

پالایش آب‌های آلوده به کادمیوم (II) Cd با استفاده از خاک‌اره صنوبر (*Populus nigra*) به‌عنوان جاذب زیستی ارزان: بهینه‌سازی فرایند با استفاده از روش پاسخ سطح

فرخ اسدزاده^{۱*}، مهدی ملکی کاکلر^۲، محسن برین^۳

۱ و ۳. استادیار گروه علوم خاک دانشگاه ارومیه

۲. استادیار گروه مهندسی شیمی دانشگاه زنجان

(تاریخ دریافت ۱۳۹۵/۰۸/۲۸؛ تاریخ تصویب ۱۳۹۵/۱۰/۱۰)

چکیده

در این تحقیق فرایند حذف کادمیوم از محلول آبی توسط خاک‌اره صنوبر (*Populus nigra*) به‌عنوان نوعی جاذب زیستی ارزان و در دسترس بررسی شده است. برای بهینه‌سازی کارایی حذف کادمیوم، پارامترهای فیزیکی-شیمیایی مختلفی از قبیل pH، غلظت اولیه یون فلزی، مقدار جاذب و زمان تماس بررسی شد. آزمایش‌های جذب کادمیوم براساس طرح مرکب مرکزی و با دامنه‌ای از غلظت‌های اولیه کادمیوم برابر ۵-۲۵ میلی‌گرم بر لیتر انجام شد. دامنه تغییرات برای سایر متغیرها شامل pH، زمان تماس، مقدار خاک‌اره به ترتیب برابر ۱۰، ۱۰۵، ۲-۵ دقیقه و ۵۰-۵ گرم بر لیتر بود. نتایج نشان دادند توافق خوبی بین مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل مرکب مرکزی حذف کادمیوم از محیط آبی و داده‌های مشاهده‌ای وجود دارد ($R^2 = 0/9283$) و (RMSE = ۲/۹۳٪). با استفاده از طرح مرکب مرکزی بیشترین حذف ۹۶/۲۵ درصد در غلظت کادمیوم ۳۸/۷۵ میلی‌گرم بر لیتر، pH ۶/۵، خاک‌اره ۱۰ گرم بر لیتر و نیز زمان تماس ۸۰ دقیقه به‌عنوان شرایط بهینه تعیین شد. با توجه به کارایی زیاد و همچنین مکانیسم جذب سریع کادمیوم، استفاده از خاک‌اره صنوبر ارزان‌قیمت در فرایند پالایش آب از فلزات سنگین به‌ویژه کادمیوم توصیه می‌شود.

کلیدواژگان: آلودگی آب، جاذب زیستی، روش پاسخ سطح، فلزات سنگین، مدل‌سازی.

مقدمه

آب منبعی حیاتی و حساس در زیست‌بوم است که در برابر مدیریت‌های نادرست آسیب‌پذیر است و ادامه این‌گونه مدیریت در درازمدت، به نتایجی مصیبت‌بار می‌انجامد. امروزه آلودگی منابع آب توسط طیف گسترده‌ای از آلاینده‌ها از جمله فلزات سنگین از چالش‌های اصلی زیست‌محیطی به‌شمار می‌رود. در دهه‌های اخیر با گسترش فرایندهای مرتبط با صنایع، بر نگرانی‌های مختص به تأثیرات زیست‌محیطی فلزات سنگین در پساب‌های واحدهای صنعتی نیز افزوده شده است. کادمیوم از جمله فلزات سنگین است که برای گیاهان، حیوانات و به‌خصوص انسان بسیار سمی است. نگرانی‌های ویژه از فلز کادمیوم به این دلیل است که در طبیعت تخریب‌پذیر نیست و ماندگاری زیادی دارد، به‌ویژه هنگامی که غلظت آن بیشتر از حد مجاز باشد [۱ و ۲]. مسیر اصلی انسانی که از آن طریق کادمیوم وارد محیط زیست می‌شود، بیشتر مختص به ضایعات فرایندهای صنعتی مانند آبکاری، ذوب، تولید آلیاژ، رنگدانه‌ها، پلاستیک، باتری‌های کادمیوم-نیکل، کودهای کشاورزی، آفت‌کش‌ها، صنایع رنگ، عملیات نساجی و پالایش است.

در کشورهای گوناگون نهادهای نظارتی، برای تخلیه فلزات سنگین سمی در سیستم‌های آبی دامنه‌های غلظتی مجاز و حداکثری را تعیین می‌کنند. با این‌حال، یون‌های فلزی ایجادشده توسط فعالیت‌های صنعتی که مدام به جریان آب‌های سطحی اضافه می‌شوند اغلب در غلظت بسیار بیشتر از حدود مقرر و مجاز هستند و این مسئله خطرات بهداشتی و تخریب محیط زیست را به‌دنبال دارد. سازمان بهداشت جهانی، بیشینه غلظت قابل قبول Cd (II) در آب آشامیدنی را حدود ۰/۰۵ mg/l توصیه کرده است [۳]. این غلظت در ایران و برمبنای استاندارد آب آشامیدنی برابر ۰/۰۱ mg/l در نظر گرفته شده است [۴]. از این‌رو، ابداع و استفاده از روش‌های مختلف برای حذف Cd (II) کادمیوم، از محیط‌های آبی به‌عنوان یکی از چالش‌های اصلی در سال‌های اخیر مطرح بوده است.

به‌طور معمول، برای حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی و کاهش تأثیرات سمی آنها، از روش‌های ترسیب شیمیایی و الکتروشیمیایی [۵ و ۶]، روش‌های بیولوژیکی [۷] رزین‌های تبادل یونی [۸]، فیلتراسیون غشایی [۹] و جذب [۱۰] استفاده می‌شود. اگرچه برخی روش‌ها مانند

تبادل یونی و اسمز معکوس هزینه‌بر هستند، برخی دیگر مانند تکنیک‌های ترسیب مشکل دفع لجن حاوی فلز سنگین را دارند [۱۱]. در میان روش‌های یادشده، فرایند جذب دارای مزایای بسیاری از جمله؛ هزینه پایین جاذب، در دسترس و انعطاف‌پذیر بودن، استفاده از زباله‌های صنعتی، بیولوژیکی و خانگی به‌عنوان جاذب، هزینه‌های عملیاتی کم، ظرفیت حذف یون فلزات سنگین در محدوده گسترده از pH و سازگار با محیط زیست است. از سوی دیگر، استفاده از مقادیر زیاد این نوع زباله‌ها برای تصفیه آب‌های آلوده به فلزات سنگین از مزایای دوجانبه این روش نویدبخش و امیدوارکننده است [۱۲].

