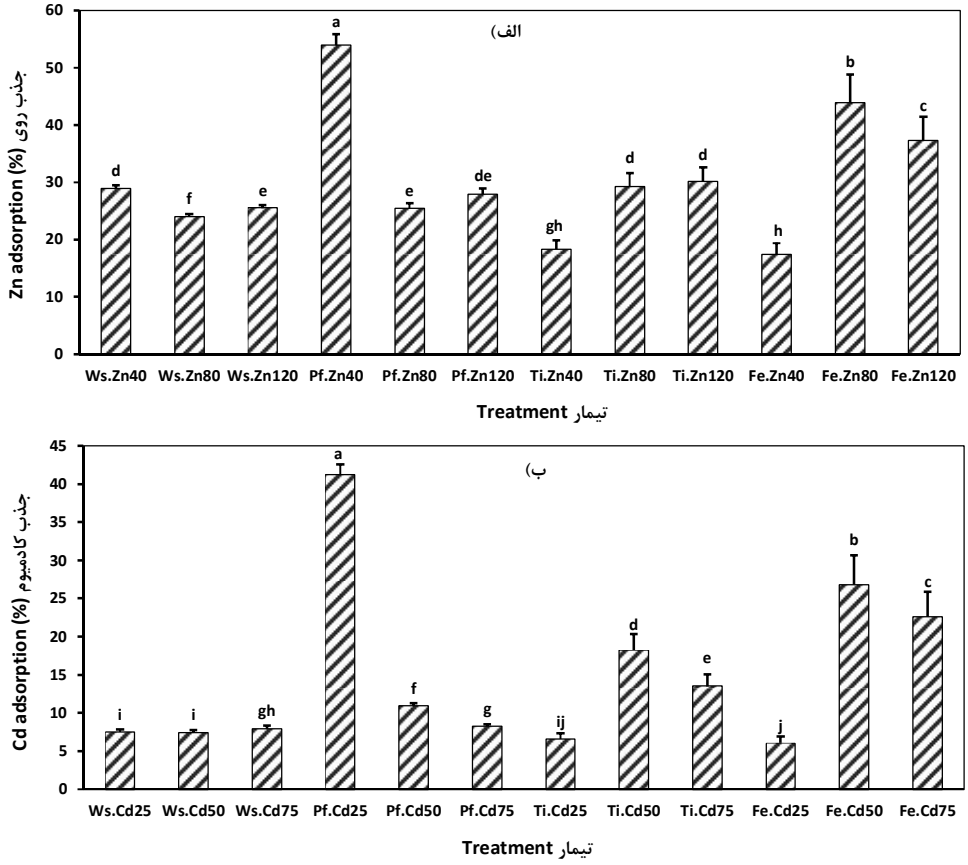
Table 6. Analysis of variance for the effect of adsorbent type and pollution source on the absorption of heavy metals.

میانگین مربعات Mean of Squares		درجه آزادی	منبع تغییر
کادمیوم Cadmium	روی Zinc	Degree of Freedom	Source of variance
51.6*	91.7*	3	نوع جاذب Adsorbent (A)
4682.5*	7491.3*	2	غلظت آلاینده Contaminant Conc. (B)
51.8*	122.9*	6	A×B
2.1	7.4	16	خطا Error

* معنی‌داری در سطح احتمال پنج درصد.

* significant at the 5% level of probability.

