



تحقیقات آب و خاک ایران | دوره ۵۳ | شماره ۳ | خرداد ۱۴۰۱ (ص ۴۸۵-۵۰۰)

[DOI:https://dx.doi.org/10.22059/ijswr.2022.333498.669121](https://dx.doi.org/10.22059/ijswr.2022.333498.669121)

(مقاله علمی - پژوهشی)

Adsorption Isotherm and Kinetic Models for Cadmium Removal from Polluted Water Using Clay, Biochar and Their Complex

SOROUSH SOLEYMANIAN¹, ZAHRA GANJI NOROUZI^{1*}, VAJIHEH DOROSTKAR¹, MOHAMAD HADI

MOVAHEDNEJAD¹, MASHALLAH REZAKAZEMI²

1. Soil and Water Department, Faculty of Agriculture, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran.
2. Chemical Engineering Department, Faculty of Chemical and Materials Engineering, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran.

ABSTRACT

With increasing population and water consumption in agriculture and industry, the entry of various contaminants into the environment and soil and water resources has been increased. Cadmium heavy metal is known as one of the polluting elements. In addition to toxicity, it has adverse effects on the health of living organisms, too. In this study, the adsorption method was investigated by the three adsorbents of sepiolite clay, corn biochar, and clay and corn biochar complex on the removal of cadmium metal from water. For this purpose, experiments related to adsorption isotherms and adsorption kinetics were performed by the three adsorbents. Parameters affecting the adsorption process include type of adsorbent, change in initial concentration of cadmium solution, and changes in adsorbent contact time were investigated. The adsorption capacity of the adsorbents increased with increasing cadmium concentration from 150 to 800 mg/l, but the adsorption percentage decreased with increasing concentration. The results showed that the highest adsorption capacity in cadmium was related to corn biochar, while the clay-biochar adsorbent had more adsorption capacity than clay adsorbent. Langmuir and Freundlich isotherms for each element and adsorbent were investigated to study the adsorption process. It was found that the adsorption of cadmium by the adsorbents follows both models. Freundlich model with the highest coefficient of determination (R^2) and the lowest sum of squares of standard error (SSE) showed the best fit with laboratory data. The effect of adsorbent contact time on the adsorption rate was investigated and found that the adsorption efficiency increased with increasing contact time. Fitting quasi-first-order, quasi-second-order, Elovitch, and intra-particle dispersion models for cadmium at concentrations of 150 and 600 mg/l was performed at 30 to 1440 min. The Elovich model at concentrations of 150 and 600 mg/l cadmium showed the best fit with laboratory data. At concentrations of 150, clay-biochar complexes showed better adsorption performance, but at other concentrations of cadmium, biochar was a better adsorbent than the other two adsorbents. Based on the results inferred from adsorption experiments, it can be stated that the corn biochar compared to clay and biochar and clay and biochar complex compared to clay has a high ability to remove heavy metals from contaminated water, which can be used as a cheap and practical material used to remove contaminants such as cadmium.

Keywords: Cadmium, Biochar, Clay-Biochar complex, Kinetics, Langmuir&Freundlich model

* Corresponding Author's Email: z_ganji@shahroodut.ac.ir

بررسی مدل‌های هم‌دمای جذب و مدل‌های سینتیکی در حذف کادمیوم از آب‌های آلوده توسط رس، زغال زیستی و کمپلکس آن‌ها

سروش سلیمانیان^۱، زهرا گنجی نوروژی^{۱*}، وجیهه درستکار^۱، محمد هادی موحد نژاد^۱، ماشالله رضا کاظمی^۲

۱. گروه آب و خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران.

۲. گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و مواد، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران.

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۸/۱۵ - تاریخ بازنگری: ۱۴۰۰/۱۲/۱۵ - تاریخ تصویب: ۱۴۰۰/۱۲/۲۲)

چکیده

با افزایش روز افزون جمعیت و افزایش مصرف آب در بخش‌های کشاورزی و صنعت، ورود آلاینده‌های مختلف به محیط زیست و منابع آب و خاک افزایش یافته است. از جمله آلاینده‌ها می‌توان به فلز سنگین کادمیوم اشاره کرد که علاوه بر سمیت، مشکلات عمده‌ای را بر سلامت موجودات زنده می‌تواند ایجاد کند. در این مطالعه با روش جذب، حذف این فلز کادمیوم از آب توسط سه جاذب رس سپیولیت، زغال زیستی ذرت و کمپلکس رس و زغال زیستی ذرت بررسی شد. برای این منظور آزمایش مربوط به هم‌دمای جذب و سینتیک جذب توسط سه جاذب مورد مطالعه انجام شد. پارامترهای مؤثر بر فرآیند جذب شامل: قابلیت جاذب‌ها با تغییر غلظت اولیه محلول کادمیوم و حضور جاذب‌ها با تغییرات زمان تماس بررسی شد. ظرفیت جذب جاذب‌ها با افزایش غلظت کادمیوم از ۱۵۰ تا ۸۰۰ میلی گرم بر لیتر افزایش، اما درصد جذب با افزایش غلظت کاهش یافت. نتایج نشان داد که بیشترین ظرفیت جذب در کادمیوم مربوط به جاذب زغال زیستی ذرت می‌باشد، این در حالی است که جاذب کمپلکس رس و زغال زیستی از جاذب رس ظرفیت جذب بیشتری داشت. جهت مطالعه فرآیند جذب، هم‌دمای لانگمویر و فروندلیچ برای هر عنصر و جاذب بررسی گردید و مشخص شد جذب کادمیوم توسط جاذب‌ها از هر دو مدل تبعیت می‌کنند. مدل فروندلیچ با داشتن بالاترین ضریب تبیین (R^2) و کمترین مجموع مربعات خطای معیار (SSE) بهترین برازش را با داده‌های آزمایشگاهی نشان داد. اثر زمان تماس جاذب بر میزان جذب بررسی و مشخص شد که راندمان جذب با افزایش زمان تماس افزایش یافت. برازش مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، الوویچ و پخشیدگی درون ذره‌ای برای کادمیوم در غلظت‌های ۱۵۰ و ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر در زمان‌های ۳۰ تا ۱۴۴۰ دقیقه انجام یافت. مدل الوویچ در غلظت‌های ۱۵۰ و ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر کادمیوم بهترین برازش را با داده‌های آزمایشگاهی نشان داد. در غلظت‌های ۱۵۰ کمپلکس رس-زغال زیستی عملکرد بهتری در جذب از خودش نشان داد ولی در بقیه غلظت‌های کادمیوم، زغال زیستی جاذب بهتری نسبت دو جاذب دیگر بود. بر مبنای نتایج استنباط شده از آزمایش‌های جذب می‌توان بیان کرد بیوچار ذرت نسبت به کمپلکس رس و بیوچار و کمپلکس رس و بیوچار نسبت به رس قابلیت بالایی در حذف فلزات سنگین از آب‌های آلوده دارد که می‌توان از این جاذب‌ها به عنوان یک ماده ارزان قیمت و مؤثر در حذف آلاینده‌های نظیر کادمیوم استفاده کرد.

واژه‌های کلیدی: کادمیوم، سپیولیت، زغال زیستی، کمپلکس رس-زغال زیستی، سینتیک، مدل لانگمویر، مدل فروندلیچ

مقدمه

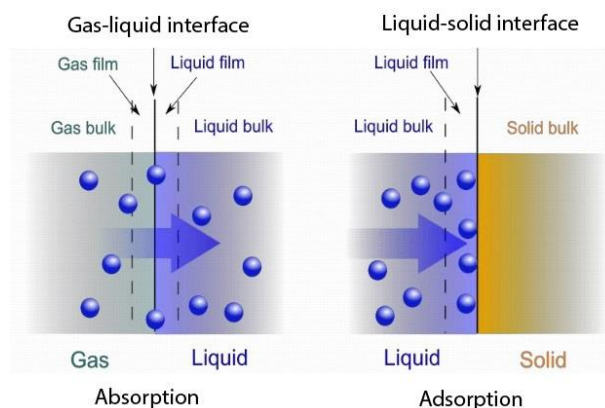
قابل دسترس؛ به همین علت، تامین آب سالم به نگرانی قابل توجهی تبدیل شده است که تا دیروز به کشورهای صنعتی محدود می‌شد، اما امروزه در مورد کشورهای در حال توسعه هم صدق می‌کند (Mohammadi Fatideh, 1998). به علت افزایش آلودگی و صنعتی شدن شهرها، گیاهان تحت تأثیر بازه وسیعی از موادی هستند که باعث آلودگی آب و خاک و هوا می‌شوند. جوامع صنعتی، ذرات معلق در هوا و آلاینده‌هایی متشکل از فلزات سنگین در خاک و اثر آن بر روی پوشش گیاهی می‌تواند بسیاری از پارامترهای مربوط به رشد و نمو گیاهان را تحت تأثیر قرار دهد

کامبود آب یکی از بزرگترین چالش‌های پیش روی بشر در قرن ۲۱ به شمار می‌رود. اگرچه بیش از دو سوم سطح کره زمین را آب فراگرفته، اما کمتر از یک درصد آن به صورت منابع آب شیرین قابل بهره‌برداری است (Gohari, 2013). امروزه آلودگی‌های ناشی از فلزات سنگین زمین را تهدید می‌کنند. فاضلاب‌های صنعتی به عنوان یکی از منابع این فلزات نقش بسزایی در آلوده سازی محیط ایفا می‌کنند (Tayban et al., 2012). از طرفی محدودیت منابع آب در آینده بیشتر از نظر آلودگی مطرح است تا از نظر حجم آب

کنند. کادمیوم یک آلاینده خطرناک آب است و پاکسازی آبی که به کادمیوم آلوده است بسیار دشوار خواهد بود (Emamirad et al., 2011). میزان کادمیوم مجاز در آب آبیاری ۰/۰۱ میلی‌گرم بر لیتر گزارش شده است (Anonymous, 2015).

یون‌های فلز سنگین به طور معمول توسط فرآیندهای رسوب‌گذاری شیمیایی، انعقاد الکترودی، تبادل یونی، استخراج حلال، واکنش‌های شیمیایی، اکسایشی و کاهش، اسمز معکوس، فیلتراسیون و رزین‌های مختلف از محیط‌های آبی حذف می‌شوند. (Zhao, 2009).

