

# بررسی سنتیک و ترمودینامیک جذب کادمیم توسط بیوجار بقایای هرس انگور و سیب از محلول‌های آبی

رقیه حمزه‌نژاد<sup>۱</sup>، ابراهیم سپهر<sup>۲\*</sup>، عباس صمدی<sup>۳</sup>، میرحسن رسولی صدقیانی<sup>۴</sup>، حبیب خداوردیلو<sup>۵</sup>

۱. دانشجوی دکتری، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه R.hamzenejad@urmia.ac.ir
۲. دانشیار، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه
۳. استاد، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه A.samadi@urmia.ac.ir
۴. استاد، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه M.rsadaghiani@urmia.ac.ir
۵. دانشیار، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه H.khodaverdiloo@urmia.ac.ir

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۶/۰۸/۱۵

تاریخ وصول مقاله: ۱۳۹۶/۰۲/۲۲

## چکیده

به منظور بررسی رفتار جذب، سنتیک و ترمودینامیک جذب کادمیم توسط بیوجار بقایای هرس انگور و سیب از محلول‌های آبی، آزمایشی به صورت بیج با غلظت‌های اولیه کادمیم (۲۰۰- میلی‌گرم بر لیتر) در سه سطح pH (۸، ۶، ۴)، سه قدرت یونی (۰/۰۱، ۰/۰۳، ۰/۱ مولار) در چهار دما (۱۰ تا ۴۰ درجه سلسیوس) و در زمان‌های مختلف (۰ تا ۲۴۰ دقیقه) با محلول زمینه نیترات سدیم انجام گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس، کارایی حذف و ظرفیت جذب کادمیم افزایش یافت. در بین معادلات سینتیکی برازش داده شده برای جذب کادمیم، مدل شبه درجه دوم با  $R^2=1/00$  در مقایسه با مدل شبه درجه اول، ایلویج و تابع نمایی برازش بهتری یافت و زمان تعادل برای بیوجار بقایای هرس انگور و سیب ۴۰ دقیقه بدست آمد. میزان جذب کادمیم تحت تأثیر pH، قدرت یونی و دمای محلول بود، به طوری که بیشترین مقدار جذب در pH ۶، قدرت یونی ۰/۰۱ و دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد بدست آمد. میزان پارامترهای ظرفیت جذب ( $q_{max}$ , A,  $K_F$ ,  $q_D$ ) و شدت جذب ( $K_T$ ,  $K_L$ ,  $I/n$ ) در بیوجار بقایای هرس انگور در مقایسه با بیوجار بقایای هرس سیب بیشتر بدست آمد. مقادیر انرژی آزاد جذب (E) محاسبه شده از طریق معادله دوپینین-رادوشکوویچ و پارامتر انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G$ ) به ترتیب بیانگر جذب فیزیکی کادمیم بر روی جاذب‌ها و خودبه‌خودی واکنش جذب است. فاکتور جداسازی لانگ‌مویر ( $R_L$ ) برای بیوجارهای بررسی شده ۰/۵۰- تا ۰/۱۵- بدست آمد که نشان‌دهنده جذب مطلوب کادمیم بر روی جاذب‌های مذکور است.

## کلیدواژه

بیوجار بقایای هرس سیب و انگور، ترمودینامیک جذب، سنتیک جذب، کادمیم، همدم‌های جذب.

## ۱. سرآغاز

سلامتی جانداران را تهدید می‌کند. تخلیه زباله‌های ناشی از استخراج آلیاژ سازی‌ها، ذوب فلزات، سرامیک سازی‌ها، آبکاری فلزات، رنگدانه‌ها، صنایع چوب و پارچه و استخراج سرب و لجن فاضلاب از منابع اصلی ورود کادمیم به آب هستند (Alloway, 1990). ماکزیمم غلظت مجاز کادمیم در آب‌های آشامیدنی کمتر از ۰/۰۰۵ میلی‌گرم در لیتر است و مصرف بیش از حد کادمیم باعث بروز بیماری‌هایی

امروزه به دلیل فعالیت‌های صنعتی، به وجود فلزات سنگین در مواد غذایی و محیط به‌عنوان عوامل مخاطره‌انگیز توجه فراوانی شده است. فلزات سنگین به دلیل غیرقابل تجزیه بودن و آثار زیان‌بار فیزیولوژیک بر جانداران در غلظت‌های کم، اهمیت ویژه‌ای دارند. کادمیم از جمله آلاینده‌هایی است که در غلظت‌های بالا در منابع آبی و محیط زیست،

از جمله تخریب کلیه، آسیب‌های کبدی فشار خون و دردهای طاقت‌فرسای استخوان می‌شود (Waalkes, 2000).  
 روش‌های متعددی برای حذف و جداسازی یون‌های فلزات سنگین از محلول‌های آبی وجود دارد. از مهمترین روش‌هایی که برای این منظور استفاده می‌شوند، می‌توان به رسوب‌دهی شیمیایی، تعویض یونی، اسمز معکوس، فرآیندهای غشایی، تبخیر، استخراج با حلال و جذب اشاره کرد. این روش‌ها یا بسیار هزینه‌بر بوده یا اینکه کاستی‌های فراوان مانند تولید پساب‌ها یا مواد زائد دارند. از جمله روش‌های کارآمد در حذف این فلزات، جذب سطحی آن‌ها توسط مواد جاذب است (Ahmaruzzaman, 2010).  
 جذب سطحی به علت بازدهی بالا، سادگی، ارزان بودن جاذب‌ها و در دسترس بودن انواع گوناگون آن‌ها در مقایسه با سایر روش‌ها، روشی ساده و جالب توجه است. تصفیه پساب با استفاده از جاذب‌های غیرمتداول از قبیل محصولات جانبی و ضایعات کشاورزی مانند شاخ و برگ حاصل از هرس درختان، پوست و سبوس برنج، خاک اره، پوست و میوه کاج، کربن فعال شده و غیره نیز به علت داشتن ترکیبات سلولزی، کربن و سیلیس در ساختمان شیمیایی خود و همچنین به دلیل کارآمدی بالا و صرفه اقتصادی بسیار توسعه یافته است. فرآیند جذب سطحی تحت تأثیر تأثیر شرایط محلول از جمله pH، ترکیب محلول و غلظت اولیه فلز قرار دارد. (Ahmad, 2004).

بیوپچار<sup>۱</sup> جامد غنی از کربن است که از تجزیه حرارتی زیست توده‌های گیاهی و ضایعات کشاورزی تحت شرایط بدون اکسیژن در دماهای متوسط (<700) تهیه می‌شود (Sukiran et al., 2011). بیوپچار به دلیل داشتن ساختار متخلخل، حضور گروه‌های عامل مختلف، pH بالا و ظرفیت تبادل کاتیونی بالا می‌تواند به عنوان جاذبی بالقوه برای آب‌های آلوده با فلزات سنگین استفاده شود (Zhang

et al., 2013, 2014). جذب سطحی فلزات سنگین روی بیوپچار می‌تواند به دلیل کمپلکس فلزات سنگین با گروه‌های عامل مختلف موجود در بیوپچار باشد که منجر به تبادل فلزات سنگین با کاتیون‌های مرتبط با بیوپچار مانند  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$  و یا به دلیل جذب فیزیکی باشد (Lu et al., 2012).  
 پژوهش‌هایی پرشمار در زمینه زدودن فلزات سنگین توسط برخی بیوجاذب‌ها در ایران و سایر نقاط جهان انجام شده است. زدودن سرب از محلول آبی با کربن فعال به دست آمده از الیاف نیشکر و خاک اره، توسط Giraldo و همکاران (۲۰۰۸) انجام شد که مقدار جذب سرب در pH بهینه ۵ به ترتیب معادل ۶ و ۳/۶ میلی‌گرم سرب بر گرم جاذب در غلظت ۱۲۰ و ۵ میلی‌گرم بر لیتر و زمان تعادل ۶۰ دقیقه به دست آمد. El-Said (۲۰۱۰) در زمان تعادل ۲ ساعت، بیشینه میزان حذف از محلول با غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر سرب را ۸۷ درصد به وسیله شلتوک برنج و ۹۵ درصد به وسیله بیوپچار آن گزارش کرد. Ghasemi و همکاران (۲۰۱۳) در مطالعه‌ای از بیوپچار درخت انگور برای حذف نیکل از محلول‌های آبی استفاده کردند. 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، ۲۳/۵۲ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. همچنین داده‌های آزمایش با ضریب همبستگی بالایی از مدل سینتیک مرتبه دوم پیروی کردند (Ghasemi et al., 2013). Rao و همکاران (۲۰۰۵) کربن فعال بدست آمده از مواد زائد کشاورزی را برای حذف کادمیم از سیستم محلول استفاده کردند، ثابت لانگمویر  $q_{max}$  و  $K_L$  برای کادمیم به ترتیب ۱۹/۵ میلی‌گرم در گرم و ۰/۴۸ گرم در لیتر به دست آمد. Han و همکاران (۲۰۱۳) جذب کادمیم توسط بیوپچار ساقه برنج را در سیستم محلول بررسی کردند که میزان ۳۴ میلی‌گرم بر گرم کادمیم توسط بیوپچار ساقه برنج جذب شد. Ma و همکاران (۲۰۱۶) حداکثر

## ۲.۲. ویژگی‌های بیوچار

برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نظیر pH و EC در سوسپانسیون ۱:۲۰ بیوچار و آب (Singh et al., 2010)، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) به روش اصلاح شده استات آمونیوم یک نرمال (pH ۷) (Gaskin et al., 2008)، میزان خاکستر با روش ASTM D1762-84 (ASTM International, 2013)، مقادیر کربن، هیدروژن و نیتروژن کل در بیوچار با آنالیز عنصری (ECS 4010 CHNSO Analyzer)، سدیم و پتاسیم در عصاره حاصل از هضم خشک به روش فلیم فوتومتری و آهن، روی، مس، سرب و کادمیم در عصاره حاصل از هضم خشک با دستگاه جذب اتمی (Rajkovich et al., 2011)، سطح ویژه بیوچارها به روش تیتراسیون با هیدروکسید سدیم (Debnath and Ghos, 2009) و ساختار ذرات با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) اندازه‌گیری شد.