نتایج مقایسه میانگین بین درصد جذب روی و کادمیوم در سطوح مختلف آلودگی به‌ترتیب در شکل ۳ نشان داده شده است. در سطوح آلودگی ٤۰، ۸۰ و ۱۲۰ میلی‌گرم بر لیتر روی، بیش‌ترین درصد جذب یون فلز روی به‌ترتیب توسط الیاف خرما (٥٤/۰ درصد)، نانو اکسید آهن (٤۳/۹ درصد) و نانو اکسید آهن (۳۷/۳ درصد) رخ داده است (شکل ۳ الف). هم‌چنین طبق شکل ۳ ب، در سطوح آلودگی ۲٥، ٥۰ و ۷٥ میلی‌گرم بر لیتر کادمیوم، بیش‌ترین درصد جذب یون فلز کادمیوم به‌ترتیب توسط الیاف خرما (٤۱/۲ درصد)، نانو اکسید آهن (۲٦/۸ درصد) و نانو اکسید آهن (۲۲/٦ درصد) صورت گرفته است. جذب هر دو یون فلزی روی و کادمیوم توسط جاذب‌های مختلف نشان می‌دهد که به‌طورکلی، در غلظت‌های پایین، جاذب‌های آلی به‌ویژه الیاف خرما کارایی بیش‌تری داشته درحالی‌که، با افزایش غلظت فلز سنگین در محلول آبی، جذب آن توسط نانواکسید فلزها بیش‌تر از جاذب‌های آلی است. در پژوهشی جهانگیری و عامری (۲۰۱۷) دریافتند که با افزایش غلظت اولیه کادمیوم در محیط ابی، میزان جذب آن توسط جاذب کاه گندم ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. آن‌ها دلیل این موضوع را چنین بیان کردند که در غلظت پایین، مکان‌های خاصی از جذب قدرت جذب فلز را دارند که با افزایش غلظت فلز در محلول آبی، این مکان‌ها اشباع شده و کارایی جذب فلز کاهش پیدا می‌کند (١٤). هم‌چنین به‌نظر می‌رسد در نانوجاذب‌ها، نیروی محرکه انتقال جرم که با غلظت یون فلزی موجود در محلول و میزان اختلاط محلول رابطه مستقیم دارد، بیش‌تر شده و در نتیجه، میزان جذب افزایش می‌یابد (١٤).



شکل ۳- مقایسه میانگین بین درصد جذب فلزات سنگین روی (الف) و کادمیوم (ب) توسط کاه گندم (Ws)، الیاف خرما (Pf)، نانو اکسید تیتانیوم (Ti) و نانو اکسید آهن (Fe) در سطوح مختلف آلودگی فاضلاب. حروف مشابه در هر شکل بیانگر عدم اختلاف معنی‌دار در جذب فلز سنگین است.

Figure 3. Mean comparison among the adsorption of zinc (a) and cadmium (b) by wheat straw (Ws), palm fiber (PF), titanium nano oxide (Ti) and iron nano oxide (Fe) at different levels of pollution. Similar letters indicate no significant differences in the adsorption of each heavy metal.

تأثیر pH: نتایج تجزیه واریانس نشان از اثر معنی‌دار ($P<۰/۰۱$) نوع جاذب و pH و نیز اثر متقابل این دو عامل بر جذب روی و کادمیوم داشت (جدول ۷). هم‌چنین مشخص گردید که بین مقدار pH محلول و درصد جذب فلزات سنگین روی و کادمیوم توسط جاذب‌های آلی و نانواکسید فلزها روند منظمی وجود ندارد (شکل ٤). بیش‌ترین میزان جذب یون فلزی روی توسط کاه گندم و الیاف خرما به‌طور مشابه در pH برابر با ٦ (به‌ترتیب ۲۹/۰ و ٥٤/۰ درصد) و توسط نانو اکسید تیتانیوم و نانو اکسید آهن در pH برابر با ٤ (٤٥/٥ و ٥٤/۹ درصد) مشاهده شد (شکل ٤ الف). هم‌چنین بیش‌ترین درصد جذب یون کادمیوم توسط کاه گندم در pH برابر با ٥ (۲۳/۱ درصد) مشاهده شد. بیش‌ترین جذب کادمیوم توسط الیاف خرما در pH برابر با ٦ (٤۱/۲ درصد) رخ داد که از لحاظ آماری با میزان جذب در pH برابر با ۳ (۳۸/٥ درصد)، اختلاف معنی‌داری نداشت. بیش‌ترین جذب کادمیوم توسط نانواکسید تیتانیوم در pH برابر با ٤ (۳۱/۸ درصد) مشاهده شد که از لحاظ آماری با میزان جذب در pH برابر با ۳ (۲۹/۸ درصد) تفاوت معنی‌داری نداشت. هم‌چنین بیش‌ترین جذب کادمیوم توسط جاذب نانواکسید آهن در pH برابر با ٤ (٤۲/٦

درصد) رخ داد که از نظر آماری با pH برابر با ٥ (٤١/١ درصد) تفاوت معنی‌داری نداشت (شکل ٤ ب).