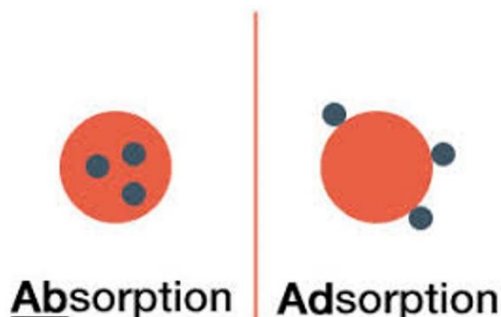
جذب به دو روش عمده‌ی جذب سطحی^۳ و فرایند جذب^۴ صورت می‌گیرد. در فرایند جذب، ذرات یک سیال درون یک محلول به ذرات یک سیال جذب می‌گردد به عبارت دیگر ذرات وارد جاذب می‌شود. در جذب سطحی، ذرات یک سیال روی سطح ماده دیگر جذب می‌شود به عبارت دیگر ذرات فقط روی سطح جاذب قرار می‌گیرد. تفاوت این دو جذب در شکل ۱ آورده شده است (Smith et al., 2015).



شکل ۱- تفاوت جذب سطحی (adsorbition) و فرایند جذب (absorbition)

و مانع فعالیت بسیاری از واکنش‌های آنزیمی و متابولیسی در گیاهان شوند (Baycu et al., 2006).

کادمیوم به همراه جیوه و سرب از سمی‌ترین فلزات سنگین می‌باشد که هیچگونه نقش زیست‌محیطی ندارد (Wuana and Okieimen, 2011). کادمیوم در کانی اسفالریت (ZnS) نیز وجود دارد و می‌تواند طی هوازدگی وارد محیط‌های طبیعی شود. کاهش pH باعث تحریک ژئوشیمیایی کادمیوم و ورود آن به آب‌های سطحی و خاک می‌شود. عنصر کادمیوم توسط مواد آلی نظیر مواد اسیدهای فولیک ۱ و هیومیک ۲ جذب می‌شود، بنابراین در صورت وجود مواد آلی در آب آشامیدنی، تمرکز این عنصر در این آب‌ها افزایش می‌یابد (Ghazban, 2009). کادمیوم به طور طبیعی در آب‌های سطحی و زیر زمینی وجود دارد. مسمومیت موجودات آبی با کادمیوم، به عوامل دیگری نیز بستگی دارد، مثلاً کلسیم موجود در آب، اثرات سمی کادمیوم را کاهش می‌دهد. رودخانه‌های بسیار آلوده با کادمیوم، از طریق آبیاری در کشاورزی، لایروبی رسوبات و یا سیلاب‌ها می‌توانند مناطق اطراف را آلوده



تبادل یونی و اسمز معکوس، سیال خروجی با غلظت کم تولید می‌کنند، اما دارای هزینه‌های نگهداری و عملیاتی زیادی هستند. در روش انعقاد الکترودی، عامل انعقاد، توسط الکترواکسیداسیون یک آند تولید می‌شود. لجن تولید شده در این روش نسبتاً کم است، اما دارای معایبی مانند به کارگیری حجم زیاد مواد شیمیایی برای احیای رزین تبادل یون و مشکل دفع و دورریز حاصل از آن است (Özcan et al., 2009; Zhou et al., 2009).

اخیراً جذب زیستی به عنوان مؤثرترین روش برای آلودگی - زایی پساب حاوی فلزات سنگین و کاهش سریع غلظت سموم در

تبادل یونی و اسمز معکوس، سیال خروجی با غلظت کم تولید می‌کنند، اما دارای هزینه‌های نگهداری و عملیاتی زیادی هستند. در روش انعقاد الکترودی، عامل انعقاد، توسط الکترواکسیداسیون یک آند تولید می‌شود. لجن تولید شده در این روش نسبتاً کم است، اما دارای معایبی مانند به کارگیری حجم زیاد مواد شیمیایی برای احیای رزین تبادل یون و مشکل دفع و دورریز حاصل از آن است (Özcan et al., 2009; Zhou et al., 2009).

اخیراً جذب زیستی به عنوان مؤثرترین روش برای آلودگی - زایی پساب حاوی فلزات سنگین و کاهش سریع غلظت سموم در

^۳ Adsorbition

^۴ Absorbition

^۱ Fulvic

^۲ Humic

پوست درخت را گزارش داده‌اند (Lu et al., 2012). در گزارشی بیان گردید که زغال زیستی کود دامی توانایی جذب سرب، روی و یا کادمیوم را از محلول آبی دارد (Cao et al., 2009). در یک پژوهش، زغال‌های زیستی مختلف تهیه شده از بستر مرغ، ساقه یونجه، علف، ذرت، کلش ذرت، بیوماس باگاس، بیوماس درختچه و نی سویا را برای جذب مس، کادمیوم و نیکل از آب با یکدیگر مقایسه کردند (Lima et al., 2010). در تحقیقی، راندمان حذف کادمیوم و نیکل را از پساب صنعتی توسط خاکستر باگاس مورد مطالعه قرار دادند (Gupta et al., 2003). در پژوهشی، از زغال زیستی حاصل از بیوماس هضم‌شده به روش بی‌هوازی برای جذب چهار فلز سنگین نیکل، مس، سرب و کادمیوم استفاده کردند (Inyang et al., 2012). در پژوهشی دیگر، تأثیر پوست بادامزمینی (PN)، زغال زیستی اولیه (PBC) و زغال زیستی مهندسی‌شده با پرمنگنات پتاسیم (PPBC) در حذف کادمیوم از محیط‌های آبی را مورد بررسی قرار دادند (Shabani et al., 2019). در یک تحقیق، جذب کادمیوم را توسط سه کانی پالیگورسکیت، سپیولیت و کلسیت بررسی و نشان دادند که در نتیجه جذب کادمیوم توسط کانی پالیگورسکیت، میزان pH و غلظت منیزیم در محلول تعادلی به ترتیب کاهش و افزایش می‌یابد (Shirvani et al., 2006). در یک کار پژوهشی، توانایی سپیولیت و فلدسپار را به عنوان اجزاء خاک در جذب یون کادمیم بررسی کردند. آنها جذب و همچنین بازیابی Cd(II) را با استفاده از فعال کننده زیستی رامونولپید^۱ به وسیله سپیولیت و فلدسپار پتاسیم‌دار مورد مقایسه قرار دادند. نتایج آزمایش‌های آنها نشان داد که ظرفیت جذب سپیولیت برای کادمیوم بسیار بیشتر از فلدسپار پتاسیم‌دار بود (Asci et al., 2007). در یک تحقیق دیگری، از سپیولیت طبیعی ترکیه برای حذف کادمیوم، کروم و منگنز از پساب‌های آلوده استفاده کرد. نتایج این پژوهش نشان داد که کانی سپیولیت برای حذف این سه عنصر سنگین از محلول‌های آبی مناسب است (Kocaoba, 2009). با توجه مباحثی که در مقالات جذب بررسی گردید، بیشتر جذب کادمیوم به وسیله جاذب‌ها از طریق جذب سطحی می‌باشد.

معادله‌های حاکم بر فرآیند جذب به دو دسته کلی تقسیم می‌شوند: مدل‌های غیرتعادلی یا سینتیک^۲ و معادله‌های تعادلی یا ایزوترم‌های^۳ جذب که برای مدل سازی فرایند جذب قابل استفاده می‌باشد معادله‌های غیرتعادلی معادله‌هایی هستند که قبل از ایجاد تعادل به کار می‌روند و پارامتر زمان در آنها نقش

جاذب‌های رایج و عمده‌ای که مورد استفاده قرار می‌گیرند شامل کربن فعال، زئولیت، رس‌ها و مواد پلیمری می‌باشند (Dubey and Gupta, 2005). زغالی که از زیست‌توده‌های گیاهی و ضایعات کشاورزی طی فرآیند پیرولیز تولید می‌شود را زغال زیستی می‌گویند. این فرآیند سوختن کند و آرام مواد آلی در شرایط کمبود یا نبود اکسیژن می‌باشد (Lehmann et al., 2003). انواع کانی رسی مانند اسمکتیت، پالیگورسکیت، هیدروکسیدهای آهن، آلومینیوم و منگنز و مواد آلی از جمله ترکیباتی محسوب می‌شوند که فلزات سنگین را جذب می‌کنند (Farrah and Pickering, 1977). جذب کادمیوم در جاذب‌های زیستی معمولاً با پیوندهای فیزیکی و شیمیایی بین یون‌ها به وسیله لیگاندهای داخل و خارج سلولی انجام می‌پذیرد. جذب کادمیوم در کانی‌هایی مانند رس، به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی مانند سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی، به صورت جذب سطحی و پیوند یونی رخ می‌دهد (Kaya and Ören, 2005; Kubilay et al., 2007).

بیشتر مطالعات مربوط به سپیولیت، در مورد جذب یون‌های فلزات سنگین، یون‌ها و مولکول‌های آلی، رنگبری و گند زدایی از مایعات صورت گرفته است (Shariatmadari et al., 1999). اصلاح پساب‌ها، از طریق جذب و حذف آلاینده‌ها توسط سپیولیت از مهمترین کاربردهای این کانی محسوب می‌شود (Doğan et al., 1999). در یک پژوهش، جذب کادمیوم را توسط سه کانی پالیگورسکیت، سپیولیت و کلسیت بررسی و نشان دادند که در نتیجه جذب کادمیوم توسط کانی پالیگورسکیت، میزان pH و غلظت منیزیم در محلول تعادلی به ترتیب کاهش و افزایش می‌یابد (Shirvani et al., 2006). در تحقیقی گزارش شد که جذب کادمیوم توسط بنتونیت طبیعی و بنتونیت اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی هگزا دسیل‌تری متیل آمونیوم برمید (HDTMA) مشابه است و این چنین حدس زده شد که اصلاح بنتونیت با کاتیون‌های آلی کوآترنری آمونیوم تأثیر منفی بر جذب فلز کادمیوم نداشته است (Yoo et al., 2004). در یک کار تحقیقاتی، جذب و واجذب عنصر کادمیوم را در محیط آبی توسط کانی‌های پالیگورسکیت، کلسیت و سپیولیت (هر سه با منشا اسپانیایی) بررسی کردند. نتایج پژوهش ایشان نشان داد، از بین این سه کانی، سپیولیت بیشترین مقدار جذب و واجذب کادمیوم را از محلول‌های آبی دارد (Shirvani et al., 2006).

حذف کادمیوم از محلول آبی با استفاده از زغال‌های زیستی تهیه شده از چمن، ضایعات بادام‌زمینی، کودهای آلی و چوب و

۱ Rhamnolipid

۲ Kinetic

۳ Isotherm

این تحقیق با هدف استفاده از یک زغال زیستی حاصل از پسماند طبیعی در ترکیب با رس سپیولیت جهت تصفیه پساب‌ها بمنظور حذف عنصر سنگین کادمیوم، برای استفاده در کشاورزی انجام شده است.