## ۲.۳. سنتیک جذب

برای بررسی سنتیک جذب کادمیم، ۱۰ ml از محلول ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر کادمیم بر روی ۰/۱ گرم از بیوچار ریخته و در زمان‌های مختلف (۰، ۰/۰۸، ۰/۱۷، ۰/۳۳، ۰/۶۷، ۱، ۲، ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۲۴۰ دقیقه) شیک شدند. پس از جداسازی محلول رویی توسط سانتریفیوژ، مقدار کادمیم با استفاده از دستگاه جذب اتمی (AA-6300 Shimadzu) اندازه‌گیری شد. سپس نتایج روی معادلات سینتیک برازش داده شد.

معادله شبه درجه اول:

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}q_e - \frac{K_1 t}{2.303} \quad (1)$$

معادله شبه درجه دوم:

$$\frac{t}{q_t} = \left( \frac{1}{K_2 q_e^2} \right) + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

معادله ایلویچ:

$$q_t = \left( \frac{1}{\beta} \right) \text{Ln}(\alpha\beta) + \left( \frac{1}{\beta} \right) \text{Lnt} \quad (3)$$

معادله توانی یا نمایی:

$$q_t = at^b \quad (4)$$

ظرفیت جذب کادمیم توسط بیوچار ساقه گندم را ۳۴ میلی‌گرم بر گرم به دست آوردند. در پژوهشی دیگر Park و همکاران (۲۰۱۶) از بیوچار ساقه کنجد برای حذف عناصر سرب، کروم، روی، کادمیم و مس استفاده کردند که حداکثر ظرفیت جذب عناصر به ترتیب سرب (۱۰۲ میلی‌گرم بر گرم) < کادمیم (۸۶ میلی‌گرم بر گرم) < کروم (۶۵ میلی‌گرم بر گرم) < مس (۵۵ میلی‌گرم بر گرم) < روی (۳۴ میلی‌گرم بر گرم) بود.

با توجه به گسترش صنایع و معادن و افزایش عناصر سنگین در پساب‌ها و آب‌های سطحی و زیرزمینی و لزوم حذف این فلزات به دلیل آثار مضر آلودگی آن‌ها بر سلامت انسان و همچنین با در نظر گرفتن فراوانی بقایای هرس سرشاخه‌های سیب و انگور در استان آذربایجان غربی و اهمیت بقایای محصولات کشاورزی به عنوان جاذب‌های آلی و کم‌هزینه، در این پژوهش رفتار جذبی، ترمودینامیک و سینتیک جذب کادمیم بر بیوچارهای بقایای هرس سیب و انگور از محلول‌های آبی بررسی شد.

## ۲. مواد و روش‌ها

### ۲.۱. تهیه بیوچارها

برای تهیه بیوچار، بقایای هرس انگور و سیب جمع‌آوری و پس از هواخشک کردن به قطعات کوچک خرد و توسط آون در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد رطوبت آن‌ها گرفته شد. سپس برای ایجاد شرایط بدون حضور اکسیژن، درون محفظه آهنی استوانه‌ای شکل با ابعاد ۷ سانتی‌متر در ۳۱ سانتی‌متر قرار داده و داخل کوره الکتریکی در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس با نرخ افزایش دمای ۳ درجه سانتی‌گراد در هر دقیقه به مدت ۲ ساعت به بیوچار تبدیل شدند و با آسیاب آزمایشگاهی آسیاب شدند. از آنجایی که سطح تماس ذرات در جذب فلزات سنگین مؤثر است، به منظور کنترل اثر این متغیر، ذرات از الک با مش‌های ۳۵ (کمتر از نیم میلی‌متر) عبور داده شدند.

در این معادلات  $k_1$  و  $k_2$  ثابت‌های سرعت جذب (گرم بر میلی‌گرم بر دقیقه)،  $q_t$  و  $q_e$  به ترتیب ظرفیت جذب در زمان تعادل و زمان  $t$  (میلی‌گرم بر گرم)،  $\alpha$  (میلی‌گرم بر گرم بر دقیقه) و  $\beta$  (گرم بر میلی‌گرم)، ضرایب معادله ایلویچ و  $a$  و  $b$  ثابت‌های معادله توانی هستند.

## ۴.۲. آزمایش جذب

برای بررسی تأثیر تأثیر قدرت یونی بر روی جذب، ۲۵ میلی‌لیتر از محلول کادمیم با غلظت‌های ۰، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر با قدرت یونی‌های ۰/۱، ۰/۳، ۰/۱ مولار نیترات سدیم را بر روی ۰/۰۵ گرم از بیوچارها ریخته و به مدت بیست و چهار ساعت شیک شدند تا سوسپانسیون به تعادل برسد. برای جداسازی محلول روئی، نمونه‌ها را به مدت ده دقیقه با دور ۷۰۰۰ در محلول زلال حاصل از سانتریفیوژ کرده و مقدار فلز را در محلول زلال حاصل از سانتریفیوژ با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری کردند.

برای بررسی تأثیر تأثیر pH بر روی جذب، ۲۵ میلی‌لیتر از محلول کادمیم با غلظت‌های ۰، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر در سه سطح pH (۴، ۵ و ۶) با قدرت یونی ۰/۰۳ مولار نیترات سدیم را بر روی ۰/۰۵ گرم از بیوچارها ریخته و نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت شیک شدند تا سوسپانسیون به تعادل برسد. مقدار فلز در محلول زلال حاصل از سانتریفیوژ با استفاده از دستگاه جذب اتمی (AA-6300 Shimadzu) اندازه‌گیری شد. سپس نتایج بر روی معادلات لانگمویر، فروندلیچ، تمکین، ایلویچ و دوینین-رادیشکویچ برآزش داده شد.

معادله لانگمویر:

$$q_e = q_{max} \frac{K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (5)$$

معادله فروندلیچ:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

معادله تمکین:

$$q_e = A + K_T \ln C_e \quad (7)$$

معادله (D-R) Dubinin-Radushkevich:

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2), \quad \varepsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{C_e}) \quad (8)$$

$q_e$ : مقدار ماده جذب شده بر روی جاذب در حالت

تعادل ( $\text{mg g}^{-1}$ )،  $q_{max}$ : حداکثر ظرفیت جذب توسط

جاذب ( $\text{mg g}^{-1}$ )،  $C_e$ : غلظت تعادلی محلول ( $\text{mg L}^{-1}$ )،  $K_L$ :

ثابت تعادل معادله لانگمویر ( $\text{L mg}^{-1}$ )،  $K_F$ : ثابت معادله

فروندلیچ ( $\text{L mg}^{-1}$ )،  $n$ : پارامتر شدت جذب معادله

فروندلیچ،  $A$  و  $K_T$  به ترتیب برابر است با عرض از مبدأ و

شیب معادله تمکین،  $\beta$  ثابت دوینین-رادیشکویچ مربوط به

انرژی جذب ( $\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$ ) و  $\varepsilon$  پتانسیل (پولانی)  $R, \text{polanyi}$

ثابت گازها ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )،  $T$  دما (۲۹۸ K).

از ویژگی‌های ضروری و مهم ایزوترم لانگمویر، پارامتر

تعادلی  $R_L$  است که ظریب بدون واحد وابسته به فاکتور

جداسازی است. مقدار  $R_L$  بیانگر طبیعت جذب است، که

اگر  $R_L < 1$  باشد، جذب نامطلوب،  $R_L = 1$  جذب خطی،

$R_L < 0$  جذب مطلوب و اگر  $R_L = 0$  باشد، جذب غیرقابل

برگشت است (Webber & Chakravarti, 1974).

$$R_L = \frac{1}{1 + (K_L C_e)} \quad (9)$$

متوسط انرژی آزاد فرآیند جذب (E) بر حسب (kJ

$\text{mol}^{-1}$ ) از طریق رابطه زیر تعیین شد.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (10)$$

برآزش غیر خطی داده‌های جذب با معادلات ذکر شده

با برنامه Excel-SOLVER انجام شد.