در مورد جاذب‌های آلی در pHهای کم‌تر از ٦، احتمالاً به دلیل اتصال پروتون‌ها در محیط اسیدی به سطح جاذب و در نتیجه ایجاد دافعه بین بار مثبت سطح جاذب و کاتیون موجود در فاضلاب، از کارایی جاذب کاسته می‌شود (١٤). نتایج دیوبند و همکاران (٢٠١٢) و هم‌چنین جهانگیری و عامری (٢٠١٧) نشان داد که با افزایش pH، به‌دلیل ترکیب یون‌های کادمیوم با گروه هیدروکسیل، یون‌های فلزی رسوب می‌کنند و رسوب این یون‌ها به‌طور هم‌زمان با فرایند جذب رخ می‌داد. تغییر pH از طریق تأثیر بر درجه یونیزاسیون یون‌های فلزی بر میزان جذب تأثیر می‌گذارد. در pHهای بالا به‌دلیل افزایش یون‌های هیدروکسید در محیط آبی، امکان ایجاد رسوبات هیدروکسید فلزی افزایش می‌یابد و در pHهای پایین با افزایش یون‌های H^+ رقابت بیش‌تری برای به‌دست آوردن مکان‌های جذبی جاذب‌ها با یون‌های فلزی ایجاد می‌شود (١٢). در این زمینه، نتایج متنوعی به‌دست آمده است. برای نمونه، کومار و چاولا (٢٠١٤) دریافتند که نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم در مقادیر ٠/٠١، ٠/١ و ٠/٥ گرم بر لیتر قادرند هم‌زمان فلزات سنگین چندگانه‌ای را از محلول آبی با pH برابر با ٨ جدا سازند (١٧). هم‌چنین نتایج بررسی دوان و همکاران (٢٠٠٨) نشان داد که با افزایش میزان pH محلول از ٤ به ٧، جذب کادمیوم توسط کاه گندم افزایش یافت (٩). در ارزیابی واجذبی فلزات سنگین مس، روی و سرب با استفاده از نانو ذرات اکسید تیتانیوم، هو و شیپلی (٢٠١٢) ابراز داشتند که واجذب این فلزات به pH محیط وابسته است و بیش از ٩٨ درصد از کل این فلزات در pH برابر با ٢ واجذب می‌شود (١٢). هم‌چنین کریمی تکانلو و همکاران (٢٠١٤) در مطالعه فرآیند جذب سطحی یون‌های کادمیوم در مقادیر pH حداقل برابر با ٥/٦، غلظت اولیه کادمیوم ١٠ میلی‌گرم بر لیتر، میزان مصرف جاذب یک میلی‌گرم در لیتر و زمان تماس ١٠ دقیقه دریافتند که نانو ذرات آهن مغناطیسی قادر است ٩٥ درصد از کادمیوم را از فاضلاب حذف کند (١٦).

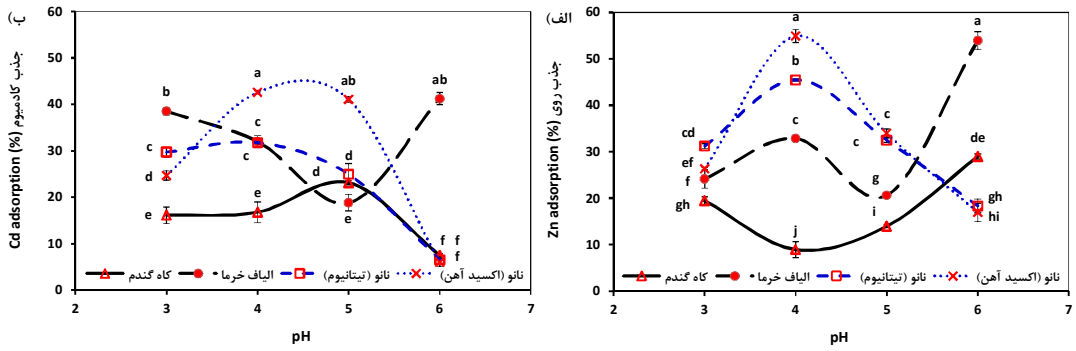
جدول ٧- نتایج تجزیه واریانس مربوط به اثر نوع جاذب و pH بر جذب فلزات سنگین روی و کادمیوم.