مواد و روش‌ها

تهیه نمونه‌های جاذب

در این پژوهش، جهت بررسی حذف کادمیوم از محیط‌های آبی از رس سپیولیت، زغال زیستی تولید شده از بقایای گیاه ذرت و ترکیب رس و زغال زیستی استفاده شد. رس سپیولیت مورد استفاده از شرکت معدنی درکاو واقع در استان خراسان رضوی شهرستان فریمان به صورت پودری تهیه گردید. پوشال ذرت استفاده شده نیز از شرکت زرین ذرت شاهرود تهیه گردید.

پوشال پس از خشک شدن آسیاب و از الک (۲ میلی متر) عبور داده شد. برای پیرولیز و تهیه زغال زیستی، نمونه تهیه شده در کوره با گاز خنثی (نیتروژن) در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۱ ساعت قرار داده شد. برای تهیه کمپلکس رس و زغال زیستی مقدار ۲ گرم از رس سپیولیت را به ۵۰۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه کرده سپس این محلول به مدت ۳۰ دقیقه در دستگاه التراسونیک قرار گرفت، پس از آن محلول در یک ظرف آزمایشگاهی ریخته شد و مقدار ۱۰ گرم پوشال ذرت آسیاب شده و عبوری از الک (۲ میلی متر) به آن اضافه گردید، محلول حاوی رس سپیولیت و پوشال ذرت با استفاده از دستگاه همزن مغناطیسی همزده شدند و پس از آن داخل آون با دمای ۸۰ درجه برای خشک شدن قرار داده شد. نمونه به دست آمده پس از خشک شدن برای پیرولیز و تهیه کمپلکس رس و زغال زیستی در کوره با گاز خنثی (نیتروژن) در دمای ۶۰۰ درجه به مدت ۱ ساعت قرار داده شد.

آزمایش‌های مربوط به طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) برای نمونه‌های رس، زغال زیستی ذرت و کمپلکس رس و زغال زیستی در محدوده طول موج ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ بر سانتی‌متر توسط دستگاه Fourier Transform Infrared Spectrometer شرکت Bruker مدل Tensor27 ساخت کشور آلمان در دمای اتاق ثبت گردید. تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مربوط به نمونه‌های رس، زغال زیستی ذرت و کمپلکس رس و زغال زیستی توسط دستگاه VEGA III LMU ساخت شرکت TESCAN کشور جمهوری چک انجام شد.

عمده‌ای ایفا می‌کنند. در این حالت تغییرات ماده جذب شده (q_t) با زمان نشان داده می‌شود. به منظور مطالعه مکانیزم‌های کنترل کننده فرآیند جذب، مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول^۱، شبه مرتبه دوم^۲، مدل الوویچ^۳ و مدل پخشیدگی درون ذره‌ای^۴ به کار برده می‌شود (Malekian et al., 2011; Özcan et al., 2009).

در پژوهشی، مطالعات تعادلی و سینتیکی حذف یون‌های فلزی مانند مس، روی، کادمیوم و سرب را توسط نمونه‌های زغال زیستی انجام دادند (Kołodziejńska et al., 2012). در یک تحقیق نیز، داده‌های ایزوترم جذب با مدل‌های فروندلیچ و لانگمویر برازش داده شدند. بررسی نتایج نشان داد که مدل ایزوترم لانگمویر نسبت به مدل ایزوترم فروندلیچ از برازش بهتری برخوردار است (Gupta et al., 2003). در تحقیق دیگری، حذف فلزات سنگین روی و کادمیوم را توسط پوست و دانه میوه مورد بررسی قرار دادند. مدل سینتیک هو و همکاران در مقایسه با مدل لاگرون برازش مطلوب‌تری را بر داده‌های آزمایشگاهی نشان داد (Mohammad et al., 2010). در پژوهش دیگری، استفاده از باگاس نیشکر به عنوان جاذب برای کاهش فلزات سنگین کبالت، آهن، مس، سرب، روی و کادمیوم را مورد بررسی قرار دادند. داده‌های تعادلی با مدل لانگمویر مطابقت بهتری نسبت به مدل فروندلیچ داشت. داده‌های سینتیکی با معادله سینتیکی مرتبه دوم مطابقت بیشتری داشت (Soliman et al., 2011). در یک پژوهش، حذف نیکل و کادمیوم از محلول آبی را با استفاده از خاکستر گزنه مورد بررسی قرار دادند. مدل لانگمویر نسبت به دو مدل فروندلیچ و تمکین، داده‌های جذب را بهتر توصیف کرد. همچنین سینتیک جذب یون‌های نیکل و کادمیوم بر خاکستر گزنه از مدل شبه رده دوم تعبیت نمود. این جاذب به علت ارزان بودن و سهولت دسترسی برای پالایش آب و فاضلاب مناسب شناخته شد (Mousavi and seyedi, 2011).

پیرولیز یکی از روش‌های مدیریت بقایای گیاهی و تبدیل آن‌ها به زغال زیستی قابل کاربرد در محیط‌زیست و بخش کشاورزی می‌باشد. در صورت امکان با تبدیل بقایای کشاورزی به جاذب‌های مناسب برای حذف آلودگی‌های آب، علاوه بر استفاده مجدد از پساب‌ها در شرایط کمبود آب به منظور استفاده در کشاورزی از سوزاندن پسماندهای گیاهی که منجر به آلودگی هوا می‌گردد نیز جلوگیری می‌شود. با توجه به تحقیقات اندک در زمینه استفاده از پسماند و ترکیب آن با رس در حذف آلودگی‌ها این تحقیق صورت گرفت. تا روش ارزان قیمتی برای حذف عناصر سنگین و زمینه سازی برای تولید فیلترهای زیستی صورت پذیرد.

آماده سازی محلول کادمیوم

برای تهیه محلول حاوی کادمیوم از نمک کلرید کادمیوم (MERK) استفاده شد. برای این منظور ابتدا محلول مادر ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر با اضافه کردن مقدار ۱/۶ گرم نمک در ۱۰۰۰ میلی گرم آب مقطر تهیه سپس غلظت‌های مورد نیاز (۸۰۰، ۶۰۰، ۴۰۰، ۲۰۰، ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر) از طریق رقیق سازی محلول مادر با آب مقطر تهیه شد.

هم‌دماهای (ایزوترم) جذب

برای بررسی هم‌دماهای جذب مقدار ۰/۱۵ گرم از هر کدام از جاذب‌ها (رس، زغال زیستی ذرت و کمپلکس رس و زغال زیستی) در ظروف سانتریفیوژ از جنس پلی اتیلن توزین و به هر کدام مقدار ۲۰ میلی لیتر از محلول‌های حاوی کادمیوم با غلظت‌های تهیه شده در سه تکرار اضافه گردید. برای هر سطح غلظت به کار رفته، نمونه شاهد بدون حضور جاذب نیز مورد استفاده قرار گرفت. تعلیق نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در ۱۸۰ دور بر دقیقه توسط شیکر تکان داده شدند. پس از گذشت این زمان، تعلیق‌ها با ۲۵۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شده و محلول تعادلی از بخش جامد جدا شد، سپس با استفاده از کاغذ صافی محلول تعادلی به ظرف دیگری بدون حضور مواد جامد منتقل گردید. در انتها، غلظت تعادلی کادمیوم در محلول‌ها بوسیله دستگاه جذب اتمی (Sens AA ساخت کشور استرالیا) تعیین شد (Nabizadeh et al., 2018).

پس از انجام آزمایشات جذب اتمی مقدار یون‌های جذب شده بوسیله جاذب‌ها (ظرفیت جذب)، از تفاوت غلظت اولیه و غلظت تعادلی یون‌ها در محلول باقی مانده با استفاده از رابطه ۱ محاسبه و به صورت تابعی از غلظت تعادلی ترسیم گردید (Rafiei et al., 2014).

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{W} \quad (\text{رابطه ۱})$$

درصد جذب یون‌ها با استفاده از رابطه ۲ بدست آمد:

$$\text{Sorptions}(\%) = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad (\text{رابطه ۲})$$

که در آن C_o و C_e به ترتیب غلظت‌های اولیه و تعادلی محلول کادمیوم (میلی‌گرم بر لیتر)، V حجم محلول‌های کادمیوم (لیتر) و کادمیوم و W جرم جاذب (گرم) مورد استفاده می‌باشد.

در این پژوهش از مدل‌های لانگمویر (معادله ۳) و فروندلیش (معادله ۴) برای پیش بینی پارامترهای هم‌دما جذب استفاده شد (Sheikhhosseini et al., 2006). مدل‌های اشاره شده از طریق رگرسیون غیرخطی برازش داده شدند و بر اساس مقدار

ضرایب تبیین (R^2) و مجموع مربعات خطای برآورد (SSE) مورد مقایسه قرار گرفتند.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{رابطه ۳})$$

$$q_e = K_F C_e^N \quad (\text{رابطه ۴})$$

در روابط بالا q_e مقدار کادمیوم جذب شده توسط جاذب (میلی گرم بر گرم)، q_m حداکثر کادمیوم جذب شده (میلی گرم بر گرم)، K_L ثابت جذب لانگمویر (لیتر بر میلی گرم) و K_F ثابت معادله فروندلیش (میلی گرم بر گرم) و N (بدون بعد) ثابت فروندلیش می‌باشد.

آزمایش‌های سینتیک

آزمایشات سینتیک در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و در فاصله زمانی ۳۰ تا ۱۴۴۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. برای آزمایشات سینتیک ۰/۱۵ گرم از جاذب‌ها همراه ۲۰ محلول کادمیوم با غلظت‌های ۱۵۰ و ۶۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در ۱۸۰ دور بر دقیقه (محل: شیکر موجود در آزمایشگاه خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه صنعتی شاهرود) در سه تکرار مخلوط گردید. سوسپانسیون نمونه‌ها پس از سپری شدن زمان‌های (۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰، ۴۸۰، ۹۶۰ و ۱۴۴۰ دقیقه)، سوسپانسیون‌ها در ۲۵۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ و محلول‌ها از فاز جامد جدا شد، سپس با استفاده از کاغذ صافی محلول‌ها به ظرف دیگری بدون حضور مواد جامد منتقل گردید و با استفاده از دستگاه جذب اتمی غلظت نهایی اندازه‌گیری شد. برای اطمینان از رسوب کادمیوم بر روی دیواره ظروف سانتریفیوژ، نمونه‌های شاهد بدون حضور جاذب در زمان‌های مختلف نیز در نظر گرفته شد (Liang et al., 2013).