در پژوهش‌های اخیر بسیاری از ضایعات مختص به فعالیت‌های کشاورزی و منابع طبیعی مانند بقایای ساقه‌های آفتابگردان، کاه و کلش گندم، شلتوک برنج، تفاله چغندر قند، پوست درختان و میوه‌ها، زغال چوب و خاکاره به‌عنوان جاذب‌های طبیعی برای حذف فلزات سنگین از محیط آبی مطالعه شدند [۱۳]. در تحقیقات قبلی و به‌طور خاص مربوط به جذب کادمیوم، چند جاذب طبیعی، از جمله زیست‌توده جلبکی [۱۴]، زغال سنگ ماس [۱۵]، پوست درختان سوزنی‌برگ [۱۶]، تفاله چغندر قند [۱۷]، برای جداسازی و جذب Cd (II) از آب یا فاضلاب بررسی شده است [۱۱].

خاکاره از ارزان‌ترین و فراوان‌ترین جاذب‌هایی است که توانایی جذب فلزات سنگین از آب و پساب را دارد [۲ و ۱۸]. همچنین خاکاره به‌طور گسترده از صنایع مرتبط با فرآوری چوب، تولید شده و در دسترس است [۱۹]. خاکاره به‌عنوان نوعی ماده زیستی شامل ترکیبات سلولز (۴۰-۵۰ درصد)، همی‌سلولز (۲۰-۴۰ درصد) و لیگنین (۲۰-۴۰ درصد) است. خاکاره مقدار زیادی گروه‌های فعال فنولی دارد که توانایی جذب و انباشت فلزات سنگین نظیر کادمیوم را دارند [۲۰]. تثبیت یون‌های فلزات سنگین کادمیوم (II) و سرب (II) روی خاکاره کاج توسط تنی کوستودس [۲۱] بررسی شده است. انرژی جذب محاسبه‌شده با استفاده از ایزوترم دوبینین-راداشکوویچ^۱ برای سیستم‌های مختلف نشان داد فرایند جذب کادمیوم در طبیعت فیزیکی است [۲۰]. ممون و همکارانش [۲۲] مطالعه‌ای دقیق با استفاده از خاکاره عمل‌آوری‌شده و عمل‌آوری‌نشده انجام دادند که بیانگر کارایی بسیار مطلوب این ماده در حذف کادمیوم (II) از پساب‌های

می‌یابد. علاوه بر این، مدل‌سازی سیستم، امکان تفسیر پدیده‌های چندمتغیره و زمینه برای افزایش مقیاس را فراهم می‌کند [۲۶]. با توجه به تأکید منابع مختلف بر اهمیت خاکاره به‌عنوان نوعی جاذب طبیعی مناسب، هدف از مطالعه حاضر مدل‌سازی اثر هم‌زمان متغیرهایی نظیر pH، غلظت کادمیوم، مقدار خاکاره و همچنین زمان تماس بر کارایی حذف کادمیوم از محیط آبی است.

روش کار

در این تحقیق از خاکاره صنوبر (*Populus nigra*) به‌عنوان نوعی جاذب طبیعی ارزان و در دسترس استفاده شد. پس از تهیه خاکاره، نمونه‌ای از آن با دامنه ذرات ۳۰-۶۰ مش (۲۵۰-۶۰۰ میکرومتر) با استفاده از الک‌های آزمایشگاهی آماده شد. نمونه خاکاره پس از الک‌کردن با استفاده از آب‌مقطر شست‌وشو داده و در دمای آزمایشگاه خشک شد.

برای ایجاد هم‌افزایی بهینه متغیرهای مستقل و همچنین بررسی الگوی پاسخ، ساختار مرکب مرکزی براساس روش پاسخ سطح به‌کار برده شد. روش پاسخ سطح تکنیکی ترکیبی از روش‌های آماری و ریاضی به‌منظور طراحی آزمایش‌ها با هدف ایجاد مدل ریاضی پیش‌بینی‌کننده است که توانایی ارزیابی تأثیر تعدادی عامل به‌عنوان متغیرهای مستقل را روی یک پاسخ مطلوب به‌عنوان متغیر وابسته دارد [۲۷]. درحقیقت، روش پاسخ سطح از اطلاعات کمی به‌دست‌آمده از تعداد مناسبی از آزمایش‌ها به‌طور هم‌زمان استفاده و با تلفیق آنها از طریق تحلیل معادلات چندپارامتری، متغیر پاسخ را پیش‌بینی و یا بهینه‌سازی می‌کند. متغیرهای مستقل مطالعه‌شده در این تحقیق شامل pH، زمان تماس محلول با خاکاره، غلظت اولیه کادمیوم محلول و همچنین مقدار خاکاره بود. دامنه استفاده‌شده برای هریک از این متغیرها در جدول ۱ ارائه شده است.

فاکتورها در پنج سطح ۲، ۱، ۰، -۱، -۲ و ۲ کدگذاری شده است ($\alpha=2$) که توسط معادله ۱ تعریف می‌شود.

$$X_i = \frac{x_i - x_0}{\Delta x} \quad (1)$$

در این رابطه x_0 و x_i به ترتیب نشان‌دهنده مقدار گذشته متغیر، مقدار واقعی هر متغیر و میانگین دامنه هر متغیر است. Δx نیز مقدار تغییر گام هر پارامتر است.