Table 7. Analysis of variance for the effect of adsorbent type and pH on the absorption of heavy metals.

میانگین مربعات Mean of Squares		درجه آزادی	منبع تغییر
کادمیوم Cadmium	روی Zinc	Degree of Freedom	Source of variance
628.6**	657.5**	3	نوع جاذب Adsorbent (A)
546.0**	283.5**	3	pH
384.2**	587.4**	9	A×pH
4.70	4.01	32	خطا Error

** معنی‌داری در سطح احتمال یک درصد.

** significant at the 1% level of probability.



شکل ٤- تأثیر pH بر جذب فلزات سنگین روی (الف) و کادمیوم (ب) توسط جاذب‌های مختلف. حروف مشابه در هر شکل بیانگر عدم اختلاف معنی‌دار در جذب فلز سنگین است.

Figure 4. Effect of pH on the adsorption of zinc (a) and cadmium (b) by different adsorbents. Similar letters indicate no significant differences in the adsorption of each heavy metal.

نتیجه‌گیری

یافته‌های این پژوهش نشان داد که در سطوح مختلف مصرف جاذب، الیاف خرما نسبت به سایر جاذب‌ها، درصد بیش‌تری از یون‌های فلزی روی و کادمیوم را جذب می‌کند که نشان از کارایی بیش‌تر جاذب‌های آلی نسبت به نانواکسید فلزها در حذف این فلزات سنگین از فاضلاب دارد. هم‌چنین بررسی زمان تعادل نشان داد که جذب فلزات سنگین روی و کادمیوم توسط جاذب‌های نانو به‌ویژه نانو اکسید آهن دارای سرعت بیش‌تری است در حالی‌که، جاذب آلی کاه گندم نیاز به بیش‌ترین زمان برای رسیدن به شرایط تعادل دارد. مقایسه جاذب‌های آلی و نانو در سطوح مختلف آلودگی نشان داد که جاذب‌های آلی در سطوح آلودگی کم‌تر و جاذب‌های نانو در سطوح بالای آلودگی، کارایی بیش‌تری در حذف فلزات سنگین از فاضلاب دارند. در مجموع، یافته‌های این پژوهش روشن ساخت که در فرآیند حذف فلزات روی و کادمیوم از فاضلاب، جاذب‌های آلی دارای مقدار جذب بیش‌تر و جاذب‌های نانو دارای سرعت جذب بیش‌تری برای رسیدن به شرایط تعادل هستند.

منابع

1. Adesina, A.A. 2004. Industrial exploitation of photocatalysis progress, perspectives and prospects. Catalysis Surveys from Asia. 8: 4. 265-273.
2. Alan, J.D., Darren, D.S., and James, O.L. 2011. Selective sorption of divalent cations using a high capacity sorbent. Journal of Hazardous Materials. 187: 1-3. 96-100.
3. Alizadeh, A. 2004. Quality of Irrigation Water. 6 Ed., Astan Quds Razavi Press. 96p. (In Persian)
4. Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., and Taga, Y. 2001. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. Science. 293: 5528. 269-271.
5. Bae, E., and Choi, W. 2003. Highly enhanced photoreductive degradation of perchlorinated compounds on dye-sensitized metal/TiO_2 under visible light. Environmental Science and Technology. 37: 1. 147-152.
6. Barakat, M.A. 2011. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. Arabian Journal of Chemistry. 4: 4. 361-377.
7. Chen, S., Yue-Gao, B., and Xu, X. 2010. Equilibrium and kinetic adsorption study of the adsorptive removal of Cr (VI) using modified wheat residue. Journal of Colloid and Interface Science. 349: 1. 256-264.