برای بررسی مکانیسم جذب و کنترل مراحل سرعت واکنش نظیر انتقال جرم و پیشرفت واکنش‌های شیمیایی، مدل‌های سینتیکی کاربرد دارند. مدل‌های سینتیکی مختلفی مانند شبه مرتبه اول (معادله ۵)، شبه مرتبه دوم (معادله ۶)، الوویچ (معادله ۷) و پخشیدگی درون ذره‌ای (معادله ۸) برای پیش‌بینی پارامتر-های سینتیک جذب به کار برده شد (Liang et al., 2013; Özcan et al., 2009).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{رابطه ۵})$$

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad (\text{رابطه ۶})$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{رابطه ۷})$$

$$q_t = k_1 t^{0.5} + I \quad (\text{رابطه ۸})$$

در معادلات بالا q_e و q_t به ترتیب یون‌های فلزی جذب شده (میلی گرم بر گرم) t زمان (دقیقه) و k_1 ثابت سرعت معادله شبه

شده است. طول موج‌های 3555.1 cm^{-1} و 3420.63 cm^{-1} در جذب رس، طول موج‌های 3420.06 cm^{-1} و 3424.80 cm^{-1} در زغال زیستی ذرت و 3420.06 cm^{-1} در کمپلکس رس و زغال زیستی مربوط به گروه الکل‌ها با پیوند هیدروژنی یا فنول‌ها (O-H) می‌باشد (Liu et al., 2013; Yaman, 2004) که ترکیب زغال زیستی با رس باعث کاهش شدت پیک مربوط به گروه هیدروکسیل شده است. یک از گروه‌هایی پیک‌های 2921.82 cm^{-1} در رس و 2920.95 cm^{-1} در کمپلکس نشان دهنده‌ی گروه متیل و متیلن (C-H) می‌باشد. پیک‌های 1700.11 cm^{-1} در بیوجار ذرت و 1739.98 cm^{-1} در کمپلکس رس و بیوجار نمایانگر وجود گروه آلدهید (C=O) می‌باشد. که برای هر دو جذب شدت یکسانی دارد. باندهای 1541.50 cm^{-1} و 1541.01 cm^{-1} در بیوجار و 1541.01 cm^{-1} در کمپلکس رس و بیوجار نیز که مربوط به ترکیبات نیترو (NO_2) می‌باشد. برای هر دو جذب شدت یکسانی دارد. باند 1078.07 cm^{-1} در بیوجار و 1078.07 cm^{-1} در کمپلکس رس و بیوجار مربوط به ارتعاشات حلقه سیکلوهگزان (CH_2) می‌باشد که با ترکیب بیوجار و رس شدت این پیک نسبت به بیوجار افزایش یافته است (Coates, 2006).

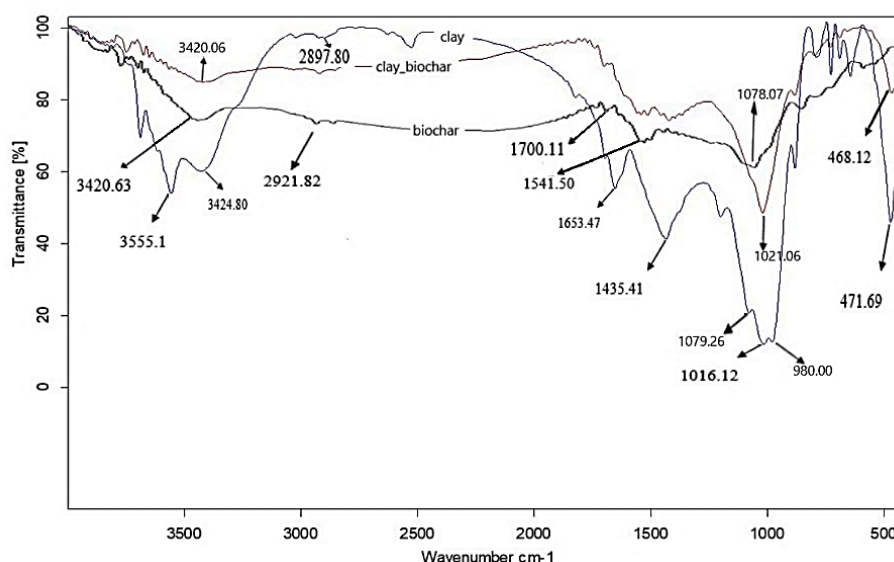
مرتبه اول (بر دقیقه)، k_2 (گرم بر میلی گرم دقیقه) ثابت سرعت معادله شبه مرتبه دوم، β ثابت واجذب (گرم بر میلی گرم)، α سرعت جذب اولیه (میلی گرم بر گرم دقیقه) و k_i (میلی گرم بر گرم مجذور دقیقه) ثابت سرعت پخش‌دگی درون ذره‌ای می‌باشد. مدل‌های اشاره شده بر داده‌های جذب کادمیوم در دو غلظت به وسیله جذب‌ها از طریق رگرسیون غیرخطی با استفاده از solver در محیط نرم افزار Excel برازش داده شدند و بر اساس مقدار ضرایب تبیین (R^2) و مجموع مربعات خطای برآورد (SSE) مورد مقایسه قرار گرفتند.

این پژوهش به صورت آزمون فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با سه تکرار انجام شد. فاکتورهای مستقل شامل نوع جذب (رس، زغال زیستی و کمپلکس رس وزغال زیستی) و غلظت کادمیوم (۱۵۰، ۲۰۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰ میلی گرم بر لیتر) و فاکتور وابسته شامل ظرفیت جذب (qe) و درصد جذب بود. مقایسه میانگین با روش دانکن انجام گرفت. تجزیه تحلیل تمامی مراحل طرح آماری با استفاده از نرم افزار SPSS18 انجام شد.

نتایج و بحث

آزمایش FTIR

به منظور تعیین گروه‌های عاملی موجود در هر جذب از دستگاه FTIR استفاده گردید. نتایج مربوط به طیف مادون قرمز جذب های سپیولیت و کمپلکس رس و زغال زیستی در شکل ۲ ارائه



شکل ۲- طیف مادون قرمز زغال زیستی ذرت (biochar) و کمپلکس رس سپیولیت (clay)

شد. پیک 1079.26 cm^{-1} در رس و 1078.07 cm^{-1} در زغال زیستی مربوط به ترکیبات اکسید سیلیکون (Si-O-Si, Si-O-C) می‌باشد (Coates, 2006). با توجه به نوع رس این ترکیب توجیه

باندهای 1078.07 cm^{-1} در رس و 1078.07 cm^{-1} در کمپلکس رس مربوط به ارتعاشات حلقه سیکلوهگزان (CH_2) می‌باشد، که با ترکیب رس و زغال زیستی از شدت این پیک کاسته

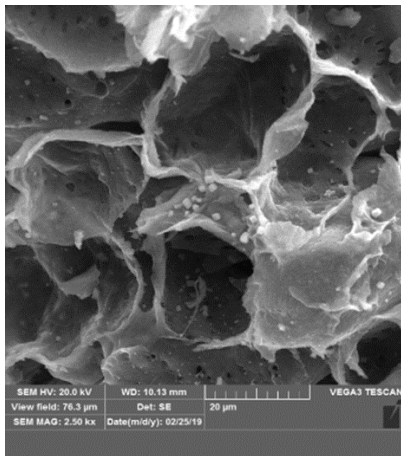
سلولز و همی سلولز و ایجاد کانال در حین پیرولیز میزان روزنه‌ها و حفرات داخلی زغال زیستی افزایش می‌یابد (Ahmad et al., 2012; Chen et al., 2008). سلولز و همی سلولز در ۵۰۰ درجه سانتی گراد تجزیه می‌شوند و زغال زیستی با ساختار لانه‌ی زنبور ایجاد می‌کنند که قطر منافذ آن در حدود ۴۰-۵ میکرومتر است (Lee et al., 2013). شکل ۳ (ج) که مربوط به کمپلکس رس و زغال زیستی می‌باشد. حضور ذرات رس بر دیواره‌ی حفرات زغال زیستی مشهود است که این امر باعث بوجود آمدن سطحی زبر در جاذب شده که می‌تواند با توجه به اشغال قسمتی از حفرات زغال زیستی برای فرآیند جذب بهتر از زغال زیستی عمل کند (Premarathna et al., 2019). البته پوشش بیش از حد زغال زیستی با ذرات رس باعث انسداد منافذ شده و می‌تواند منجر به کاهش ظرفیت جذب کمپلکس رس و زغال زیستی شود (Fosso-Kankeu et al., 2015; Yao et al., 2014).

تجزیه واریانس اصلی با آزمون فاکتوریل برای دو فاکتور ظرفیت جذب (qe) و درصد جذب برای محلول کادمیوم (جدول ۱) انجام گرفت. نتایج نشان داد اثر متقابل و اثرات اصلی برای تمام پارامترها در سطح ۹۹ درصد معنادار شد.

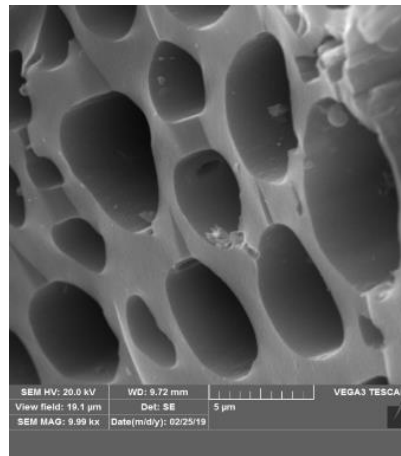
می‌شود. در صورتیکه با ترکیب رس و زغال زیستی این پیک دیده نمی‌شود، که ممکن است در ترکیب رس و زغال زیستی آنیون فوق خنثی شده باشد. گروه‌های عاملی Si-O و یکی از آنیون‌های مهم در جذب فلزات سنگین در رس می‌باشد. که این آنیون در زغال زیستی نیز قابل مشاهده می‌باشد (Rafiei et al., 2014).