صنعتی بود. این پژوهشگران مدل‌های D-R و لانگمیر را برای توصیف جذب کادمیوم (II) به‌کار بردند و از هیدروکلراید رقیق برای احیای مجدد جاذب نیز استفاده کردند. نایبا و همکارانش [۲۳] خاکاره را به‌عنوان جاذبی کارا در حذف کادمیوم از محیط آبی معرفی کردند و بیان داشتند که خاکاره در حالت بهینه می‌تواند غلظت کادمیوم از محیط آبی را تا ۹۴/۰۲ درصد کاهش دهد؛ در حالی که با استفاده از پوست درخت چربش^۱ غلظت کادمیوم تا ۸۶/۲۴ درصد کاهش یافت. آنها همچنین قابلیت خاکاره را در حذف هم‌زمان کادمیوم (II) و روی (II) از محیط آبی مطالعه کردند و گفتند که شرایط محیطی نظیر غلظت کادمیوم در محیط، pH، زمان تماس و همچنین مقدار خاکاره از متغیرهای اصلی تأثیرگذار در کارایی حذف کادمیوم از محیط هستند. مرور منابع نشان می‌دهد خاکاره به‌عنوان جاذب زیستی شناخته‌شده محسوب می‌شود، با این حال برخلاف سایر فلزات سنگین مانند مس، روی و سرب پژوهش‌های محدودی در زمینه کارایی حذف کادمیوم (II) توسط خاکاره گزارش شده است.

به‌طور کلی، متغیرهایی مانند pH، غلظت فلز در محیط آبی، مقدار جاذب و زمان تماس محلول از اصلی‌ترین پارامترهای تعیین‌کننده حذف فلزات سنگین از جمله کادمیوم (II) توسط جاذب‌های زیستی است [۲۱ و ۲۴]. در اغلب پژوهش‌ها به‌دلیل محدودیت‌های ناشی از افزایش تصاعدی تعداد آزمایش‌ها، برای بررسی اثر یک متغیر (مانند pH) باقی متغیرها نظیر غلظت جاذب، غلظت کادمیوم (II) و زمان ثابت نگه داشته می‌شوند. این امر سبب شده است که تا کنون مدل‌سازی حذف کادمیوم از محیط آبی توسط خاکاره به‌صورت جامع و با در نظر گرفتن اثر هم‌زمان این متغیرها صورت نگرفته باشد. روش یادشده برای بهینه‌سازی سیستم‌های چندمتغیره نه‌تنها زمان‌بر است، بلکه اغلب به‌راحتی تأثیرات متقابل میان فاکتورها را نادیده می‌گیرد. معایب این روش می‌تواند به‌راحتی با بهینه‌سازی همه پارامترهای مؤثر با استفاده از طرح مرکب مرکزی^۲ (CCD) براساس روش پاسخ سطح^۳ (RSM) رفع شود [۲۵]. در RSM، با استفاده از یک طراحی مناسب آزمایش، تعداد آزمایش‌های مورد نیاز برای پیش‌بینی بهترین شرایط عملکرد کاهش

1. Azadirachtaindica
2. Central Composite Design (CCD)
3. Response Surface Methodology (RSM)

داده شد. پس از پایان زمان هر آزمایش، محلول تعادلی از طریق سانتریفیوژ کردن به مدت دو دقیقه با سرعت ۲۰۰۰ دور در دقیقه از خاکاره جدا [۲۴ و ۲۸] و غلظت کادمیوم در محلول با استفاده از دستگاه جذب اتمی نوع شعله‌ای مدل Shimadzu-6300-AA تعیین شد. پس از تعیین غلظت کادمیوم در محلول نهایی، درصد حذف کادمیوم از محلول از طریق رابطه ۲ محاسبه شد.

$$R = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

در این رابطه R ، C_0 و C_e به ترتیب نشان‌دهنده درصد حذف کادمیوم، غلظت اولیه کادمیوم در محلول و غلظت نهایی کادمیوم در محلول پس از اتمام هر آزمایش است.

یافته‌ها

دامنه تغییرات مقادیر هر یک از متغیرها برای هر یک از ۳۱ آزمایش طراحی شده بر مبنای مقادیر گذشته در جدول ۲ ارائه شده است. همچنین در این جدول مقادیر مشاهده‌ای درصد حذف کادمیوم برای هر آزمایش نیز ارائه شده است.

شایان یادآوری است که تجزیه و تحلیل‌های مختص به طرح مرکب مرکزی با استفاده از نرم‌افزار MINITAB انجام شد. بر مبنای طرح مرکب مرکزی در مجموع ۳۱ آزمایش با هفت نقطه مرکزی طراحی و اجرا شد که معادل با مقادیر میانگین دامنه متغیرهای استفاده شده است (جدول ۲).

به منظور تهیه محلول‌های با غلظت‌های مختلف کادمیوم از نمک نیترات کادمیوم استفاده شد. شایان یادآوری است که قدرت یونی معادل با ۰/۰۱ مولار از محلول NaCl به عنوان محلول زمینه برای تهیه غلظت‌های مختلف کادمیوم استفاده شد. تنظیم pH برای هر آزمایش، با استفاده از اسید نیتریک (HNO_3) و هیدروکسید سدیم (NaOH) ۰/۱ مولار انجام شد. برای انجام هر آزمایش حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول کادمیوم با غلظت مشخص در یک ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتر ریخته شد. سپس، pH آن تنظیم و خاکاره به آن افزوده شد. در هر آزمایش بسته به زمان تماس مد نظر، سوسپانسیون خاکاره و محلول کادمیوم، در شیکر اوربیتالی، با دور ۷۰ دور در دقیقه تکان

جدول ۱. دامنه مقادیر آزمایشی متغیرهای استفاده شده در مدل‌سازی

دامنه و مقادیر					فاکتور	متغیرهای مستقل
-α	-۱	۰	+۱	+α	X_i	
۲	۳/۵	۵	۶/۵	۸	x_1	اسیدیته (pH)
۵	۱۶/۲۵	۲۷/۵	۳۸/۷۵	۵۰	x_2	غلظت کادمیوم ($mg l^{-1}$)
۵	۱۰	۱۵	۲۰	۲۵	x_3	غلظت خاکاره ($g l^{-1}$)
۵	۳۰	۵۵	۸۰	۱۰۵	x_4	زمان (min)