## ۴.۵. ترمودینامیک جذب

به منظور بررسی تأثیر دما بر میزان جذب و گرمازا و یا

گرماگیر بودن فرآیند جذب، مطالعات ترمودینامیکی روی

۰/۰۵ گرم از بیوچارها و ۲۵ میلی‌لیتر از محلول‌های کادمیم

با غلظت اولیه ۰، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰

گرم)،  $m$  جرم جاذب (گرم) و  $v$  حجم محلول (لیتر) است. برای برآزش بهتر بین نتایج حاصل از آزمایش و نتایج تخمینی توسط مدل، از اشتباه استاندارد (۱۴) استفاده شد:

$$SE = \left( \frac{(q_e - q_m)^2}{n-2} \right)^{0.5} \quad (14)$$

$q_m$  و  $q_e$  به ترتیب مقدار کادمیم جذب شده (میلی گرم بر گرم) بر اساس داده‌های حاصل از آزمایش و داده‌های تخمینی حاصل از مدل و  $n$  تعداد سری غلظتی است.

### ۳. نتایج و بحث

شکل ۱ تصویر بیوچارهای سیب با میکروسکوپ الکترونی روبشی را نشان می‌دهد. با توجه به تصویر SEM، بیوچارها دارای شکل نامنظم با ساختار متخلخل است. سطح ویژه بیوچار انگور و سیب به ترتیب ۲۶۶ و ۲۷۷ مترمربع بر گرم بدست آمد که بالاتر از سطح ویژه بقایای هرس انگور (۱۹۳) و سیب (۱۵۷) بود (جدول ۳). بیوچار با سطح ویژه بالا، توانایی بالایی در غیرمتحرک‌سازی عناصر سنگین دارد (Zhang et al., 2013).

میلی گرم در لیتر در دماهای مختلف (۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سلسیوس) انجام شد.

پارامترهای ترمودینامیکی فرآیند از رسم منحنی  $\ln(q_e/C_e)$  در مقابل  $1/T$  محاسبه شد.

$$\ln \left( \frac{q_e}{C_e} \right) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (10)$$

که در آن  $\Delta H$  آنتالپی فرآیند برحسب کیلوژول بر مول،  $\Delta S$  آنتروپی فرآیند جذب بر حسب ژول بر کلوین مول است. شیب خط حاصل، نشان‌دهنده مقدار  $\Delta H$  و عرض از مبدأ، نشان‌دهنده پارامتر  $\Delta S$  است.

همچنین انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G$ ) از رابطه زیر بدست آمد:

$$\Delta G = RT \ln \left( \frac{q_e}{C_e} \right) \quad (11)$$

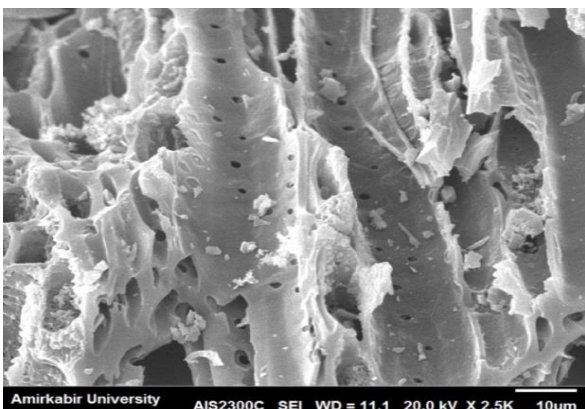
کارایی حذف کادمیم (RE) و ظرفیت جذب کادمیم ( $q_e$ ) به ترتیب با استفاده از روابط (۱۲) و (۱۳) بدست آمد:

$$RE = \left( \frac{C_i - C_e}{C_i} \right) \times 100 \quad (12)$$

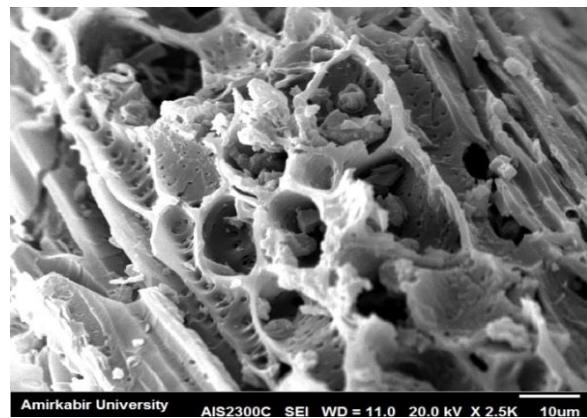
$$q_e = (C_i - C_e) \times \left( \frac{V}{m} \right) \quad (13)$$

$C_e$  و  $C_i$  به ترتیب غلظت اولیه و غلظت نهایی کادمیم (میلی گرم در لیتر)،  $q$  مقدار یون جذب شده (میلی گرم بر

(ب)



(الف)



شکل ۱. تصویر بیوچار بقایای هرس انگور (الف) و سیب (ب) با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

جدول ۱. برخی ویژگی‌های بیوجارهای بقایای هرس انگور و سیب

ویژگی بیوجار	واحد	بیوجار بقایای هرس انگور	بیوجار بقایای هرس سیب
سطح ویژه	$m^2 g^{-1}$	۲۷۷	۲۶۶
خاکستر	%	۱۱	۱۴
CEC	$cmol_c kg^{-1}$	۳۴	۲۵
EC	$dS m^{-1}$	۰/۲	۰/۱
pH	-	۹/۶	۸/۷
C	%	۷۱	۶۹
N	%	۰/۸۷	۰/۷۵
H	%	۲/۹	۲/۷
K	$g kg^{-1}$	۲۱	۱۱
Na	$g kg^{-1}$	۲/۴	۱/۲
Fe	$mg kg^{-1}$	۳۸۳	۴۰۲
Mn	$mg kg^{-1}$	۲۶	۲۰
Zn	$mg kg^{-1}$	۹۴	۷۵
Cu	$mg kg^{-1}$	۳۴	۱۶
Cd	$mg kg^{-1}$	۰	۰
Pb	$mg kg^{-1}$	۳/۳	۶/۳

### ۳.۱. تأثیر زمان تماس بر کارایی حذف کادمیم

با افزایش زمان تماس کارایی حذف کادمیم توسط بیوجاذب‌ها افزایش و در زمانی مشخص ثابت ماند، به طوری که با افزایش زمان تماس از ۰ به ۴۰ دقیقه، کارایی حذف از ۶۸ درصد به ۹۷ درصد در بیوجار انگور و از ۶۹ درصد به ۸۸ درصد در بیوجار سیب افزایش یافت و پس از گذشت ۴۰ دقیقه، کارایی فرآیند تغییر چندانی نکرد و تعادلی بین یون‌های کادمیم و جاذب ایجاد شد که نتیجه کاهش سایت‌های فعال با گذشت زمان است. به‌طور کلی با افزایش زمان واکنش، زمان تماس میان یون‌های آلاینده و جاذب افزایش یافته و یون‌ها زمان بیشتری را برای اتصال مکان‌های جذب موجود بر سطوح ذرات دارند.  $R_{oa}$  و همکاران (۲۰۰۵) زمان تعادل ۴۰ دقیقه را برای حذف کادمیم به وسیله کربن فعال و Ghasemi و همکاران (۲۰۱۳) زمان تعادل ۲۰ دقیقه را برای حذف نیکل توسط بیوجار درخت انگور از محلول‌های آبی گزارش کردند.