نتایج آزمون SEM

در این پژوهش برای بررسی مورفولوژی سطح جاذب‌ها و تعیین اندازه ذرات جاذب‌های سپیولیت، زغال زیستی ذرت و کمپلکس رس و زغال زیستی از دستگاه SEM استفاده شد. شکل ۳ (الف) مربوط به رس سپیولیت، شکل ۳ (ب) مربوط به زغال زیستی ذرت و شکل ۳ (ج) مربوط به کمپلکس رس و زغال زیستی می‌باشد. در تصاویر مربوط به جاذب رس سپیولیت (شکل ۳ (الف)) مورفولوژی سوزنی شکل همراه با خلل و فرج مشاهده می‌شود و تصاویر جاذب زغال زیستی ذرت (شکل ۳ (ب)) نمایانگر سطوح نامنظم زغال‌های زیستی، همراه روزنه‌های سطحی و حفرات داخلی بسیار زیادی است که نشانگر امکان ورود یونها به داخل آنها می‌باشند. با افزایش دمای پیرولیز، به دلیل فرار موادی مانند



(ج)



(ب)



(الف)

شکل ۳- تصاویر SEM مربوط به رس سپیولیت (الف)، زغال زیستی ذرت و کمپلکس رس و زغال زیستی

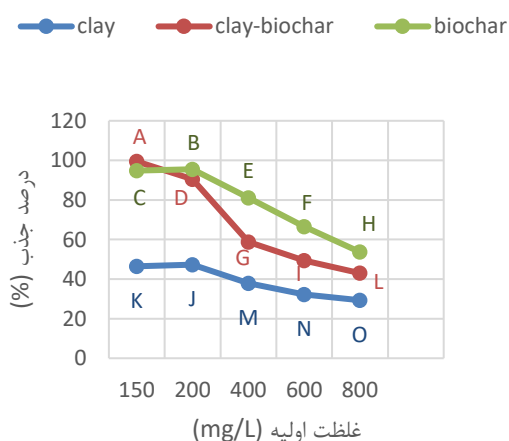
جدول ۱- تجزیه واریانس اثر نوع جاذب و غلظت جاذب بر ظرفیت جذب (qe) و درصد جذب کادمیوم

میانگین مجموع مربعات (MS)		درجه آزادی	تیمارها
ظرفیت جذب qe	درصد جذب		
۱۴۹۹,۳۹۳**	۶۳۸۱,۵۸۲**	۲	نوع جاذب
۱۳۲۸,۶۶۶**	۲۵۸۷,۶۷۶**	۴	غلظت
۵۶,۵۰۱**	۲۵۹,۹۹۹**	۸	اثر متقابل (جاذب × غلظت)
۰,۰۰۵	۰,۰۱۱	۳۰	خطا
۰,۰۰۲	۰,۰۰۱	-	ضریب تغییرات CV

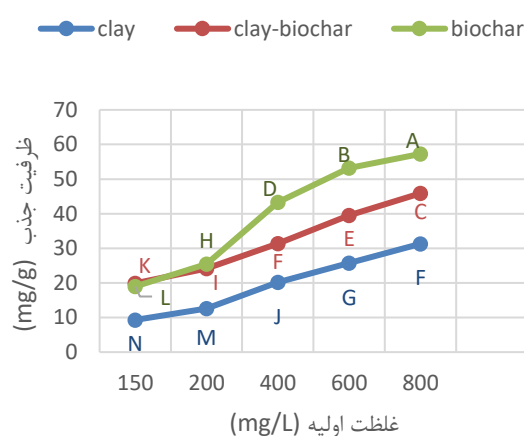
** در سطح ۹۹٪ معنادار است. * در سطح ۹۵٪ معنادار است. ^{ns} عدم وجود تفاوت معنادار

در کمپلکس رس و زغال زیستی نسبت به رس بیشتر بوده و در زغال زیستی حداکثر ظرفیت جذب از کمپلکس رس و زغال زیستی بیشتر می‌باشد، وجود حفرات بیشتر در کمپلکس رس و زغال زیستی سبب افزایش ظرفیت این جذب نسبت به رس شده است، این در حالی است که پوشش زغال زیستی توسط رس باعث انسداد منافذ و در نتیجه کاهش ظرفیت جذب شود (Fosso-Kankeu et al., 2015; Yao et al., 2014). یکی از علل دیگر برای کاهش ظرفیت و درصد جذب کمپلکس نسبت به زغال زیستی میتوان به نتیجه آزمون FTIR اشاره نمود. بر اساس نتایج آن آزمون گروه‌های عاملی $Si-O$ در کمپلکس از بین رفته که احتمالاً یکی عامل‌های جذب فلزات وجود ندارد و این عامل موجب کاهش شده است (Rafiei et al., 2014; Coates, 2006). با وجود اینکه کانی سیپولایت بدلیل جانشینی عنصر منیزیم بجای آلومینیوم در شبکه اکتاهدرال و نیز تتراید جذب بالاتری داشته باشد، احتمالاً یکی از عوامل کمتر شدن ظرفیت جذب، به دلیل pH محلول می‌باشد. در تحقیق مشابهی در pH پایین ظرفیت جذب رس بالاتر از بیوچار بوده ولی با افزایش آن، ظرفیت جذب در کل افزایش یافت ولی ظرفیت بیوچار بیشتر گردید (Jing et al., 2020). دلیل دیگر ممکن به دلیل عدم وجود کاتیون‌های مناسب برای جذب روی کانی رس باشد. در نتیجه جذب سطحی توسط سطح ویژه رس عامل موثرتری می‌باشد. با توجه به اندازه ذرات رس و سطح ویژه بالای بیوچار این تفاوت قابل توجیح می‌باشد (Kaya and Ören, 2005; Kubilay et al., 2007).

اثر غلظت اولیه کادمیوم بر ظرفیت و درصد جذب توسط جذب-های مورد مطالعه در شکل ۴ نشان داده شده است. مقدار کادمیوم جذب شده با افزایش غلظت اولیه کادمیوم افزایش می‌یابد. ظرفیت جذب کادمیوم با افزایش غلظت اولیه از ۱۵۰ تا ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر، برای جذب رس از ۹٫۳۰ به ۴۴٫۳۶، برای جذب کمپلکس رس و زغال زیستی ذرت از ۱۹٫۸۹ به ۵۰٫۱۱ و برای جذب زغال زیستی ذرت از ۱۸٫۹۷ به ۷۰٫۵۰ افزایش یافته است، که بیشترین ظرفیت جذب مربوط به جذب زغال زیستی می‌باشد. درصد جذب نیز با افزایش غلظت برای جذب رس از ۴۶٫۵۳ به ۳۶٫۲۷، برای جذب کمپلکس رس و زغال زیستی ذرت از ۹۹٫۴۶ به ۳۷٫۵۸ و برای جذب زغال زیستی از ۹۴٫۸۷ به ۵۲٫۸۷ کاهش یافت. با افزایش غلظت اولیه یون‌های فلزی، نیروی محرکه یون‌های فلزی به سمت مکان‌های جذب فعال بیشتر شده و بنابراین مقدار یون‌های فلزی جذب شده در واحد جرم جذب افزایش می‌یابد. از سوی دیگر در غلظت‌های زیاد یون‌های فلزی، اشباع مکان‌های فعال جذب موجود روی سطح جذب مانع از اتصال بیشتر یون‌های فلزی می‌شود و درصد جذب کاهش می‌یابد (Ozdes et al., 2011). ظرفیت جذب کمپلکس رس و زغال زیستی نسبت به رس بیشتر بوده در صورتی که کمپلکس رس و زغال زیستی نسبت به زغال زیستی ظرفیت کمتری دارد (Yao et al., 2014). در غلظت‌های کم به دلیل زیاد بودن سایت‌های جذب، تفاوتی در ظرفیت جذب بین جذب‌ها وجود نداشته و با افزایش غلظت و محدودیت سایت‌های جذبی حداکثر ظرفیت جذب



(ب)



(الف)

شکل ۴- تأثیر غلظت اولیه کادمیوم بر ظرفیت جذب (الف) و درصد جذب (ب) بوسیله جذب‌ها (رس (clay)، کمپلکس رس و زغال زیستی (clay-biochar) و زغال زیستی (biochar))

دهد. پارامترهای بدست آمده از شکل غیر خطی مدل‌های همدمای لانگمویر و فروندلیچ برای جذب کادمیوم در جدول ۲ و

مدل‌های همدمای جذب کادمیوم

شکل ۵ همدمای جذب کادمیوم بوسیله جذب‌ها را نشان می

۳ خلاصه گردیده است.

بر اساس جداول ۲ و ۳ برای تمام جاذب‌ها مدل فروندلیچ بالاترین ضریب تبیین (R^2) ۰/۹۹۴، ۰/۸۸۲ و ۰/۹۶۷ و کمترین مجموع مربعات خطای معیار (SSE) ۱/۷۳۳، ۵۳/۹۰۳ و ۳۶/۴۹۶ به ترتیب برای رس سپیولیت، کمپلکس رس و زغال زیستی و زغال زیستی ذرت، بهترین برازش را با داده‌های آزمایشگاهی جذب کادمیوم نشان داد. حداکثر کادمیوم جذب شده توسط مدل لانگمویر برای جاذب‌های رس، کمپلکس رس زغال زیستی و زغال زیستی به ترتیب ۴۸/۴۷، ۳۵/۹۶ و ۵۶/۵۰۲ میلی گرم بر گرم می‌باشد، بر این اساس بیشترین مقدار جذب برای جاذب زغال زیستی است که با داده‌های آزمایشگاهی هم‌خوانی دارد. لازم به توضیح است که در مدل لانگمویر به دلیل اینکه ضریب همبستگی (R^2) برای جاذب کمپلکس رس و زغال زیستی ۰/۴۶۹ شده و همانطور که در شکل ۵ (ج) مشخص می‌باشد مدل لانگمویر بر داده‌های آزمایشگاهی مربوط به کمپلکس رس و زغال زیستی

انطباق خوبی ندارد، لذا در توصیف پارامترها نمی‌توان به این داده‌ها استناد کرد.

مقادیر پارامتر N در مدل فروندلیچ برای جاذب رس ۰/۵۷۱، برای جاذب کمپلکس رس و زغال زیستی ۰/۱۴۶ و برای جاذب زغال زیستی ۰/۲۴۵ می‌باشد. از آنجا که پارامتر N مدل فروندلیچ با قدرت جذب ارتباط معکوس دارد (Chen et al., 2008) و فاکتور K_f مدل فروندلیچ که پارامتری از قدرت جذب می‌باشد برای جاذب‌ها روند توجیه پذیر قدرت جذب را نمایش می‌دهد. اما با توجه به ضرایب K_f موجود در جدول ۳ بیشترین مقدار مربوط به جاذب کمپلکس رس و زغال زیستی می‌باشد که می‌توان این موضوع را با توجه به اینکه در غلظت‌های پایین جاذب کمپلکس رس و زغال زیستی ظرفیت جذب بالاتری نسبت به جاذب زغال زیستی دارد، توجیه کرد.