جدول ۲. ماتریس مقادیر متغیرهای گذشته در مدل‌سازی روش طرح مرکب مرکزی

درصد حذف	مقادیر گذشته متغیرها				شماره آزمایش
	غلظت کادمیوم	pH	زمان	مقدار خاکاره	
۷۹/۸۸	۲	۰	۰	۰	۱
۹۱/۰۷	-۱	۱	۱	-۱	۲
۹۰/۱۹	۱	۱	-۱	-۱	۳
۹۲/۶۹	۱	-۱	-۱	۱	۴
۸۸/۸۷	۰	۲	۰	۰	۵
۶۵/۵۳	-۱	-۱	۱	-۱	۶
۹۴/۱۸	۰	۰	۲	۰	۷
۸۸/۷۲	۰	۰	۰	۰	۸
۶۳/۱۶	۰	-۲	۰	۰	۹
۷۶/۶۱	-۱	-۱	-۱	۱	۱۰
۷۶/۶۱	-۱	۱	-۱	۱	۱۱
۸۸/۷۲	۰	۰	۰	۰	۱۲

ادامهٔ جدول ۲. ماتریس مقادیر متغیرهای گذشته در مدل‌سازی روش طرح مرکب مرکزی

شمارهٔ آزمایش	مقادیر گذشتهٔ متغیرها				درصد حذف
	مقدار خاکاره	زمان	pH	غلظت کادمیوم	
۱۳	-۱	-۱	-۱	۱	۹۰/۱۹
۱۴	۱	۱	۱	-۱	۹۰/۳۳
۱۵	۰	۰	۰	-۲	۴۶/۰۰
۱۶	-۱	-۱	۱	-۱	۷۸/۴۶
۱۷	-۲	۰	۰	۰	۸۸/۵۴
۱۸	-۱	-۱	-۱	-۱	۷۶/۹۸
۱۹	۱	۱	-۱	-۱	۶۸/۰۰
۲۰	۰	۰	۰	۰	۸۲/۹۰
۲۱	۱	۱	۱	۱	۹۳/۵۴
۲۲	۲	۰	۰	۰	۹۳/۵۲
۲۳	۰	۰	۰	۰	۹۰/۱۸
۲۴	-۱	-۱	۱	-۱	۷۱/۶۹
۲۵	۱	۱	-۱	۱	۸۹/۱۶
۲۶	۰	۰	۰	۰	۸۶/۹۰
۲۷	۱	-۱	۱	۱	۹۴/۰۶
۲۸	۰	-۲	۰	۰	۹۱/۲۷
۲۹	-۱	۱	۱	۱	۹۶/۲۵
۳۰	-۱	۱	-۱	۱	۸۲/۹۶
۳۱	۰	۰	۰	۰	۸۶/۵۴

در این معادله، Y متغیر پاسخ (درصد حذف کادمیوم)، X_i و X_j متغیرهای مستقل گذشته، k تعداد متغیرهای مستقل، ε باقی‌مانده‌های مدل (اختلاف بین مقادیر مشاهده‌ای و برآوردشدهٔ مدل) و β₀، β_i، β_{ij} نیز به ترتیب نشان‌دهندهٔ اثر عرض از مبدأ، اثر توابع خطی، درجهٔ دو و برهمکنش بین متغیرهاست.

براساس ورودی‌های جدول ۲ برای متغیرهای مستقل (شامل pH، غلظت کادمیوم، مقدار جاذب و همچنین زمان تماس) و متغیر پاسخ (درصد حذف کادمیوم) معادلهٔ ۴ برای پیش‌بینی درصد حذف کادمیوم به‌دست آمد.

$$\begin{aligned}
 \text{Cd Removal (\%)} = & ۱۹/۵۷۷ - ۱/۱۴۹X_1 - ۰/۷۵۶X_2 + ۱۱/۶۲۸X_3 + ۳/۶۷۸X_4 + ۰/۰۴۸X_1^2 + ۰/۰۰۲X_2^2 - \\
 & ۱/۰۹۹X_1^2 - ۰/۰۴۵X_2^2 + ۰/۰۰۰۸X_1X_2 - ۰/۰۷۳۴X_1X_3 + ۰/۰۰۵۷X_1X_4 + ۰/۱۱۱X_2X_3 - \\
 & ۰/۰۰۳X_2X_4 - ۰/۰۹۲X_3X_4
 \end{aligned} \tag{۴}$$

به شکل ۱، مدل طرح مرکب مرکزی به‌طور مطلوبی درصد حذف کادمیوم مشاهده‌شده را برآورد کرده است. براساس مقدار ضریب تبیین مدل طرح مرکب مرکزی، می‌توان گفت که ۹۲/۸۳ درصد از تغییرات درصد حذف کادمیوم توسط این مدل قابل تبیین است. ریشهٔ میانگین مربعات خطا برای مدل یادشده نیز برابر ۲/۹۳ درصد است.

طرح آزمایش حذف کادمیوم برای چهار فاکتور در پنج سطح طراحی (CCD) در جدول ۲ نشان داده شده است. برازش مدل چندجمله‌ای مرتبهٔ دوم با استفاده از برنامهٔ رگرسیون چندگانه که شامل برهمکنش بین همهٔ متغیرها است با توجه به معادلهٔ ۳ انجام شد.