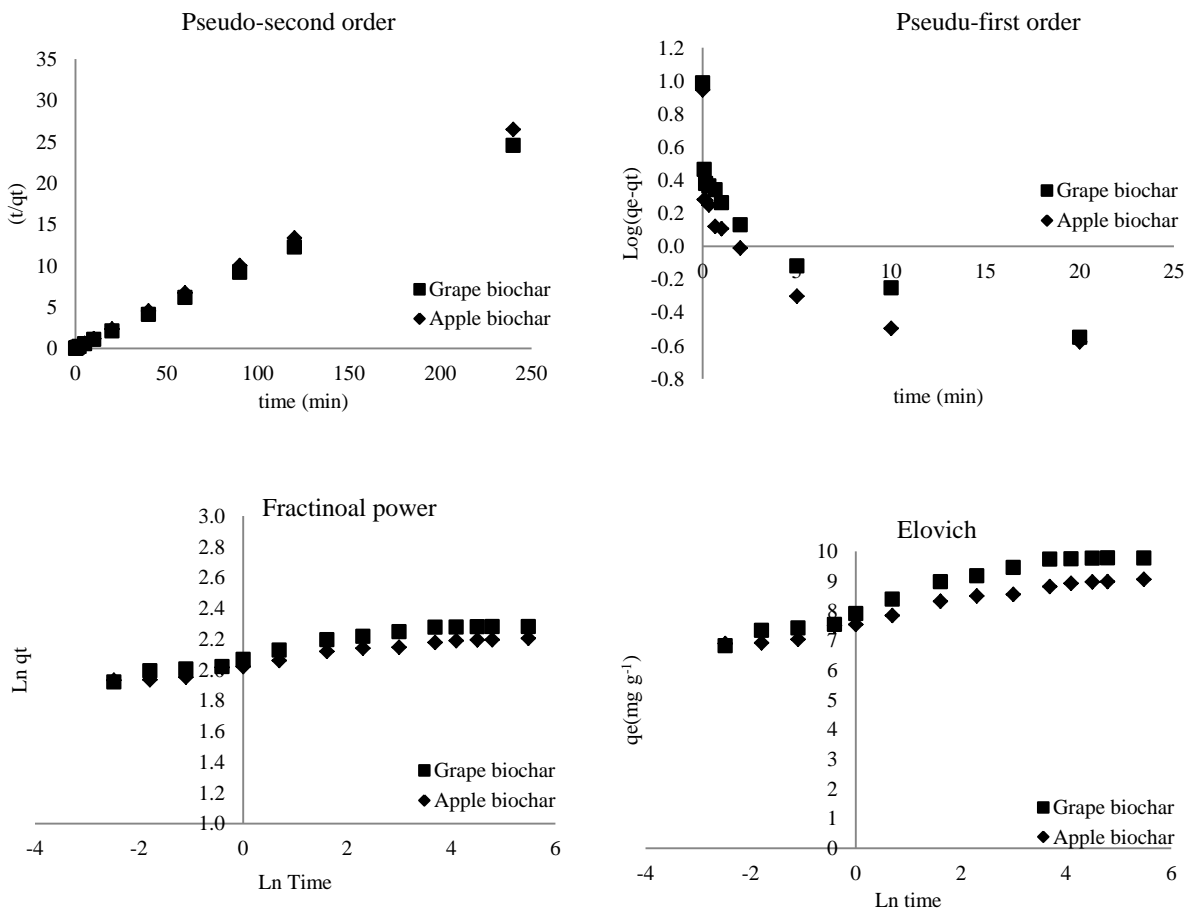
### ۳.۲. سینتیک جذب

معادلات سینتیکی شبه درجه اول و دوم، ایلویج و تابع نمایی با داده‌های حاصل از آزمایش‌های سینتیک جذب در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر کادمیم برآزش داده شد. شکل ۲ برآزش داده‌های آزمایشی با معادلات سینتیکی را برای جاذب‌های بیوجار انگور و سیب نشان می‌دهد. در جدول ۲ نیز نتایج حاصل از برآزش داده‌ها بر روی مدل‌های سینتیکی ارائه شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود، مدل شبه درجه دوم ( $R^2=1/00$ ) نسبت به شبه درجه اول ( $R^2=0/71 - 0/60$ )، ایلویج ( $R^2=0/97 - 0/96$ ) و تابع نمایی ( $R^2=0/97 - 0/95$ ) برآزش بهتری یافته‌اند و فرآیند جذب از مدل شبه مرتبه دوم تبعیت کرد.

سینتیک جذب برای تعیین مکانیسم کنترل فرآیندهای جذب سطحی استفاده می‌شود. در مدل شبه درجه اول سرعت تغییرات برداشت جسم حل شده در زمان بطور

ظرفیت جذب بالای بیوچار انگور در مقایسه با بیوچار سیب است. مقدار  $q_e$  شبه درجه اول با مقدار  $q_e$  داده‌های آزمایش هم‌خوانی ندارد که دلیل این امر را می‌توان ناتوانی معادله شبه درجه اول در برازش داده‌های آزمایش و وجود تأخیر زمانی به علت لایه پیوندی یا مقاومت خارجی در شروع فرآیند جذب دانست. در اکثر مطالعات، مدل شبه درجه اول برازش خوبی از داده‌های آزمایش را نمی‌دهد و مقدار  $q_e$  را کم برآورد می‌کند، در حالیکه مدل شبه درجه دوم برخلاف سایر معادلات، برازش خوبی برای طیف وسیعی از مطالعات ارائه می‌کند (Reddad et al., 2002).

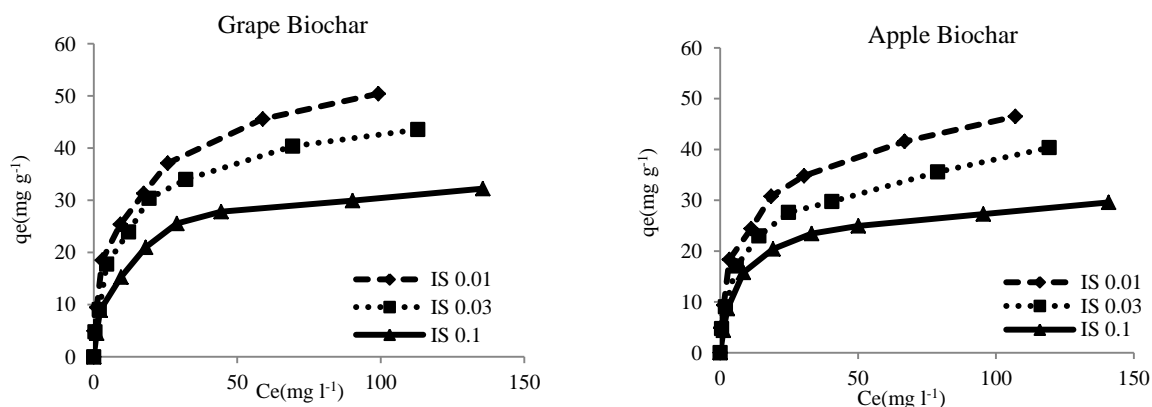
مستقیم متناسب با تغییرات در غلظت اشباع و مقدار برداشت جذب با زمان است. در حالیکه مدل شبه درجه دوم بر اساس ظرفیت جذب فاز جامد است و سرعت جذب را وابسته به جذب شیمیایی فرض می‌کند. مقایسه مقدار ضرایب سرعت  $k_1$  و  $k_2$  برای شبه درجه اول و دوم برای دو جذب بیوچار انگور و سیب نشان داد که سرعت جذب سطحی کادمیم روی بیوچار انگور سریعتر از بیوچار سیب است (جدول ۱). همچنین مقدار ظرفیت جذب ( $q_e$ ) از معادله شبه درجه دوم برای بیوچار انگور و سیب به ترتیب  $9/8$  و  $9/0$  میلی‌گرم بر گرم بدست آمد که بیانگر



شکل ۲. برازش مدل سینتیک شبه درجه اول، شبه درجه دوم، الویچ و تابع نمایی بر داده‌های جذب کادمیم بر روی بیوچار بقایای هرس انگور و سیب

جدول ۲. نتایج حاصل از برازش داده‌ها روی مدل‌های سینتیکی جذب

بیوچار سیب	بیوچار انگور	ظرایب ثابت مدل	مدل سینتیکی
۰/۱۲	۰/۱۳	$K_1$ ( $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ )	شبه درجه اول
۱/۹	۲/۶	$q_e$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	
۰/۶۰	۰/۷۱	$R^2$	
۰/۲۶	۰/۴۱	$K_2$ ( $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ )	شبه درجه دوم
۹/۰	۹/۸	$q_e$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	
۱/۰۰	۱/۰۰	$R^2$	
$6/7 \times 10^{-8}$	$9/6 \times 10^{-6}$	$\alpha$ ( $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$ )	ایلوچ
۰/۳۱	۰/۴۱	$\beta$ ( $g \cdot mg^{-1}$ )	
۰/۹۷	۰/۹۶	$R^2$	
۷/۶	۷/۹	a	نمایی
۰/۰۴	۰/۰۵	b	
۰/۹۷	۰/۹۵	$R^2$	



شکل ۳. مقدار کادمیم جذب شده توسط جاذب‌های آلی در قدرت یونی مختلف

یونی مختلف نشان می‌دهد. با افزایش قدرت یونی میزان جذب کادمیم در هر دو جاذب کاهش یافت، به طوری‌که با افزایش قدرت یونی محلول از ۰/۰۱ به ۰/۱ مولار، میزان کادمیم جذب شده در غلظت اولیه ۲۰۰ میلی گرم در لیتر از ۵۰/۴ به ۳۲/۲ میلی گرم برگرم در بیوچار انگور و از ۴۶/۵ به ۲۹/۶ میلی گرم برگرم در بیوچار سیب کاهش یافت که

### ۳.۳. تأثیر قدرت یونی بر میزان جذب کادمیم

قدرت یونی عاملی مهم و تأثیرگذار بر تعادل گونه‌های جذب شده و جاذب در فاز محلول است. به‌طور کلی با افزایش قدرت یونی محلول میزان جذب فلز کاهش پیدا می‌کند (Sanchez, 1999). شکل ۳ مقدار کادمیم جذب شده توسط بیوچارهای انگور و سیب را در قدرت‌های



کشاوری را برای حذف کادمیم از سیستم محلول استفاده کردند، ثابت لانگمویر  $q_{max}$  و  $K_L$  برای کادمیم به ترتیب ۱۹/۵ میلی‌گرم در گرم و ۰/۴۸ گرم در لیتر بدست آمد. ضرایب مدل فروندلیچ  $K_F$  و  $n$  به ترتیب ظرفیت جذب جاذب و تمایل ماده جاذب برای جذب یون‌های فلزی هستند. هرچه مقادیر  $K_F$  و  $1/n$  بیشتر باشد، به ترتیب بیانگر شدت بالای جذب و مقدار جذب بالاتر خواهد بود که در هر سه قدرت یونی مقادیر  $K_F$  و  $1/n$  برای بیوچار انگور بیشتر از بیوچار سیب بدست آمد.