8. Divband, L., Behzad, M., Boroomandnasab, S., and Divband, S. 2012. Investigation of nano particles efficiency prepared from Cedar Fly Ash (*Zizyphus Spinachristi*) for Lead (Pb^{+2}) removal from aqueous solution. Iranian Journal of Health and Environment. 5: 1. 51-62. (In Persian)
9. Doan, H.D., Lohi, A., Dang, V.B.H., and Dang, T. 2008. Removal of Zn^{+2} and Ni^{+2} by adsorption in a fixed bed of wheat straw. Process Safety and Environment Protection. 86: 259-267.
10. Farasati, M., Boroomandnasab, S., Abedi Koupai, J., Jafarzadeh, N., Moazed, H., and Saiedian, M. 2012. Nitrate contaminated water treatment using micro and nanostructured sugarcane straw. Journal of Water and Soil Science. 16: 61. 83-95. (In Persian)
11. Heidari, A., Younesi, H., and Mehraban, Z. 2010. Removal of Cd(II), Ni(II), and Pb(II) Ions in an Aqueous Solution by Chemically Modified Nanoporous MCM-41. Water and Wastewater. 21: 1. 25-33. (In Persian)
12. Hu, J., and Shipley, H. 2012. Evaluation of desorption of Pb (II), Cu (II) and Zn (II) from titanium dioxide nanoparticles. Science of The Total Environment. 431: 209-220.
13. Hua, M., Zhang, Sh., Pan, B., Zhang, W., and Zhang, Q. 2012. Heavy metal removal form water/wastewater by Nano-sized metal oxides. Journal of Hazardous Materials. 211-212: 317-331.
14. Jahangiri, A., and Ameri, E. 2017. Experimental investigation on Cadmium ions removal from aqueous solutions by modified wheat straw biosorbent. Journal of Environmental Science and Technology. 19: 1. 31-47. (In Persian)
15. Kabra, K., Chaudhary, R., and Sawhney, R.L. 2004. Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous- phase photocatalysis: A review. Industrial and Engineering Chemistry Research. 43: 24. 7683-7696.
16. Karimi Takanlu, L., Farzadkia, M., Mahvi, A.H., Esrafily, A., and Golshan, M. 2004. Optimization of adsorption process of Cadmium ions from synthetic wastewater using synthesized iron magnetic nanoparticles (Fe_3O_4). Iranian Journal of Health and Environment. 7: 2. 171-184. (In Persian)
17. Kumar, R., and Chawla, J. 2014. Removal of cadmium Ion form water/ wastewater by nano- metal oxides. Water Quality Exposure and Health. 5: 4. 215-226.
18. Mahdavi Matin, S., and Gangidoust, H. 2009. Usage of natural adsorbents for COD removal of industrial wood fiber wastewater. Journal of Environmental Studies. 34: 48. 41-50. (In Persian)
19. Mahvi, A.H., Bina, B., and Saidi, A. 2002. Evaluating the efficiency of natural fibers in removal of Cadmium from industrial wastewaters. Water and Wastewater. 13: 43. 2-6. (In Persian)
20. Mohammadi Galehzan, M., and Shamohammadi, S. 2013. Comparison of active carbon, sawdust, almond shell and hazelnut shell absorbents in removal of Nickel from aqueous environment. Water and Wastewater. 24: 3. 71-79. (In Persian)
21. Mohammadi, M., Fotovat, A., and Haghnia, G.H. 2009. Application of sand–soil–organic matter filter column for removal of Cu, Ni, Zn and Cr heavy metals from industrial wastewater. Journal of Water and Soil. 23: 1. 251-362. (In Persian)
22. Motaghi, M., and Mokhtarian, N. 2016. Removal of Lead and Chromium from wastewaters and production of purified water using palm fibers. 1st National Conference on Demand and Supply of Drinking Water and Sanitation. Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran. (In Persian)
23. Obare, S.O., and Meyer, G.J. 2004. Nanostructured materials for environmental remediation of organic contaminants in water. Journal of Environmental Science and Health, Part A. 39: 10. 2549-2582.
24. Poonawala, N.A., Lighetsey, G., and Henderson, R.W. 1975. Removal of heavy metals from wastewater and sludge by adsorption on to solid wastes. Water Resource. 2: 247-259.