$$\begin{aligned}
 Y = & \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \\
 & \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad i \neq j
 \end{aligned} \tag{۳}$$

$$R^2 = ۹۲/۸۳\% \quad R_{adj}^2 = ۹۰/۶۹\%$$

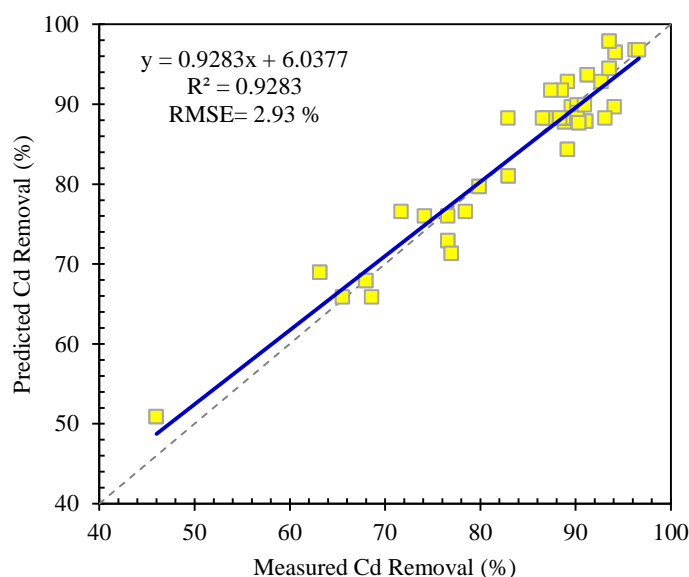
در این معادله X₁، X₂، X₃ و X₄ به ترتیب مختص به مقادیر گذشتهٔ مقدار خاکاره، زمان تماس، pH و غلظت کادمیوم هستند. در شکل ۱ درصد حذف کادمیوم مشاهده‌شده براساس طرح آزمایش مرکب مرکزی در مقابل درصد حذف کادمیوم محاسبه‌شده از روی مدل طرح مرکب مرکزی (معادلهٔ ۴) ترسیم شده است. با توجه

جدول ۳ ارائه شده است. نتایج جدول ۳ بیانگر این مطلب است که در بخش خطی مدل، به جز مقدار خاکاره اثر همه متغیرها بر کارایی حذف کادمیوم از محیط آبی معنادار است ($P < 0/001$). در بخش درجه دوم مدل نیز تنها اثر pH بر مقدار حذف کادمیوم معنادار است ($P < 0/001$). برای برهمکنش بین متغیرها، برهمکنش بین pH با زمان و همچنین مقدار خاکاره و زمان معنادار است ($P < 0/05$).

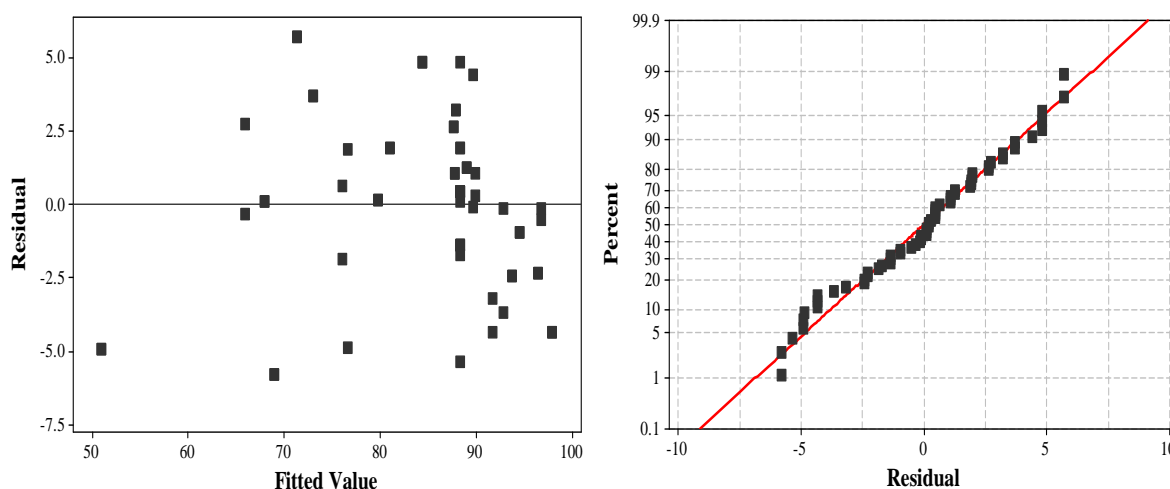
همچنین براساس شکل ۲ توزیع مقادیر باقی مانده مدل طرح مرکب مرکزی نیز نرمال است و براساس علامت (مثبت و یا منفی بودن) مقادیر باقی مانده مدل می توان نتیجه گرفت که مدل یادشده فاقد بیش برآوردی و یا کم برآوردی سیستماتیک است و جهت خطای آن تابعی از مقدار درصد حذف کادمیوم نیست و حالت تصادفی دارد.

بحث و نتیجه گیری

تجزیه واریانس مختص به مدل طرح مرکب مرکزی در



شکل ۱. مقادیر مشاهده ای و پیش بینی شده حذف کادمیوم با استفاده از طرح مرکب مرکزی



شکل ۲. توزیع فراوانی مقادیر باقی مانده های مدل طرح مرکب مرکزی

جدول ۳. ضرایب مدل چندجمله‌ای پیش‌بینی حذف کادمیوم از محیط آبی

مدل	پارامترهای مدل	ضرایب	آماره T	آماره P
-	ثابت	۱۹/۵۷۷۲	۱/۴۳۷	۰/۱۵۷ ^{ns}
خطی	مقدار خاکاره	-۱/۱۴۹۹	-۱/۴۷۶	۰/۱۴۷ ^{ns}
	زمان	-۰/۷۵۶۲	-۵/۱۷۵	۰/۰۰۰ ^{***}
	pH	۱۱/۶۲۸۸	۴/۳۴۷	۰/۰۰۰ ^{***}
	غلظت کادمیوم	۳/۶۷۸۵	۱۱/۱۲۲	۰/۰۰۰ ^{***}
درجه دو	مقدار خاکاره × مقدار خاکاره	۰/۰۴۸۵	۲/۷۱۸	۰/۰۰۹ ^{**}
	زمان × زمان	-۰/۰۰۲۷	۳/۸۲۵	۰/۰۰۰ ^{***}
	pH × pH	-۱/۰۹۸۹	-۵/۵۴۷	۰/۰۰۰ ^{***}
	غلظت کادمیوم × غلظت کادمیوم	-۰/۰۴۵۴	-۱۲/۸۸۲	۰/۰۰۰ ^{***}
برهمکنش	مقدار خاکاره × زمان	۰/۰۰۰۸	۰/۱۶۴	۰/۸۷۱ ^{ns}
	مقدار خاکاره × pH	-۰/۰۷۳۴	-۰/۹۲۳	۰/۳۶۱ ^{ns}
	مقدار خاکاره × غلظت کادمیوم	۰/۰۰۵۷	۰/۵۳۹	۰/۵۹۲ ^{ns}
	زمان × pH	۰/۱۱۱۴	۷/۰۱۱	۰/۰۰۰ ^{***}
	زمان × غلظت کادمیوم	-۰/۰۰۳۱	-۱/۴۵	۰/۱۵۴ ^{ns}
	غلظت کادمیوم × pH	-۰/۰۹۱۹	-۲/۶۰۴	۰/۰۱۲ [*]