همچنین پارامتر  $K_T$  در معادله تمکین مربوط به ثابت پیوند تعادلی است که هرچه مقدار  $K_T$  بیشتر باشد، مقدار جذب بالاتر خواهد بود. مقدار  $K_T$  با افزایش قدرت یونی کاهش یافت و برای بیوچار انگور بیشتر از بیوچار سیب بود که بیانگر میزان جذب بالای بیوچار انگور در مقایسه با بیوچار سیب است. معیار دیگری که در توصیف فرایند جذب اهمیت ویژه‌ای دارد، تعیین متوسط انرژی آزاد جذب ( $E$ ) است که از رابطه دو بینین-رادشکوویچ بدست می‌آید (Romero-Gonzalez et al., 2006). معمولاً از طریق محاسبه  $E$  برای تعیین ماهیت جذب استفاده می‌شود که به صورت جذب فیزیکی یا شیمیایی است (Dubinin et al., 1947). در صورتی که در فرایند جذب مقدار  $E$  بین ۸ تا ۱۶ کیلوژول بر مول باشد، چنین استنباط می‌شود که جذب از فرایند شیمیایی پیروی می‌کند و در صورتی که مقدار  $E$  کمتر از ۸ کیلوژول بر مول باشد، جذب فیزیکی فرایند غالب در جذب محسوب می‌شود (Gupta, 2001). بنابراین جذب کادمیم توسط بیوچارها در این مطالعه تحت تأثیر مکانیسم جذب فیزیکی انجام گرفت. با توجه به نتایج جدول ۱، مقدار  $R_L$  برای هر دو جاذب بیوچار انگور (۰/۵۰ - ۰/۱۵) و بیوچار سیب (۰/۲۰ - ۰/۱۵) مابین صفر و یک است که جذب مطوب کادمیم و کارایی دو جاذب در حذف کادمیم از محلول‌های آبی را نشان می‌دهد.

به دلیل رقابت یون‌های الکترولیت در سایت‌های جذبی است. سپهر و توسن (۱۳۹۳) جذب کادمیم را بر ساقه آفتابگردان و بقایای هرس سیب در دو قدرت یونی ۰/۰۳ و ۰/۱ مولار بررسی و گزارش کردند که با افزایش قدرت یونی میزان جذب کادمیم بر روی جاذب‌های آلی کاهش یافت.

### ۴.۳. مدل‌های هم‌دمای جذب کادمیم در قدرت‌های یونی مختلف

برازش غیرخطی داده‌های آزمایشی با معادلات جذب لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دو بینین-رادشکوویچ با استفاده از برنامه SOLVER انجام گرفت. در جدول ۱ نیز ضریب تبیین و پارامترهای مدل‌های مذکور آورده شده است. نتایج حاصل از بررسی رگرسیونی ( $R^2$ ) مدل‌های لانگمویر ( $R^2=0.97-0.99$ )، فروندلیچ ( $R^2=0.99-0.95$ )، تمکین ( $R^2=0.94-0.99$ ) و دو بینین-رادشکوویچ ( $R^2=0.97-0.99$ ) نشان داد که معادلات لانگمویر و دو بینین-رادشکوویچ برازش بهتری بر داده‌های جذب دارد (جدول ۳). ضریب هم‌دمای لانگمویر ( $q_{max}$  mg  $g^{-1}$ )، بیان‌کننده حداکثر مقدار جذب تک‌لایه‌ای تحت شرایط اشباع کامل سطوح ماده جاذب است، مقایسه حداکثر جذب تک‌لایه‌ای لانگمویر ( $q_{max}$ ) در قدرت‌های یونی مختلف نشان داد که با افزایش قدرت یونی محلول از ۰/۰۱ به ۰/۱ مولار، میزان  $q_{max}$  از ۴۹/۳ به ۳۳/۵ میلی‌گرم بر گرم در بیوچار انگور و از ۴۵/۷ به ۳۰/۵ میلی‌گرم بر گرم در بیوچار سیب کاهش یافت. ضریب  $q_{max}$  در هر سه قدرت یونی برای بیوچار انگور بیشتر از بیوچار سیب بود که می‌توان به سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی بالای بقایای هرس انگور نسبت به بقایای هرس سیب نسبت داد. از دیگر ضرایب مدل تجربی لانگمویر، ( $K_L$  L  $mg^{-1}$ ) است، که بستگی به انرژی جذب دارد مقادیر  $K_L$  نیز با افزایش قدرت یونی محلول، کاهش یافت (جدول ۱). Rao و همکاران (۲۰۰۵) کربن فعال مشتق شده از مواد زائد

جدول ۳. پارامترهای مدل‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوبینین-رادوشکویچ در سطوح مختلف قدرت یونی برای بیوچارها

بیوچار بقایای هرس سیب			بیوچار بقایای هرس انگور			ضرایب ثابت مدل	مدل ایزوترمی
IS=۰/۱	IS=۰/۰۳	IS=۰/۰۱	IS=۰/۱	IS=۰/۰۳	IS=۰/۰۱		
۳۰/۵	۳۹/۹	۴۵/۷	۳۳/۵	۴۵/۲	۴۹/۳	$q_{max}(mg\ g^{-1})$	لانگمویر
۰/۱۱	۰/۱۱	۰/۱۴	۰/۱۱	۰/۱۱	۰/۱۵	$K_L(L\ mg^{-1})$	
۰/۹۹	۰/۹۸	۰/۹۷	۰/۹۹	۰/۹۹	۰/۹۷	$R^2$	
۱/۰۴	۲/۲۵	۳/۱۹	۱/۳۵	۱/۸۶	۳/۵۷	SE	
۷/۰	۹/۲	۱۱/۸	۷/۷	۱۱/۱	۱۴/۱	$K_F(L\ mg^{-1})$	فروندلیچ
۰/۳۱	۰/۳۱	۰/۳۰	۰/۳۱	۰/۳۰	۰/۲۸	1/n	
۰/۹۵	۰/۹۸	۰/۹۹	۰/۹۶	۰/۹۷	۰/۹۸	$R^2$	
۲/۴۸	۱/۸۷	۲/۰۴	۲/۶۱	۲/۹۱	۲/۳۵	SE	
۵/۳	۶/۶	۶/۸	۵/۸	۷/۵	۷/۵	$B(J\ mol^{-1})$	تمکین
۲/۱۳	۲/۶۷	۵/۴۰	۲/۰۷	۲/۷۶	۵/۵۹	$K_T(L\ g^{-1})$	
۰/۹۹	۰/۹۸	۰/۹۶	۰/۹۹	۰/۹۸	۰/۹۴	$R^2$	
۰/۶۹	۱/۶۷	۳/۱۴	۱/۲۱	۲/۲۱	۴/۴۰	SE	
۰/۲۶	۰/۳۴	۰/۴۰	۰/۲۹	۰/۳۹	۰/۴۴	$q_D(mol\ g^{-1})$	دوبینین-رادوشکویچ
۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۱	$\beta(mol^2\ J^{-2})$	
۵/۹	۵/۷	۶/۱	۵/۶	۵/۷	۶/۰	$E(KJmol^{-1})$	
۰/۹۹	۰/۹۸	۰/۹۷	۰/۹۹	۰/۹۹	۰/۹۷	$R^2$	
۰/۰۸	۰/۱۲	۰/۱۴	۰/۰۹	۰/۱۳	۰/۱۶	SE	