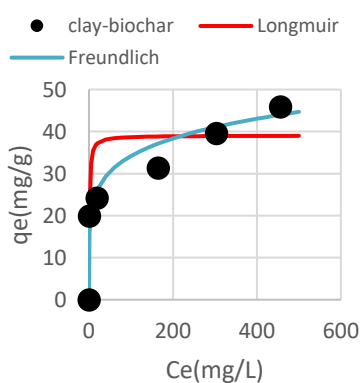
فاکتور تفکیک بدست آمده از مدل لانگمویر (RL) برای تمام جاذب‌ها بین صفر و یک می‌باشد که نشان دهنده‌ی مطلوب بودن فرآیند جذب است (Dada et al., 2012).

جدول ۱- پارامترهای مدل لانگمویر حاصل از برازش بر داده‌های آزمایشگاهی کادمیوم

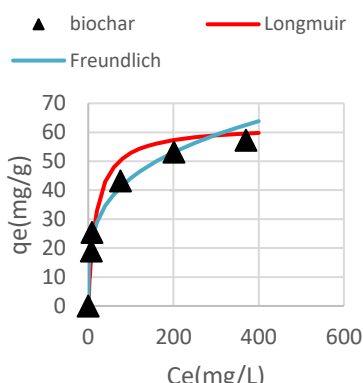
مدل جاذب	qmax(mg.g ⁻¹)	K _i (L.mg ⁻¹)	RL	R ²	SSE
c	۴۸/۴۷۵	۰/۰۰۳	-۰/۰۶	۰/۹۹۲	۲/۶
c-b لانگمویر	۳۵/۹۶	۱/۲۸۷	-۰/۰۰۵	۰/۴۶۹	۲۴۳/۰۴۷
b	۵۶/۵۰۲	۰/۰۷۲	-۰/۰۸	۰/۹۶۵	۳۹/۵۰۷

جدول ۳- پارامترهای مدل فروندلیچ حاصل از برازش بر داده‌های آزمایشگاهی کادمیوم

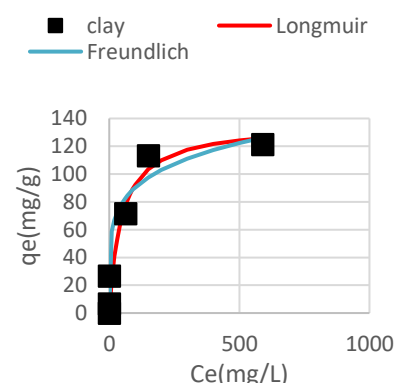
مدل جاذب	K _f (mg.g ⁻¹)	N	R ²	SSE
c	۰/۸۴۰۹	۰/۵۷۱	۰/۹۹۴	۱/۷۳۳
c-b	۱۷/۰۸۴	۰/۱۴۶	۰/۸۸۲	۵۳/۹۰۳
b	۱۴/۰۱۴	۰/۲۴۵	۰/۹۶۷۸	۳۶/۴۹۶



(ج)



(ب)



(الف)

شکل ۵- برازش مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ بر داده‌های آزمایشگاهی حاصل از جذب کادمیوم توسط رس (الف)، زغال زیستی (ب) و کمپلکس رس و زغال زیستی (ج)

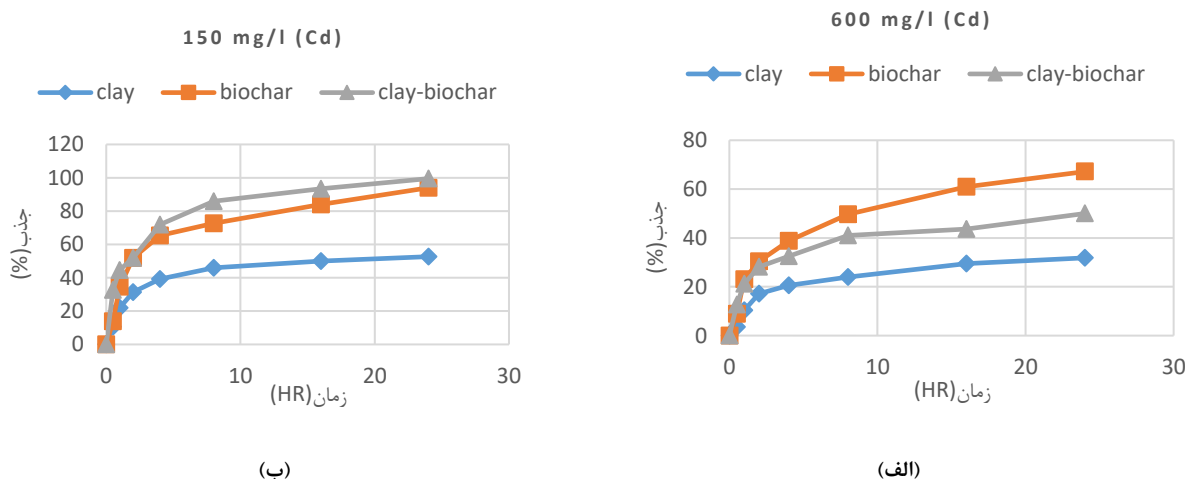
جاذب‌ها نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود سرعت جذب بوسیله جاذب‌ها در شروع فرآیند جذب سریع می‌باشد، زیرا در ابتدا

اثر زمان تماس بر جذب کادمیوم بوسیله جاذب‌ها

شکل ۶ تأثیر زمان تماس را بر درصد جذب کادمیوم بوسیله

و زغال زیستی، زغال زیستی و رس به ترتیب ۹۴، ۹۹/۵ و ۵۲/۶۶ درصد کادمیوم را جذب و در غلظت ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر زغال زیستی، کمپلکس رس و زغال زیستی و رس به ترتیب ۶۷/۱۶، ۵۰ و ۳۱/۸۳ درصد کادمیوم را جذب نموده‌اند.

مکانهای جذب بیشتر در دسترس هستند و یونهای کادمیوم به راحتی روی این مکانها جذب می‌شوند و پس از آن جذب کادمیوم به تدریج کند می‌شود. با افزایش زمان تماس درصد جذب کادمیوم بوسیله جاذبها افزایش یافت و پس از گذشت ۲۴ ساعت از شروع آزمایش در غلظت ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر کمپلکس رس



شکل ۶- تأثیر زمان تماس بر جذب کادمیوم بوسیله جاذبها (غلظت اولیه ۱۵۰ و ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر)

نتیجه نیز با مقایسه پارامترهای مدل الویج اثبات می‌شود که سرعت جذب در غلظت ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر جاذب رس بیشتر می‌باشد، علاوه بر مقایسه پارامترهای مربوط به مدل با مشاهده نمودار شکل ۷ نیز می‌توان به سرعت جذب بیشتر جاذب کادمیوم در این غلظت پی برد.

مقادیر (qe) مربوط به مدل‌های شبه مرتبه اول و دوم به ترتیب برای جاذب رس ۹/۹۰ و ۱۱/۱۷، برای جاذب کمپلکس رس و زغال زیستی ۱۸/۳۵ و ۲۰/۳۹ و برای جاذب زغال زیستی ۱۶/۹۲ و ۱۹/۴۲ می‌باشد که با روند آزمایشات هم‌خوانی دارد و نشان دهنده‌ی ظرفیت جذب بیشتر کمپلکس رس و زغال زیستی در غلظت ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر می‌باشد. این نتیجه در آنالیز هم‌دمای نیز به اثبات رسیده است.

شکل ۸ مدل‌های سینتیک برازش داده شده بر داده‌های جذب کادمیوم بوسیله جاذبها در غلظت ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر را نشان می‌دهد. پارامترهای سینتیک محاسبه شده مربوطه بوسیله برازش غیرخطی مدل‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، الویج و پخشیدگی درون ذره ای نیز در جدول ۵ خلاصه گردیده است. برای تمام جاذبها مدل الویج با داشتن مقادیر ضریب تبیین بالاتر نسبت به سایر مدلها جذب کادمیوم بوسیله جاذبها را بهتر توصیف نمود.