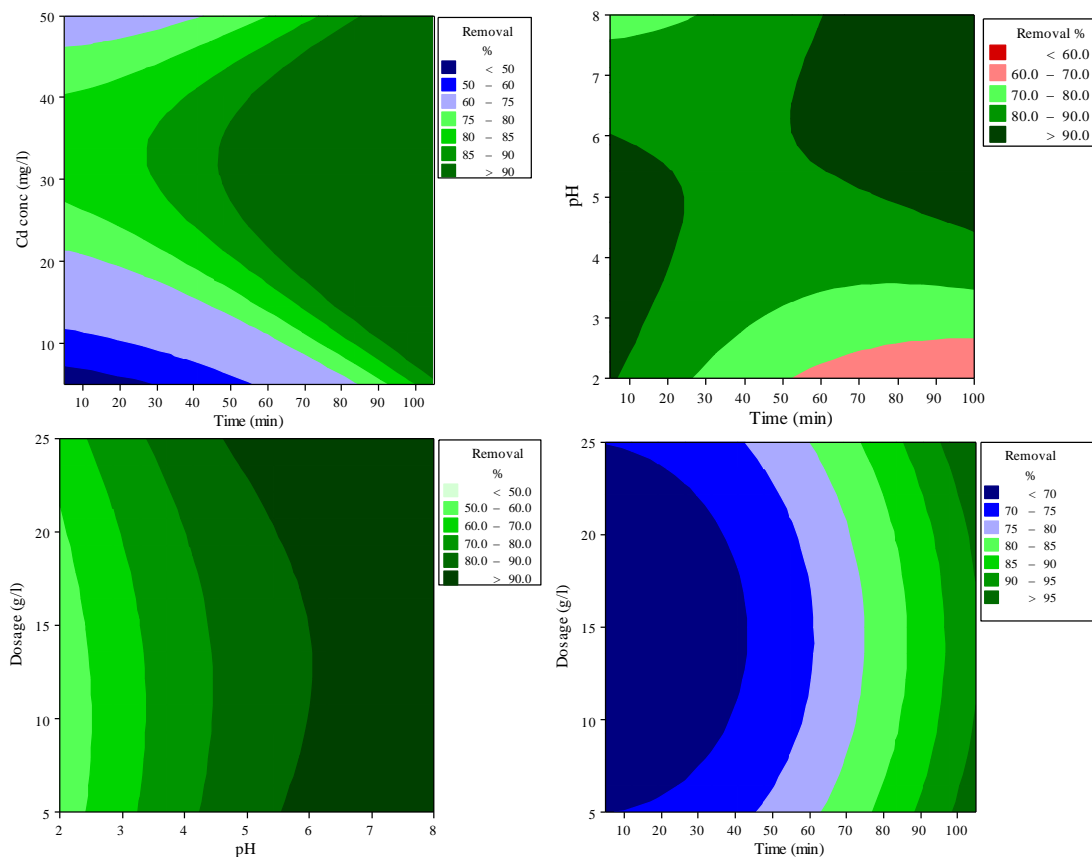
می‌رسد. این نتیجه نشان‌دهنده تأثیر معنادار و چشمگیر زمان در حذف Cd(II) است. یو و همکارانش [۲۴ و ۲۸] نیز بیان کرده‌اند که افزایش زمان آزمایش در محدوده ۵ تا ۱۸۰ دقیقه سبب افزایش شایان توجه کارایی حذف توسط خاکاره می‌شود، ولی پس از زمان ۱۸۰ دقیقه افزایش جذب توسط خاکاره ناچیز است. دربارهٔ افزایش غلظت اولیه کادمیوم بر بهبود بازده جذب احتمالاً به بحث انتقال جرم مربوط می‌شود و می‌تواند توسط نظریهٔ دوفیلمی بیان شود [۲۹]. براساس این نظریه، مکانیسم انتقال کلی جرم شامل مراحل زیر است: ۱. نفوذ کادمیوم از فاز مایع به فصل مشترک بین فازهای مایع و جامد؛ ۲. انتقال از فصل مشترک به مرز فاز جامد و ۳. انتقال درون منافذ فاز جامد (خاکاره). بنابراین، هرچه اختلاف غلظت میان بالک مایع و غلظت روی سطح زیاد باشد (گرادیان غلظت بالا) مقدار انتقال جرم کادمیوم از بالک به سطح زیاد می‌شود و در نتیجه بازده جذب سطحی بیشتر خواهد شد. برخلاف حالت‌های یادشده، تأثیرات متقابل زمان با pH مقداری پیچیده است (شکل ۴ الف). در pH های بیشتر از ۴، با افزایش زمان کارایی حذف نیز بیشتر می‌شود در حالی که در pH های کمتر گذشت زمان تأثیر منفی بر کارایی حذف دارد. به نظر می‌رسد در زمان‌های بالا دفع دوباره کادمیوم از خاکاره به درون محیط آبی، حذف کادمیوم توسط خاکاره را تحت تأثیر قرار می‌دهد و کارایی حذف در pH های کم به شدت پایین می‌آید.