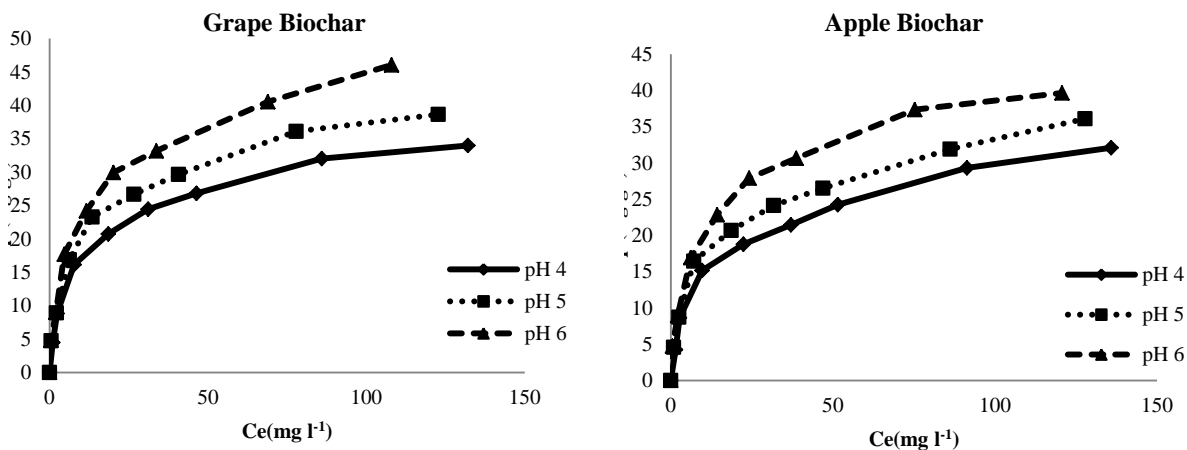
### ۳.۵. تأثیر pH بر میزان جذب کادمیم

مقدار جذب کادمیم توسط بیوچارهای بقایای هرس سیب و انگور در سطوح مختلف pH (۴، ۵، ۶) در شکل ۴ آورده شده است، نتایج نشان داد که جذب کادمیم توسط هر دو جاذب آلی تابع pH محلول بوده و با افزایش pH از ۴ به ۶ میزان جذب کادمیم توسط بیوچارها به طور معناداری افزایش یافت، به طوری که در بیوچار بقایای هرس انگور و سیب با افزایش pH از ۴ به ۶ مقدار کادمیم جذب شده در غلظت اولیه ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر به ترتیب از ۳۴/۰ و ۴۶/۰ میلی‌گرم بر گرم به ۳۲/۱ و ۳۹/۶ میلی‌گرم بر گرم افزایش پیدا کرد. pH یکی از مهم‌ترین فاکتورهای

مؤثر در جذب فلزات سنگین بر روی جاذب‌های آلی از محیط‌های آلی است که نقش اساسی در تعیین غلظت گونه کاتیون موجود در محلول دارد. در pHهای پایین غلظت یون‌های هیدروژن در محلول زیاد است که باعث ایجاد رقابت بین یون‌های هیدروژن و یون‌های فلزی بر سر جذب روی مکان‌های تبدلی می‌شود و مکان‌های فعال پروتونه شده قادر به اتصال یون‌های فلزی نیستند و منجر به باقی ماندن یون‌های آزاد در محلول می‌شوند. با افزایش pH، سطح جاذب دی‌پروتونه شده و سطح جاذب دارای بار منفی گشته و موجب افزایش ظرفیت جذب می‌شود (Pehlivan et al., 2012). Yao و همکاران (۲۰۱۰) با

کرد (Abdel-Ghani et al., 2007). Veemaraj و Kennan (۲۰۱۰) نیز جذب کادمیم به وسیله کربن فعال بدست آمده از درخت کائوچو را در محدوده pH ۲ تا ۱۰ مطالعه کردند که با افزایش pH درصد حذف کادمیم افزایش یافت و pH ۷ مناسب‌ترین pH، برای جذب کادمیم توسط این جاذب تشخیص داده شد.

بررسی جذب کادمیم بر روی پوست بلوط دریافتند که با افزایش pH از ۲ به ۵ میزان حذف کادمیم از ۲۰/۴٪ به ۹۲/۴٪ افزایش یافت. همچنین در آزمایشی که حذف سرب به وسیله جاذب‌های مختلف (سبوس برنج، چوب بلال ذرت و خاک اره) صورت گرفت با افزایش pH در بازه ۲/۵ تا ۶/۵ میزان جذب توسط جاذب‌ها افزایش پیدا



شکل ۴. مقدار کادمیم جذب شده توسط جاذب‌های آلی در pH مختلف

جذب یون‌های کادمیم توسط جاذب‌ها افزایش یافته ولی این افزایش معنادار نیست. مقادیر ضریب  $K_T$  تمکین که مربوط به ثابت پیوند تعادلی است و ضریب  $B$  که بیانگر میزان جذب کادمیم در غلظت واحد است، در هر سه جاذب آلی با افزایش pH، افزایش یافت و بیشترین مقدار این ضرایب در هر سه سطح pH برای بیوجار بقایای هرس انگور بدست آمد. مقدار ضریب  $q_{max}$  در pHهای مختلف نشان داد که با افزایش pH، در هر دو جاذب به طور معناداری افزایش پیدا کرد، در pHهای ۴، ۵ و ۶ برای بیوجار بقایای هرس انگور به ترتیب ۳۴/۵، ۳۹/۲ و ۴۰/۳ میلی گرم بر گرم و برای بیوجار بقایای هرس سیب به ترتیب ۳۲/۵، ۳۵/۳ و ۳۹/۷ میلی گرم بر گرم بدست آمد (جدول ۴). مقایسه ضریب  $q_{max}$  در بیوجارها نشان داد که بقایای هرس انگور در هر سه سطح pH (۴، ۵، ۶)  $q_{max}$  بیشتری نسبت به بقایای هرس سیب داشته است. همچنین مقادیر  $K_L$  بدست آمده در جذب کادمیم بر روی بیوجارها

### ۳.۶. مدل‌های همدمای جذب کادمیم در pHهای مختلف

برازش غیرخطی داده‌های جذب کادمیم در pHهای مختلف با معادلات جذب لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوینین-رادوشکویچ با استفاده از برنامه SOLVER انجام گرفت. در جدول ۴ ضریب تبیین و پارامترهای مدل‌های مذکور آورده شده است. مدل‌های فروندلیچ و تمکین نسبت به مدل لانگمویر و دوینین-رادوشکویچ برازش بهتری یافته‌اند، و ترتیب برازش بصورت مدل تمکین < فروندلیچ < لانگمویر < دوینین-رادوشکویچ است (جدول ۴). ضرایب مدل فروندلیچ  $K_F$  و  $n$  با افزایش pH، در هر دو جاذب افزایش پیدا کرد. مقادیر  $K_F$  در pHهای ۴، ۵ و ۶ به ترتیب ۷/۸، ۹/۲ و ۱۰/۰ میلی گرم در لیتر برای بیوجار بقایای هرس انگور و ۷/۱، ۷/۷ و ۹/۲ میلی گرم در لیتر برای بیوجار بقایای هرس سیب محاسبه شد. مقادیر  $1/n$  نشان داد با افزایش pH، اگر چه تمایل به

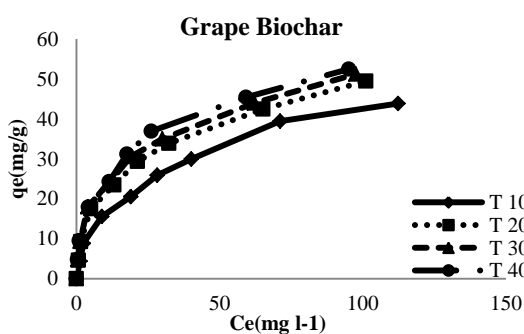
(E) معادله دوینین-رادوشکویچ در pHهای ۴ تا ۶ برای بیوچار بقایای هرس انگور و سیب به ترتیب ۵/۶ - ۵/۷ کیلوژول بر مول و ۵/۳ به ۵/۶ کیلوژول بر مول محاسبه شد که بیانگر جذب فیزیکی کادمیم بر روی جاذب‌ها است.

با افزایش pH افزایش یافت، به طوری که مقدار این ضریب در pHهای ۴، ۵ و ۶ برای بیوچار بقایای هرس انگور (۰/۱۰، ۰/۱۱ و ۰/۱۳) لیتر در میلی گرم و برای بیوچار بقایای هرس سیب (۰/۰۸، ۰/۱۰ و ۰/۱۲) لیتر در میلی گرم بدست آمد (جدول ۴). همچنین مقادیر انرژی آزاد جذب

جدول ۴. پارامترهای مدل‌های جذب لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوینین-رادوشکویچ در سطوح مختلف pH برای بیوچارها