مدل‌های سینتیک جذب کادمیوم توسط رس سپیولیت، زغال

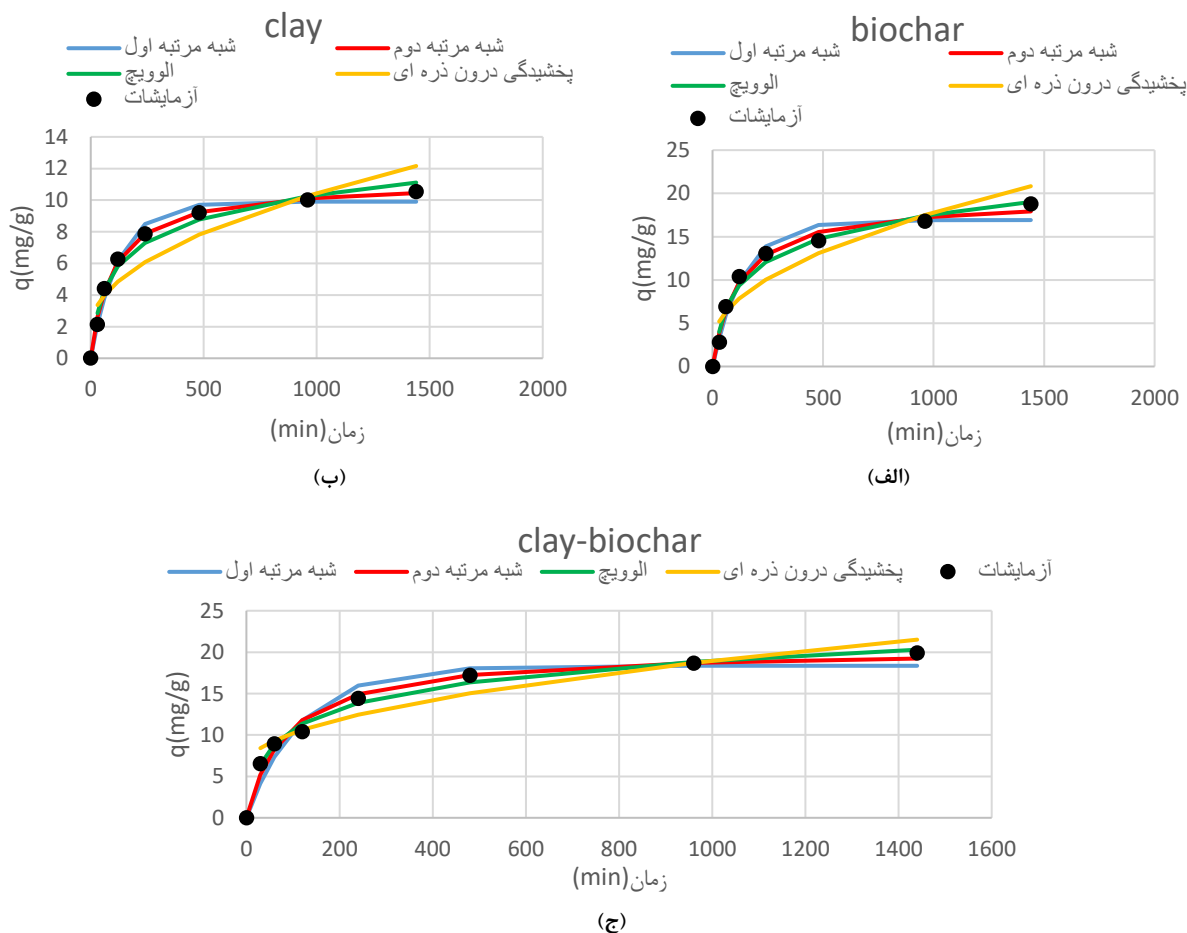
زیستی ذرت و کمپلکس رس و زغال زیستی

شکل ۷ مدل‌های سینتیک برازش داده شده بر داده‌های جذب کادمیوم بوسیله جاذبها در غلظت ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر را نشان می‌دهد. پارامترهای سینتیک محاسبه شده مربوطه بوسیله برازش غیرخطی مدل‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، الویج و پخشیدگی درون ذره ای نیز در جدول ۴ خلاصه گردیده است. در مورد جاذب‌های رس سپیولیت و زغال زیستی ذرت مدل شبه مرتبه دوم و در مورد جاذب کمپلکس رس و زغال زیستی مدل الویج با داشتن مقدار ضریب تبیین بالاتر نسبت به سایر مدلها جذب کادمیوم بوسیله جاذبها را بهتر توصیف نمود.

بر اساس جدول ۴ مقادیر k_1 و k_2 مدل‌های شبه مرتبه اول نشان می‌دهد که سرعت جذب در جاذب کمپلکس زغال زیستی بیشتر از سایر جاذبها می‌باشد که با مقایسه این ضرایب نسبت به مدل شبه مرتبه دوم که بیانگر سرعت جذب بیشتر رس در غلظت ۱۵۰ میلی گرم می‌توان نتیجه گرفت بدلیل تفاوت بسیار جزئی موجود در ضرایب k_1 و k_2 موجود در مدل شبه مرتبه اول بین جاذب رس و کمپلکس رس و زغال زیستی پذیرفتن سرعت جذب بیشتر جاذب رس منطقی‌تر است این

جدول ۲- پارامترهای سینتیک جذب در غلظت ۱۵۰ و ۶۰۰ میلی‌گرم بر لیتر کادمیوم

مدل	پارامتر	غلظت ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر			غلظت ۶۰۰ میلی‌گرم بر لیتر		
		c	c-b	b	c	c-b	b
شبه مرتبه اول	q_e	۱۱۱/۲۰	۱۱۲/۳۸	۱۱۶/۹۹	۲۳/۴۴۱	۳۵/۳۸۷	۴۹/۶۷۵
	k_1	۰/۰۰۶۹	۰/۰۰۸۱	۰/۰۰۰۹	۰/۰۰۵۸	۰/۰۰۸۳	۰/۰۰۴۸
	R^2	۰/۹۷۵	۰/۹۷۵	۰/۹۶۸	۰/۹۶۶	۰/۹۵۲	۰/۹۶۴
	SSE	۳۲۷/۶۳	۳۳۷/۲۹	۴۶۵/۰۳	۲۰/۱۶۵	۶۰/۷۷۳	۹۲/۴۲۶
شبه مرتبه اول	q_e	۱۲۶/۴۲	۱۲۶/۶۵	۱۳۱/۶۹	۲۷/۲۶۴	۳۹/۷۹۹	۵۸/۰۱۱
	k_1	۰/۰۰۰۰۶	۰/۰۰۰۰۸	۰/۰۰۰۰۸	۰/۰۰۰۰۲	۰/۰۰۰۰۲	۰/۰۰۰۰۹
	R^2	۰/۹۸۳	۰/۹۸۴	۰/۹۸۵	۰/۹۸۵	۰/۹۸۵	۰/۹۷۸
	SSE	۲۲۲/۷۸	۲۰۸/۱۴	۲۱۹/۶۳	۹/۰۸۵	۱۸/۰۰۳	۳۲/۸۷۱
الوویج	q_e	۰/۰۳۹۴	۰/۰۴۰۸	۰/۰۴۰۲	۰/۱۷۷	۰/۱۳۶	۰/۰۸۵۸
	k_1	۲/۳۶۳	۲/۹۶۶	۳/۵۶۶	۰/۳۹۳	۱/۱۳۸	۰/۷۷۹
	R^2	۰/۹۵۵	۰/۹۴۵	۰/۹۵۲	۰/۹۸۵	۰/۹۸۸	۰/۹۹۵
	SSE	۳۶۹/۵۶	۴۲۲/۹۶	۳۷۶/۶۵	۵/۸۷۰	۷/۷۱۴	۸/۴۳۵
پخشیدگی درون ذره ای	q_e	۲/۷۳۶	۲/۶۲۸	۲/۶۹۳	۰/۶۲۵	۰/۸۲۱	۱/۳۲۸
	k_1	۲۶/۶۶۹	۳۲/۵۰۲	۳۶/۷۶۵	۳/۹۶۹	۱۰/۸۶۶	۷/۱۰۴
	R^2	۰/۸۱۱	۰/۷۹۲	۰/۸۱۳	۰/۸۸۶	۰/۹۰۷	۰/۹۴۰
	SSE	۱۵۵۹/۶۸	۱۶۲۰/۳۷	۱۴۹۵/۲۹	۴۴/۸۱۱	۶۱/۹۵	۹۹/۷۶۴



شکل ۷- مدل‌های سینتیک برازش یافته بر داده‌های جذب کادمیوم بوسیله جاذبها (غلظت اولیه ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر)

بر اساس جدول ۴ نیز مقادیر q_e بدست آمده از مدل شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم به ترتیب برای جاذب رس ۲۳/۴۴ و

جذب بالای زغال زیستی، سرعت جذب این جاذب نسبت به سایر جاذب‌ها کمترین مقدار را دارد. مقدار پارامتر I مدل پخشیدگی درون ذره‌ای نشان می‌دهد که انتشار سطحی یا غشایی نسبت به پخشیدگی درون ذره‌ای نقش بیشتری به عنوان مرحله محدود کننده سرعت دارد. مقادیر پارامتر I برای رس ۳٫۹، برای کمپلکس رس و زغال زیستی ۱۰٫۸۶ و برای زغال زیستی ۷٫۱ می‌باشد که نشان می‌دهد پخشیدگی درون ذره‌ای در رس با کمترین مقدار I از اهمیت بیشتری برخوردار است (Rafiei et al., 2014).

۲۷٫۲۶، برای جاذب کمپلکس رس و زغال زیستی ۳۵٫۳۸ و ۳۹٫۷۹ و برای جاذب زغال زیستی ۴۹٫۶۷ و ۵۸٫۰۱ می‌باشد که با روند آزمایشات نتایج مشابه دارد.

زمانی که سینتیک جذب وابسته به پخشیدگی درون ذره‌ای باشد، با پیشرفت فرایند جذب، مکانهای جذب به تدریج پر شده و منجر به آهسته شدن سرعت جذب می‌شود. در غلظت ۶۰۰ میلی گرم نیز با توجه به مقادیر پارامتر مدل الویچ، شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم اینطور به نظر می‌رسد که با توجه به ظرفیت



شکل ۸- مدل‌های سینتیک برازش یافته بر داده‌های جذب کادمیوم بوسیله جاذبها (غلظت اولیه ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر) رس (clay)، کمپلکس رس و زغال زیستی (biochar) و زغال زیستی (clay-biochar)

با وجود اینکه انتظار می‌رفت که کمپلکس بهتر عمل کند ولی نتایج عدم برتری این جاذب را نسبت به زغال زیستی نشان داد. دلیل این امر هم شاید به خاطر کاهش خلل و فرج زغال زیستی و پوشیده شدن آن توسط ذرات رس باشد. اگر ذرات رس در ترکیب با زغال زیستی به صورت ذرات نانو ترکیب شود شاید این مشکل نیز حل گردد.

نتیجه گیری

نتایج آزمون FTIR حاکی از تشکیل کمپلکس رس و زغال زیستی می‌باشد. تصاویر SEM نیز گویای وجود حفره‌های مناسبی در زغال زیستی و کمپلکس می‌باشد. که این امر می‌تواند جذب مناسب سرب را تأیید می‌کند. بر اساس نتایج ظرفیت جذب و درصد جذب، عملکرد زغال زیستی بهتر از کمپلکس بود.

فلزات سنگین از آب‌های آلوده دارد که می‌توان از این جاذب‌ها به عنوان یک ماده ارزان قیمت و مؤثر در حذف آلاینده‌های نظیر کادمیوم استفاده کرد.

برای بهبود عملکرد جاذب‌ها، ریز کردن ساختار جاذب در حد نانو و یا استفاده از نانورس در بیوچار می‌تواند کمک موثری در عملکرد آن داشته باشد. همچنین باید در مورد بازیابی جاذب‌ها نیز بررسی شود، تا از اثرات مخرب زیست محیطی پسماند حاصل از فیلتر کردن فلزات سنگین جلوگیری به عمل آید. یکی از روش‌های مؤثر در واجذب، استفاده از روش‌های شیمیایی مانند اسید نیتریک و رسوب دادن فلز کادمیوم می‌باشد (Gupta and Nayak, 2012).

"هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان وجود ندارد"

REFERENCES

- Ahmad, M., Lee, S. S., Dou, X., Mohan, D., Sung, J. K., Yang, J. E., & Ok, Y. S. (2012). Effects of pyrolysis temperature on soybean stover-and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresource technology*, 118, 536-544.
- Anonymous, (2015). National Water Statistical Yearbook 2010-2011.. Ministry of Energy, Water and ABFA Macro Planning Office. (In Farsi)
- Aşçı, Y., Nurbaş, M., & Açıklı, Y. S. (2007). Sorption of Cd (II) onto kaolin as a soil component and desorption of Cd (II) from kaolin using rhamnolipid biosurfactant. *Journal of Hazardous Materials*, 139(1), 50-56.
- Baycu, G., Tolunay, D., Özden, H., & Günebakan, S. (2006). Ecophysiological and seasonal variations in Cd, Pb, Zn, and Ni concentrations in the leaves of urban deciduous trees in Istanbul. *Environmental pollution*, 143(3), 545-554.
- Cao, X., Ma, L., Gao, B., & Harris, W. (2009). Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine. *Environmental science & technology*, 43(9), 3285-3291.
- Chen, B., Zhou, D., & Zhu, L. (2008). Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. *Environmental science & technology*, 42(14), 5137-5143.
- Coates, J. (2006). Interpretation of infrared spectra, a practical approach. *Encyclopedia of analytical chemistry: applications, theory and instrumentation*.
- Dada, A. O., Olalekan, A. P., Olatunya, A. M., & Dada, O. J. I. J. C. (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ onto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 3(1), 38-45.
- Dubey, S. S., & Gupta, R. K. (2005). Removal behavior of Babool bark (*Acacia nilotica*) for submicro concentrations of Hg²⁺ from aqueous solutions: a radiotracer study. *Separation and purification technology*, 41(1), 21-28.
- Doğan, M., Türkyılmaz, A., Alkan, M., & Demirbaş, Ö. (2009). Adsorption of copper (II) ions onto sepiolite and electrokinetic properties. *Desalination*, 238(1-3), 257-270.
- Emamirad M., Choobkar N. and Hosseini, N. (2011). Environmental pollution and their control strategies. First Edition. Jihad Daneshgahi Publications, Amirkabir Industrial Branch. (In Farsi)
- Farrah, H., & Pickering, W. F. (1977). The sorption of lead and cadmium species by clay minerals. *Australian Journal of Chemistry*, 30(7), 1417-1422.
- Fosso-Kankeu, E., Waanders, F. B., & Steyn, F. W. (2015, November). The preparation and characterization of clay-biochar composites for the removal of metal pollutants. In 7th International Conference on latest Trends in Engineering and Technology (ICLETET'2015) (pp. 54-57).
- Ghazban, F., (2009). Environmental Geology, Third Edition, University of Tehran Press, page 391. (In Farsi)
- Gohari, A. R., (2013). Providing adaptation strategies with different possible levels of the impact of climate change on water resources of Zayandehrud basin with systems dynamics approach, PhD thesis in water engineering, Faculty of Agriculture, Isfahan University of Technology. (In Farsi)
- Gupta, V. K., Jain, C. K., Ali, I., Sharma, M., & Saini, V. K. (2003). Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste. *Water research*, 37(16), 4038-4044.
- Gupta, V. K., & Nayak, A. (2012). Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe₂O₃

- nanoparticles. *Chemical engineering journal*, 180, 81-90.
- Inyang, M., Gao, B., Yao, Y., Xue, Y., Zimmerman, A. R., Pullammanappallil, P., & Cao, X. (2012). Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass. *Bioresource technology*, 110, 50-56.
- Kaya, A., & Ören, A. H. (2005). Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 125(1-3), 183-189.
- Kocaoba, S. (2009). Adsorption of Cd (II), Cr (III) and Mn (II) on natural sepiolite. *Desalination*, 244(1-3), 24-30.
- Kołodzyńska, D., Wnętrzak, R., Leahy, J. J., Hayes, M. H. B., Kwapiński, W., & Hubicki, Z. J. C. E. J. (2012). Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal. *Chemical Engineering Journal*, 197, 295-305.
- Kubilay, Ş., Gürkan, R., Savran, A., & Şahan, T. (2007). Removal of Cu (II), Zn (II) and Co (II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite. *Adsorption*, 13(1), 41-51.
- Jing, Y., Cao, Y., Yang, Q., & Wang, X. (2020). Removal of Cd (II) from aqueous solution by clay-biochar composite prepared from *Alternanthera philoxeroides* and bentonite. *Bioresources*, 15(1), 598-615.
- Lee, Y., Ryu, C., Park, Y. K., Jung, J. H., & Hyun, S. (2013). Characteristics of biochar produced from slow pyrolysis of *Geodae-Uksae 1*. *Bioresource Technology*, 130, 345-350.
- Lehmann, J., da Silva, J. P., Steiner, C., Nehls, T., Zech, W., & Glaser, B. (2003). Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments. *Plant and soil*, 249(2), 343-357.
- Liang, X., Xu, Y., Wang, L., Sun, Y., Lin, D., Sun, Y., & Wan, Q. (2013). Sorption of Pb²⁺ on mercapto functionalized sepiolite. *Chemosphere*, 90(2), 548-555.
- Liu, Z., Quek, A., Hoekman, S. K., & Balasubramanian, R. (2013). Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization. *Fuel*, 103, 943-949.
- Lu, H., Zhang, W., Yang, Y., Huang, X., Wang, S., & Qiu, R. (2012). Relative distribution of Pb²⁺ sorption mechanisms by sludge-derived biochar. *Water research*, 46(3), 854-862.
- Malekian, R., Abedi-Koupai, J., Eslamian, S. S., Mousavi, S. F., Abbaspour, K. C., & Afyuni, M. (2011). Ion-exchange process for ammonium removal and release using natural Iranian zeolite. *Applied Clay Science*, 51(3), 323-329.
- Mohammad, M., Maitra, S., Ahmad, N., Bustam, A., Sen, T. K., & Dutta, B. K. (2010). Metal ion removal from aqueous solution using physic seed hull. *Journal of hazardous materials*, 179(1-3), 363-372.
- Mohammadi Fatideh, M. (1998). Recognition of water resources (balance sheets - pollutions). Second edition. University of Guilan Publications. (In Farsi)
- Mousavi, H. Z., & Seyedi, S. R. (2011). Nettle ash as a low cost adsorbent for the removal of nickel and cadmium from wastewater. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 8(1), 195-202.
- Nabizadeh, S., Sadeghzadeh, F., Jalili, B. And Emadi, M. (2018). Adsorption of methylene blue using biochar from aqueous solutions. *Iranian Journal of Soil and Water Research*. 49 (1): 57-51. (In Farsi)
- Özcan, A. S., Gök, Ö., & Özcan, A. (2009). Adsorption of lead (II) ions onto 8-hydroxy quinoline-immobilized bentonite. *Journal of Hazardous materials*, 161(1), 499-509.
- Ozdes, D., Duran, C., & Senturk, H. B. (2011). Adsorptive removal of Cd (II) and Pb (II) ions from aqueous solutions by using Turkish illitic clay. *Journal of Environmental Management*, 92(12), 3082-3090.
- Premarathna, K. S. D., Rajapaksha, A. U., Adassoriya, N., Sarkar, B., Sirimuthu, N. M., Cooray, A., ... & Vithanage, M. (2019). Clay-biochar composites for sorptive removal of tetracycline antibiotic in aqueous media. *Journal of environmental management*, 238, 315-322.
- Rafiei, H. R., Shirvani, M. And Behzad, i. (2014). Performance of Cationic Surfactant Modified Sepiolite and Bentonite in Lead Sorption from Aqueous Solutions. *Journal of Water and Soil*. 28 (4): 835-818. (In Farsi)
- Shabani, S., Delavar, M. A., Taghavi Fardood S. (2019). The Effect of Modified Peanut Shell Biochar by Potassium Permanganate on Cd (II) Removal from Aqueous Media. *Iranian Journal of Soil and Water Research (Iranian Journal of Agricultural Sciences)*, 51 (2): 512-503. (In Farsi)
- Shariatmadari, H., Mermut, A. R., & Benke, M. B. (1999). Sorption of selected cationic and neutral organic molecules on palygorskite and sepiolite. *Clays and Clay Minerals*, 47(1), 44-53.
- Sheikhhosseini, A., Shirvani, M., Shariatmadari, H., Zvomuya, F., & Najafic, B. (2014). Kinetics and thermodynamics of nickel sorption to calcium-palygorskite and calcium-sepiolite: A batch study. *Geoderma*, 217, 111-117.
- Shirvani, M., Kalbasi, M., Shariatmadari, H., Nourbakhsh, F., & Najafi, B. (2006). Sorption-desorption of cadmium in aqueous palygorskite, sepiolite, and calcite suspensions: isotherm hysteresis. *Chemosphere*, 65(11), 2178-2184.
- Shirvani, M., Shariatmadari, H., Kalbasi, M., Nourbakhsh, F., & Najafi, B. (2006). Sorption of cadmium on palygorskite, sepiolite and calcite: equilibria and organic ligand affected kinetics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 287(1-3), 182-190.
- Smith, G. N., Grillo, I., Rogers, S. E., & Eastoe, J. (2015). Surfactants with colloids: Adsorption or absorption?. *Journal of colloid and interface science*, 449, 205-214.
- Soliman, E. M., Ahmed, S. A., & Fadl, A. A. (2011).



Reactivity of sugar cane bagasse as a natural solid phase extractor for selective removal of Fe (III) and heavy-metal ions from natural water samples. *Arabian Journal of Chemistry*, 4(1), 63-70.

- Tayban, S. M. R., Torabi, A., Najafpour, A. A., Alidadi, H., Zezooli, M. A. (2012). Investigation of biosorption methods of chromium and cadmium heavy metals from industrial effluents using agricultural wastes (Case study). *Navid No Magazine*, 16 (58): 14-1.
- Yaman, S. (2004). Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy conversion and management*, 45(5), 651-671.
- Yao, Y., Gao, B., Fang, J., Zhang, M., Chen, H., Zhou, Y. & Yang, L. (2014). Characterization and

environmental applications of clay-biochar composites. *Chemical Engineering Journal*, 242, 136-143.

- Yoo, J. Y., Choi, J., Lee, T., & Park, J. W. (2004). Organobentonite for sorption and degradation of phenol in the presence of heavy metals. *Water, air, and soil pollution*, 154(1-4), 225-237.
- Zhao, P. (2009). Removal of Lead from Aqueous Solutions by Vermiculite. ProQuest.
- Zhou, Y. T., Nie, H. L., Branford-White, C., He, Z. Y., & Zhu, L. M. (2009). Removal of Cu²⁺ from aqueous solution by chitosan-coated magnetic nanoparticles modified with α -ketoglutaric acid. *Journal of colloid and interface science*, 330(1), 29-37.