با توجه به سطح معناداری ارائه‌شده در جدول ۳ برای ضرایب معادلهٔ ۴ می‌توان متغیرهایی را که تأثیر آنها بر حذف کادمیوم ناچیز است و از نظر آماری نیز معنادار نیست از معادلهٔ ۴ حذف کرد و مدل طرح مرکب مرکزی خلاصه‌شده را به شکل معادلهٔ ۵ ارائه داد.

$$\text{Cd Removal (\%)} = -0.756X_1 + 11.628X_2 + 3.678X_3 + 0.048X_1^2 + 0.002X_2^2 - 1.099X_3^2 - 0.045X_1X_2 + 0.111X_1X_3 - 0.092X_2X_3 \quad (5)$$

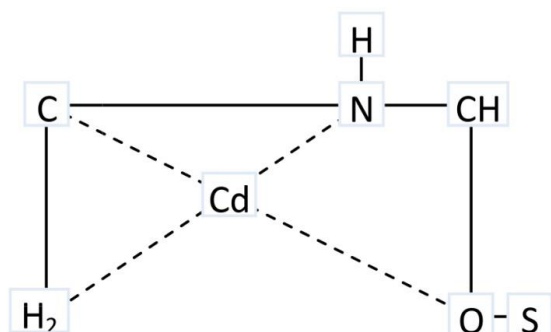
معادلهٔ ۴ که بر مبنای نتایج تحلیل آماری ضرایب مدل طرح مرکب مرکزی خلاصه شده است، به روشنی بیانگر اثر مثبت افزایش pH (X_3) بر افزایش کارایی حذف کادمیوم از محیط آبی است. از سوی دیگر، بر مبنای ضرایب معادلهٔ ۵ می‌توان نتیجه‌گیری کرد که افزایش غلظت کادمیوم در محلول اولیه سبب افزایش کارایی حذف کادمیوم از محیط می‌شود. به منظور نشان دادن اثر ترکیبی متغیرها شامل pH، زمان تماس، غلظت کادمیوم و همچنین مقدار خاکاره نمودار دوعبده تغییرات درصد حذف کادمیوم برای این متغیرها به صورت دوعبده و براساس مدل طرح مرکب مرکزی ترسیم و در شکل ۳ ارائه شده است.

براساس شکل‌های ۳ (الف، ب و ج) مشاهده می‌شود که با افزایش زمان تماس محلول با غلظت کادمیوم و خاکاره، کارایی حذف کادمیوم زیاد می‌شود و در زمان‌های حدود ۸۰-۱۰۰ دقیقه کارایی جذب به بیش از ۹۰ درصد حذف



شکل ۳. نمایش پاسخ سطح برای تغییرات درصد حذف کادمیوم در مقابل متغیرهای ورودی مدل طرح مرکب مرکزی

منافذ جاذب؛ ۳. جذب یون روی سطح داخلی جاذب و ۴. کلاته شدن میان گروه‌ها الکترون‌دهنده حاوی -N و -O در خاکاره و گروه پذیرنده الکترون Cd (II) همان طور که در شکل ۴ نشان داده شده است [۳۰].



شکل ۴. مکانیسم تشکیل کمپلکس با Cd(II) با گروه‌های عاملی سطحی خاکاره [۳۰]

نتایج کلی تحقیق حاضر بیانگر این واقعیت است که خاکاره صنوبر توانایی مطلوبی در حذف کادمیوم از محیط آبی دارد به گونه‌ای که با تغییر عوامل تأثیرگذار، کارایی حذف

اثر افزایش pH بر حذف کادمیوم در محدوده ۲ تا ۸ افزایشی است. تحت شرایط pH های کم، به علت وجود یون‌های H_3O^+ روی سطح و در نتیجه وجود نیروهای دافعه میان آن و یون‌های فلز سنگین، ظرفیت جذب (II) جاذب کم است، ولی ظرفیت جذب با افزایش pH محلول افزایش می‌یابد. از آنجا که سطح جاذب دارای بار منفی شده و یون‌های مثبت فلزات سنگین به سمت سطح کشیده می‌شوند. این رابطه رقابتی میان H_3O^+ و یون‌های فلز سنگین با pH، در کنترل فرایندهای مرتبط با جذب فلزات سنگین توسط محققان مختلف گزارش و تأکید شده است [۱۹، ۲۰ و ۲۸].

درباره خاکاره هم می‌توان آن را یک پلیمر زیستی میکرومتخلخل به‌شمار آورد. منافذ این پلیمر زیستی به اندازه کافی بزرگ هستند و می‌توانند یون‌های Cd(II) به راحتی وارد این منافذ شوند. با این حال، مکانیسم جذب Cd (II) در جاذب متخلخل شامل چهار مرحله زیر است: ۱. نفوذ یون به سطح خارجی جاذب؛ ۲. نفوذ یون‌ها به درون