25. Zamyadi, A., Liaghat, A., Savaghebi, G.R., and Hasan oghli, A.R. 2002. Management of industrial wastewater use in agriculture. 11th Seminar of Iranian National Committee on Irrigation and Drainage. Tehran, Iran. (In Persian)
26. Zavvar Mousavi, S.H., and Arjmandi, A. 2010. Removal of heavy metals from industrial wastewater by sheep gut waste. Water and Wastewater. 21: 1. 63-68. (In Persian)
27. Zeraatkar, Z., and Taherian, P. 2014. Study of bio-adsorbent efficiency in removal of Chromium and Cadmium from industrial wastewater. First National Conference on Sustainable Management of Soil and Environmental Resources. 10-11 September. Shahid Bahonar University of Kerman, Iran. (In Persian)
28. Zhang, W.X. 2003. Nano-scale iron particles for environmental remediation. Journal of Nanoparticle Research. 5: 323-332.

J. of Soil Management and Sustainable Production, Vol. 10(4), 2021
http://ejsms.gau.ac.ir
DOI: 10.22069/ejsms.2021.16088.1858

Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources

Removal of zinc and cadmium heavy metals from industrial wastewater using organic and nano oxide adsorbents

M. Zangiabadi[1] and *N. Yazdanpanah[2]

[1]M.Sc. Graduate, Dept. of Water Engineering, Kerman Branch, Islamic Azad University, Kerman, Iran,
[2]Associate Prof., Dept. of Water Engineering, Kerman Branch, Islamic Azad University, Kerman, Iran
Received: 12.28.2018; Accepted: 12.19.2020

Abstract

Background and Objectives: Nowadays, due to limited water resources, the use of unconventional water sources such as wastewater has been given special attention in the world. The presence of some heavy metals in wastewater particularly in the industrial wastewater limits its application. This study was carried out in order to investigate the efficiency of some organic and nano oxide adsorbents in the removal of zinc (Zn) and cadmium (Cd) from industrial wastewater.

Materials and Methods: The study was done at four steps including studying the effects of 1) adsorbent mass, 2) exposure time, 3) concentration of heavy metals, and 4) pH on the removal of Zn and Cd from wastewater. At first, an artificial wastewater was created based on 40 mg l^{-1} Zn and 25 mg l^{-1} Cd. Four adsorbents including wheat straw and palm fiber as organic adsorbents and titanium nano oxide and iron nano oxide as nano adsorbents each at five doses (0.2, 0.5, 1, 1.5 and 2 g l^{-1}) were applied. Different time durations were implemented in order to assess time effect in addition to the equilibrium time. In addition, the influence of pH at different levels of 3 to 6 on the efficiency of adsorbents was examined. Moreover, in order to study the effect of different concentrations of Zn and Cd on the efficiency of adsorbents, three levels of pollution concentrations were generated by the combinations of 40, 80 and 120 mg l^{-1} Zn and 25, 50 and 75 mg l^{-1} Cd.

Results: The result showed that the adsorption of heavy metals increased with increasing the dose of each adsorbent in the wastewater. As the application rate of palm fiber, wheat straw, titanium nano oxide and iron nano oxide increased from 0.2 to 2 g l^{-1}, the adsorption of Zn increased by 49.4%, 17.1%, 13.1% and 11.4 %, and the adsorption of Cd increased by 41.1%, 3.8%, 18.0% and 1.5%, respectively. Overall, palm fiber with the optimal level of 1.5 g l^{-1} exhibited the best efficiency in the removal of Zn (87.2%) and Cd (46.2%). The equilibrium time for the adsorption of both Zn and Cd using wheat straw, palm fiber, titanium nano oxide and iron nano oxide was 300, 120, 30 and 30 minutes, respectively. In fact, the nano adsorbents reached the equilibrium conditions faster than the organic adsorbents. The applied organic adsorbents at pH 6 and the nano oxide adsorbents at pH 4 had the highest efficiency in Zn adsorption. In the case of Cd adsorption, wheat straw at pH 5, date fibers at pH values of 6 and 3, iron nano oxide at pH values of 4 and 5, and titanium nano oxide at pH values of 4 and 3 showed the highest efficiency. The organic adsorbents at lower and the nano adsorbents at higher concentrations of pollution found to be more effective in removing the heavy metals from the wastewater.

Conclusion: The findings of this study revealed that during the removal process of Zn and Cd from wastewater, the organic adsorbents had higher adsorption, whereas the nano adsorbents reached the equilibrium conditions sooner.

Keywords: Equilibrium time, Heavy metals, Nano oxide, Organic adsorbent, Pollution

* Corresponding Author; Email: nyazdanpanah@iauk.ac.ir