بیوچار بقایای هرس سیب			بیوچار بقایای هرس انگور			ظرایب ثابت مدل	مدل ایزوترمی
pH=۶	pH=۵	pH=۴	pH=۶	pH=۵	pH=۴		
۳۹/۷	۳۵/۳	۳۲/۵	۴۰/۳	۳۹/۲	۳۴/۵	$q_{max}(mg\ g^{-1})$	لانگمویر
۰/۱۲	۰/۱۰	۰/۰۸	۰/۱۳	۰/۱۱	۰/۱۰	$K_L(L\ mg^{-1})$	
۰/۹۸	۰/۹۷	۰/۹۷	۰/۹۸	۰/۹۸	۰/۹۸	$R^2$	
۱/۹۸	۲/۳۶	۲/۱۰	۲/۵۳	۱/۹۸	۱/۷۲	SE	
۹/۲	۷/۷	۷/۱	۱۰/۰	۹/۲	۷/۸	$K_F(L\ mg^{-1})$	فروندلیچ
۰/۳۲	۰/۳۲	۰/۳۱	۰/۳۰	۰/۳۱	۰/۳۱	1/n	
۰/۹۸	۰/۹۹	۰/۹۸	۰/۹۸	۰/۹۸	۰/۹۸	$R^2$	
۲/۱۶	۱/۵۳	۱/۵۳	۲/۱۹	۲/۰۸	۱/۸۶	SE	
۷/۲	۶/۲	۵/۹	۷/۶	۶/۵	۶/۱	$B(J\ mol^{-1})$	تمکین
۲/۰	۱/۹	۱/۳	۲/۷	۲/۶	۱/۸	$K_T(L\ g^{-1})$	
۰/۹۸	۰/۹۹	۰/۹۹	۰/۹۷	۰/۹۸	۱/۰۰	$R^2$	
۱/۹۶	۱/۳۵	۱/۱۰	۲/۶۸	۱/۶۷	۰/۶۲	SE	
۰/۳۵	۰/۳۰	۰/۲۷	۰/۴۰	۰/۳۳	۰/۲۹	$q_D(mol\ g^{-1})$	دوینین-رادوشکویچ
۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۲	$\beta(mol^2\ J^{-2})$	
۵/۶	۵/۵	۵/۳	۵/۷	۵/۷	۵/۶	$E(KJmol^{-1})$	
۰/۹۸	۰/۹۶	۰/۹۵	۰/۹۸	۰/۹۸	۰/۹۸	$R^2$	
۰/۱۲	۰/۱۰	۰/۰۹	۰/۱۴	۰/۱۱	۰/۱۰	SE	

سیب افزایش یافت. بیشترین جذب کادمیم در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد و به ترتیب بیوچار بقایای هرس انگور < بیوچار بقایای هرس سیب صورت گرفت. شکل ۵ میزان جذب عناصر توسط بیوجاذب‌ها در دماهای مختلف را نشان می‌دهد.



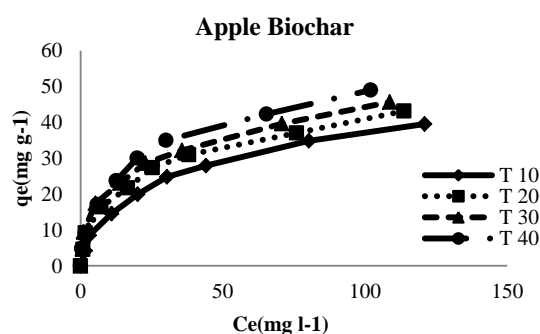
شکل ۵. مقدار کادمیم جذب شده توسط بیوچار بقایای هرس انگور (Grape Biochar) و

#### بیوچار بقایای هرس سیب (Apple Biochar) در دماهای مختلف

(۱۱) تعیین شد. مقادیر منفی  $\Delta G$  ماهیت خودبه‌خودی بودن فرآیند جذب را نشان می‌دهد (Gautam et al., 2014). تغییرات انرژی آزاد گیبس واکنش نشان داد که واکنش جذب کادمیم توسط هر دو جاذب‌های آلی به صورت خودبه‌خودی است و با افزایش دما انرژی آزاد گیبس منفی‌تر شده است. در بررسی که توسط Chen و همکاران (۲۰۱۲) بر روی جذب مس و روی از محلول آبی توسط بیوچار حاصل از تجزیه حرارتی چوب جنگلی و ساقه ذرت انجام گرفت، مقدار انرژی آزاد گیبس منفی به دست آمد که حاکی از خودبه‌خودی بودن واکنش جذب است. در صورتی که در یک فرآیند جذب مقدار  $\Delta G$  بین ۰ و -۲۰ کیلو ژول بر مول باشد، چنین استنباط می‌شود که جذب از یک فرآیند فیزیکی پیروی می‌کند و در صورتی که مقدار  $\Delta G$  بین -۸۰ و -۴۰۰ کیلو ژول بر مول باشد، جذب شیمیایی فرآیند غالب در جذب محسوب می‌شود. مقادیر

#### ۷.۳. تأثیر دما بر میزان جذب کادمیم

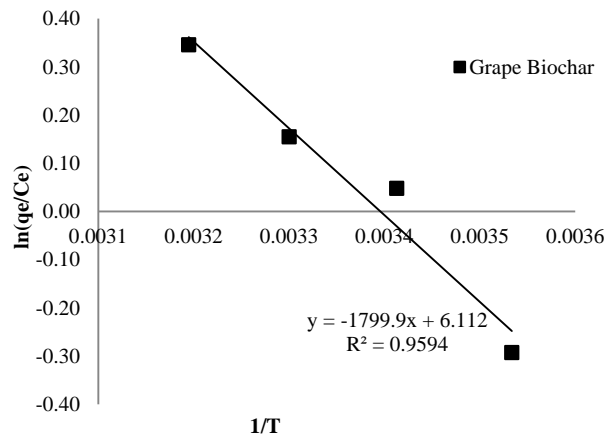
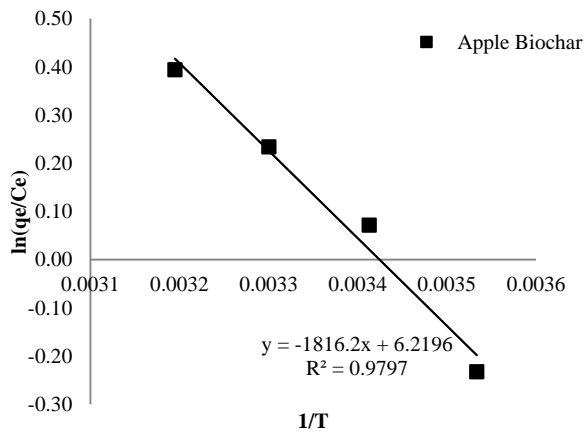
با افزایش دمای محیط میزان جذب کادمیم در هر دو جاذب افزایش یافت که این امر نشان‌دهنده گرماگیر بودن واکنش است. با افزایش دمای محیط از ۱۰ به ۴۰ درجه سلسیوس میزان جذب کادمیم از ۴۳/۹ تا ۵۲/۵ در بیوچار بقایای هرس انگور و از ۳۹/۵ به ۴۹/۱ در بیوچار بقایای هرس



شکل ۶ نمودار  $\ln(q_e/C_e)$  در مقابل  $1/T$  در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر کادمیم را نشان می‌دهد که تغییرات آنتالپی ( $\Delta H$ ) و آنتروپی ( $\Delta S$ ) به ترتیب شیب خط و عرض از مبدأ منحنی هستند. داده‌های ترمودینامیکی جذب کادمیم توسط بیوچارها در جدول ۵ ارائه شده است. مقدار مثبت  $\Delta H$  نشان‌دهنده گرماگیر بودن فرآیند جذب و مکان اتصال محکم بین یون فلزی و جاذب است، در حالی که مقدار منفی  $\Delta H$  بیانگر گرمازا بودن فرآیند جذب یون فلزی توسط جاذب است. مقادیر مثبت  $\Delta H$  برای بیوچار بقایای هرس انگور (۰/۲۲) و بیوچار بقایای هرس سیب (۰/۲۱) نشان‌دهنده گرماگیر بودن فرآیند جذب کادمیم توسط جاذب‌ها است. همچنین مقدار مثبت  $\Delta S$  نمایانگر تمایل جاذب به ماده جذب شونده در محلول و برخی تغییرات ساختاری در جاذب و جذب شونده است. مقادیر انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G$ ) با استفاده از معادله

همکاران (۲۰۱۴) برای جذب کادمیم توسط بیوجار ساقه گیاهان مختلف بدست آمد.

انرژی آزاد گیس مابین صفر و ۲۰- کیلوژول بر مول بود که بیانگر جذب فیزیکی عناصر بر روی جاذب‌های آلی است (Sun et al., 2014). نتایج مشابهی توسط Sun و



شکل ۶. نمودار Ln K در مقابل دما در غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر کادمیم

جدول ۵. پارامترهای ترمودینامیکی جذب کادمیم توسط بیوجاذب‌ها

$\Delta G$ (kJ mol <sup>-1</sup> )				$\Delta S$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	جاذب
۴۰°C	۳۰°C	۲۰°C	۱۰°C			
-۱۹	-۱۸	-۱۷	-۱۶	۱/۵۷	۰/۲۲	بیوجار بقایای هرس انگور
-۱۸	-۱۷	-۱۶	-۱۵	۱/۵۰	۰/۲۱	بیوجار بقایای هرس سیب

NMR نیاز دارد. با افزایش دمای واکنش، میزان جذب کادمیم در هر دو جاذب افزایش یافت که نشان‌دهنده گرماگیر بودن واکنش جذب است. مقادیر انرژی آزاد جذب (E) معادله دوینین-رادوشکویچ و تغییرات انرژی آزاد گیس واکنش بیانگر جذب فیزیکی و خودبه‌خودی بودن واکنش جذب کادمیم توسط بیوجارها بود. فاکتور جداسازی لانگ‌مویر (R<sub>L</sub>) برای بیوجارهای بررسی شده ۰/۱۵-۰/۵۰ بدست آمد که بیانگر جذب مطلوب کادمیم بر روی جاذب‌های مذکور است.