- and modified peanut husk. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;141(1):163-7.
- [7]. Hasan SH, Srivastava P. Batch and continuous biosorption of Cu^{2+} by immobilized biomass of *Arthrobacter* sp. *Journal of environmental management*. 2009;90(11):3313-21.
- [8]. Davarnejad R, Panahi P. Cu (II) and Ni (II) removal from aqueous solutions by adsorption on Henna and optimization of effective parameters by using the response surface methodology. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2016; 33:270-5.
- [9]. Arous O, Gherrou A, Kerdjoudj H. Removal of Ag (I), Cu (II) and Zn (II) ions with a supported liquid membrane containing cryptands as carriers. *Desalination*. 2004;161(3):295-303.
- [10]. Shukla A, Zhang YH, Dubey P, Margrave JL, Shukla SS. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. *Journal of Hazardous Materials*. 2002;95(1):137-52.
- [11]. Semerjian L. Equilibrium and kinetics of cadmium adsorption from aqueous solutions using untreated *Pinus halepensis* sawdust. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;173(1):236-42.
- [12]. Zheng W, Li XM, Wang F, Yang Q, Deng P, Zeng GM. Adsorption removal of cadmium and copper from aqueous solution by areca- a food waste. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;157(2):490-5.
- [13]. Oyediji OA, Osinfade GB. Removal of copper (II), iron (II) and lead (II) ions from mono-component simulated water effluent by adsorption on coconut husk. *African Journal of Environmental Science and Technology*. 2010; 4 (6):382-387.
- [14]. Šćiban M, Radetić B, Kevrešan Ž, Klačnjaja M. Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust. *Bioresource Technology*. 2007;98(2):402-9.
- [15]. Crist RH, Martin JR, Crist DR. Interaction of metal ions with acid sites of biosorbents peat moss and *Vaucheria* and model substances alginic and humic acids. *Environmental science & technology*. 1999;33(13):2252-6.
- [16]. Seki K, Saito N, Aoyama M. Removal of heavy metal ions from solutions by coniferous barks. *Wood Science and Technology*. 1997;31(6):441-7.
- [17]. Reddad Z, Gerente C, Andres Y, Le Cloirec P. Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies. *Environmental science & technology*. 2002;36(9):2067-73.
- کادمیوم از محیط به ۹۶/۲۵ درصد می‌رسد. بنابراین، از آن می‌توان برای پالایش منابع آبی آلوده به کادمیوم استفاده کرد. مدل توسعه داده‌شده با استفاده از روش پاسخ سطح براساس توانمندی مطلوبی در پیش‌بینی میزان حذف کادمیوم از محیط آبی دارد و این روش مدل‌سازی می‌تواند به‌عنوان ابزاری سودمند برای کاهش تعداد آزمایش‌ها و همچنین بررسی هم‌زمان اثر چندین متغیر استفاده شود. افزایش زمان تماس خاکاره با محلول کادمیوم تأثیر مهمی در ارتقای حذف کادمیوم دارد و زمان تماس تقریبی معادل با ۱۰۰ دقیقه به‌عنوان زمان بهینه برای رسیدن به بیشترین درصد حذف کادمیوم به‌دست آمد. تنظیم pH در محدوده ۶-۷ سبب افزایش شایان توجه کارایی حذف کادمیوم از محیط آبی می‌شود. اثر افزایش غلظت اولیه کادمیوم بر بهبود بازده حذف آن نیز می‌تواند توسط نظریهٔ دوفیلیمی مختص به انتقال جرم توجیه شود.
- تشکر و قدردانی**
- نویسندگان مقاله از مسئولان محترم آزمایشگاه گروه علوم خاک دانشگاه ارومیه که امکان انجام آزمایش‌های مختص به این پژوهش را فراهم کردند، کمال تشکر و قدردانی را دارند.
- منابع**
- [1]. Calace N, Di Muro A, Nardi E, Petronio BM, Pietroletti M. Adsorption isotherms for describing heavy-metal retention in paper mill sludges. *Industrial & engineering chemistry research*. 2002;41(22):5491-7.
- [2]. Larous S, Meniai AH, Lehocine MB. Experimental study of the removal of copper from aqueous solutions by adsorption using sawdust. *Desalination*. 2005;185(1):483-90.
- [3]. Rao KS, Mohapatra M, Anand S, Venkateswarlu P. Review on cadmium removal from aqueous solutions. *International Journal of Engineering, Science and Technology*. 2010;2(7): 81-103.
- [4]. Institute of Standards and Industrial Research of Iran. Drinking water- Physical and chemical specifications. ISIRI, 1053. 2008; 5th Revision.
- [5]. Ayyappan R, Sophia AC, Swaminathan K, Sandhya S. Removal of Pb (II) from aqueous solution using carbon derived from agricultural wastes. *Process Biochemistry*. 2005;40(3):1293-9.
- [6]. Li Q, Zhai J, Zhang W, Wang M, Zhou J. Kinetic studies of adsorption of Pb (II), Cr (III) and Cu (II) from aqueous solution by sawdust

- [18]. Titi OA, Bello OS. An overview of low cost adsorbents for copper (II) ions removal. *Journal of Biotechnology & Biomaterials*. 2015; 177(5): 1-13.
- [19]. Akunwa NK, Muhammad MN, Akunna JC. Treatment of metal-contaminated wastewater: A comparison of low-cost biosorbents. *Journal of environmental management*. 2014;146:517-23.
- [20]. Salazar-Rabago JJ, Leyva-Ramos R. Novel biosorbent with high adsorption capacity prepared by chemical modification of white pine (*Pinus durangensis*) sawdust. Adsorption of Pb (II) from aqueous solutions. *Journal of environmental management*. 2016;169:303-12.
- [21]. Taty-Costodes VC, Fauduet H, Porte C, Delacroix A. Removal of Cd (II) and Pb (II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*. *Journal of Hazardous Materials*. 2003; 105(1):121-42.
- [22]. Memon SQ, Memon N, Solangi AR. Sawdust: A green and economical sorbent for thallium removal. *Chemical Engineering Journal*. 2008;140(1):235-40.
- [23]. Naiya TK, Chowdhury P, Bhattacharya AK, Das SK. Saw dust and neem bark as low-cost natural biosorbent for adsorptive removal of Zn (II) and Cd (II) ions from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*. 2009;148(1):68-79. 20.
- [24]. Yu B, Zhang Y, Shukla A, Shukla SS, Dorris KL. The removal of heavy metals from aqueous solutions by sawdust adsorption-removal of lead and comparison of its adsorption with copper. *Journal of hazardous materials*. 2001; 84(1):83-94.
- [25]. Kumar NM, Ramasamy R, Manonmani HK. Production and optimization of L-asparaginase from *Cladosporium* sp. using agricultural residues in solid state fermentation. *Industrial Crops and Products* 2013;43:150-8.
- [26]. Alkhatib MF, Mamun AA, Akbar I. Application of response surface methodology (RSM) for optimization of color removal from POME by granular activated carbon. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2015;12(4):1295-302.
- [27]. Aghaeinejad-Meybodi A, Ebadi A, Shafiei S, Khataee A, Rostampour M. Degradation of antidepressant drug fluoxetine in aqueous media by ozone/H₂O₂ system: process optimization using central composite design. *Environmental technology*. 2015;36(12):1477-88.
- [28]. Yu B, Zhang Y, Shukla A, Shukla SS, Dorris KL. The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption -removal of copper. *Journal of Hazardous Materials*. 2000; 80(1):33-42.
- [29]. Levenspiel O. *Chemical engineering reaction*. Wiley-Eastern Limited, New York. 1972.
- [30]. Hashem A, Adam E, Hussein HA, Sanousy MA, Ayoub A. Bioadsorption of Cd (II) from contaminated water on treated sawdust: adsorption mechanism and optimization. *Journal of Water Resource and Protection* 2013; 5: 82-90.