### یادداشت‌ها

#### 1. Biochar

### ۴. نتیجه‌گیری

هر دو بقایای هرس انگور و سیب کارایی نسبتاً بالایی در جذب و حذف کادمیم از محلول‌های آبی را داشتند، جذب سطحی کادمیم تابع pH، قدرت یونی بود و با افزایش pH و کاهش قدرت یونی ظرفیت جذب و کارایی حذف کادمیم از محلول افزایش یافت، بنابراین، در تصفیه آب و فاضلاب اقدامات اولیه مانند کاهش قدرت یونی محلول یا افزایش pH می‌تواند بر کارایی تصفیه بیفزاید. پارامترهای ظرفیت جذب (q<sub>max</sub>, A, K<sub>F</sub>) و شدت جذب (K<sub>T</sub>, K<sub>L</sub>, I/n) در بیوجار بقایای هرس انگور در مقایسه با بیوجار بقایای هرس سیب بیشتر بدست آمد، که می‌توان به سطح ویژه بالای بیوجار بقایای هرس انگور نسبت داد ولی اظهار نظر دقیق‌تر، به مطالعات بیشتر و شناسایی گروه‌های عاملی با FTIR یا

## منابع

سپهر، ا. و توسن، ا. ۱۳۹۴. بررسی تأثیر تأثیر pH و قدرت یونی بر رفتار جذب کادمیم توسط برخی جاذب‌های آلی. تحقیقات آب و خاک ایران، ۴۶(۱): ۱۳۳-۱۴۰.

Abdel-Ghani, N. T., Hefny, M. and El-Chaghaby, G. A. F. 2007. Removal of lead from aqueous solution using low cost abundantly available adsorbents. *International Journal of Environmental Science & Technology*. 4(1): 67-73.

Ahmad, R. 2004. Sawdust: Cost effective scavenger for the removal of chromium (iii) ions from aqueous solutions. *Water, Air and Soil Pollution*. 83: 163-169.

Ahmaruzzaman, M. (2010). A review on the utilization of fly ash. *Prog. Energy. Combustion Science and Technology*. 36: 327-363.

Alloway, B. J. 1990. Heavy metals in soils: Lead. Blackie and Glasgow. Ltd. London, 177-196.

ASTM, D. 2013. 84: Standard test method for chemical analysis of wood charcoal. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken.

Chen, Z., Chen, B., Zhou, D., Chen, W. 2012. Bisolute sorption and thermodynamic behavior of organic pollutants to biomass-derived biochars at two pyrolytic temperatures. *Environmental science and technology*. 46(22): 12476-12483.

Debnath, S. and Ghos, U. C. 2009. Nanostructured hydrous titanium(IV) oxide: Synthesis, characterization and Ni(II) adsorption behavior. *Chemical Engineering Journal*. 152(2): 480-491.

Dubinin, M. M., Zaverina, E. D. and Radushkevich, L.V. 1947. Sorption and Structure of Active Carbons: Adsorption of Organic Vapors. *Journal of physical chemistry*. 21: 1351-1362.

El-Said, A.G. 2010. Biosorption of Pb (II) ions from aqueous solutions onto rice husk and its ash. *Journal of American Science*. 6(10): 143-150.

Gaskin, J. W., Steiner, C., Harris, K., Das, K. C. and Bibens, B. 2008. Effect of low-temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use. *Transactions of the ASABE*. 51(6): 2061-2069.

Gautam, R. K., Mudhoo, A., Lofrano, G. and Chattopadhyaya, M. C. 2014. Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2(1): 239-259.

Ghasemi, N., Ghasemi, M. and Khosravi-Fard, Y. 2013. The Sorption of Ni(II) by Grape Shell Ash from Aqueous Solution: Kinetic and Thermodynamic Studies. *Indian Journal of Materials Science*. 2013.

Giraldo, L. and Moreno, J. C. 2008. Pb (II) and Cr (VI) adsorption from aqueous solution on activated carbons obtained from sugar cane husk and sawdust. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 81: 278-284.

Gupta, V. K., Gupta, M. and Sharma, S. 2001. Process Development for the Removal of Lead and Chromium from Aqueous Solution Using Red "Mud- An Aluminium Industry Waste". *Journal Water Research*. 35(5): 1125-1134.

Han, Y., Boateng, A. A., Qi, P. X., Lima, I. M. and Chang, J. 2013. Heavy metal and phenol adsorptive properties of biochars from pyrolyzed switchgrass and woody biomass in correlation with surface properties. *Journal of Environmental Management*. 118: 196-204.

Kannan, N. and Veemaraj, T. 2010. Batch adsorption dynamics and equilibrium studies for the removal of cadmium (II) ions from aqueous solution using jack fruit seed and commercial activated carbons-a comparative study. *Electronic Journal of Environmental, Agricultural & Food Chemistry*, 9(2).

Lu, H., Zhang, Y. Y., Huang, X., Wang, S. and Qiu, R. 2012. Relative distribution of Pb<sup>2+</sup> sorption mechanisms by sludge-derived biochar. *Water Research*. (46): 854-862.

Ma, F., Zhao, B. and Diao, J. 2016. Adsorption of cadmium by biochar produced from pyrolysis of corn stalk in aqueous solution. *Water Science and Technology*. 74: 1335-1345.

Park, J. H., Ok, Y. S., Kim, S. H., Cho, J. S., Heo, J. S., Delaune, R. D. and Seo, D. C. 2016. Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions. *Chemosphere*. 31(142): 77-83.

Pehlivan, E., Altun, T. and Parlayıcı, Ş. 2012. Modified barley straw as a potential biosorbent for removal of copper ions from aqueous solution. *Food chemistry*. 135(4): 2229-2234.

- Rajkovich, S., Enders, A., Hanley, K., Hyland, C., Zimmerman, A. R. and Lehmann, J. 2011. Corn growth and nitrogen nutrition after additions of biochars with varying properties to a temperate soil. *Biology and Fertility of Soils*. 48(3): 271-284.
- Rao, M. M., Ramesh, A., Rao, G. P., and Seshiah, K. 2005. Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon derived from Ceiba pentandra hulls. *Journal of Hazardous Materials*. 129: 123-129.
- Reddad, Z., Gerente, C., Andres, Y. and le Cloirec, P. 2002. Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies. *Environmental Science and Technology*. 36(9): 2067-2073.
- Romero-Gonzalez, J., Peralta-Videa, J. R., Rodríguez, E., Delgado, M. and Gardea-Torresdey, J. L. 2006. Potential of Agave lechuguilla biomass for Cr (III) removal from aqueous solutions: Thermodynamic studies. *Bioresource Technology*. 97(1): 178-182.
- Sanchez, A. G., Ayuso, E. A. and De Blas, O. J. 1999. Sorption of heavy metals from industrial waste water by low-cost mineral silicates. *Clay Minerals*. 34: 469-477.
- Singh, B., Singh, B.P. and Cowie, A.L. 2010. Characterisation and evaluation of biochars for their application as a soil amendment. *Soil Research*. 48(7): 516-525.
- Sukiran, M., Kheang, L., Bakar, N. and May, C. 2011. Production and characterization of bio-char from the pyrolysis of empty fruit bunches. *American Journal of Applied Sciences*. 8: 984-988.
- Sun, J., Lian, F., Liu, Z., Zhu, L., Song, Z. 2014. Biochars derived from various crop straws: characterization and Cd (II) removal potential. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 106: 226-231.
- Waalkes, M. P. 2000. Cadmium carcinogenesis in review. *Journal of Inorganic Biochemistry*. 79: 241-244.
- Webber, T. N. and Chakravarti, R. K. 1974. Pore and Solid Diffusion Models for fixed bed adsorbers. *Journal of the American Institute of Chemical Engineers*. 20: 228-238.
- Yao, Z. Y., Qi, J. H. and Wang, L. H. 2010. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the biosorption of Cu (II) onto chestnut shell. *Journal of hazardous materials*. 174(1): 137-143.
- Zhang, X., He, L., Sarmah, A., Lin, K., Liu, Y., Li, J. and Wang, H. 2014. Retention and release of diethyl phthalate in biochar-amended vegetable garden soils. *Journal of Soils Sediments*. 14: 1790-1799.
- Zhang, X., Wang, H., He, L., Lu, K., Sarmah, A., Li, J., Bolan, N. S., Pei, J. and Huang, H. 2013. Using biochar for remediation of soils contaminated with heavy metals and organic pollutants. *Environmental Science and Pollution Research*. 20(12): 8472-8483.