



شرکت مهندسین آب، فاضلاب و کوار

کنگره علوم و مهندسی آب و فاضلاب ایران

دانشگاه تهران، تهران

۲۶ و ۲۷ بهمن ماه ۱۳۹۵



1084P-NWWCE

بهینه‌سازی حذف کادمیم از محلول‌های آبی با روش پاسخ سطح به کمک جاذب نانو

کامپوزیت بنتونیت/گاما آلومینا

زهرا اشرفی^۱، ایمان مباشرپور^۲، معصومه جواهری^۳، اسماعیل صلاحی^۴

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی

۲- استادیار، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی

۳- استادیار، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی

۴- دانشیار، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی

iman.mobasherpour@gmail.com

خلاصه

فلزات سنگین مسائل زیست‌محیطی فراوانی را به وجود می‌آورند به همین دلیل قبل از تخلیه پساب‌ها باید فلزات سنگین از آن‌ها حذف شوند. در تحقیق حاضر، حذف کادمیم از محلول‌های آبی با استفاده از جاذب کامپوزیتی بنتونیت/نانو گاما آلومینا مطالعه شد. بهینه‌سازی فرایند جذب به کمک روش پاسخ سطح RSM و طراحی آزمایش‌ها با تکنیک طراحی کامپوزیت مرکزی CCD انجام گرفت. تأثیر متغیرهای مستقل شامل غلظت اولیه کادمیم در محدوده (۶۰۰-۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر)، وزن جاذب در محدوده (۴-۲ گرم) و درصد کامپوزیت در محدوده (۱۰-۵ درصد) بر روی درصد حذف کادمیم مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بهینه‌سازی نشان داد درصد حذف ۵۴/۸ و غلظت اولیه کادمیم، وزن جاذب و درصد کامپوزیت به ترتیب برابر با ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، ۲ گرم و ۹/۱۸ درصد بودند. درصد حذف به دست آمده از به کارگیری مقادیر بهینه عدد ۵۴/۲ را نشان داد که به مقدار پیش‌بینی شده نزدیک است. مقادیر R^2 و R^2_{adj} به دست آمده نیز به ترتیب برابر با ۰/۹۷ و ۰/۹۳ بودند. هدف از این تحقیق، دست یافتن به مقادیر بهینه حذف کادمیم به کمک این جاذب بود که با نتایج به دست آمده این هدف محقق شد.

کلمات کلیدی: جاذب، بنتونیت، گاما آلومینا، کامپوزیت، کادمیم

۱. مقدمه

به فلزاتی با وزن اتمی بین ۵/۶۳ و ۲۰۰/۶ g/mol و وزن مخصوص بزرگ‌تر از 5 g/cm^3 فلز سنگین گفته می‌شود. برخی از این فلزات از جمله آهن، کبالت، روی، مس، منگنز و غیره هستند که ارگانسیم‌های زنده در مقدار کم به آن‌ها نیاز دارند و حضور آن‌ها در غلظت‌های بالاتر منجر به بروز تأثیرات سمی آن‌ها می‌شود. این در حالی است که فلزات سنگین از قبیل کادمیم، سرب، جیوه و آرسنیک حتی در غلظت‌های پایین هم خطرناک هستند و ارگانسیم‌های زنده به آن‌ها هیچ نیازی ندارند [۱]. در میان فلزات سنگین سمی، جیوه، سرب و کادمیم به‌عنوان "سه عنصر بزرگ" نامیده می‌شوند که این ناشی از اثرات شدید آن‌ها روی محیط زیست است [۲]. منابع اصلی کادمیم، خوردگی کالوانیزه لوله‌ها، سایش طبیعی رسوب‌ها، تخلیه ناشی از پالایش فلز، جریان فاضلاب باتری‌ها، معدن کاری، گدازش و اصلاح فلزات غیر آهنی، تولید کودهای فسفات، ضایعات فولاد و تولید پیگمنت‌ها هستند. بروز بیماری استخوانی itali-itali در ژاپن در سال ۱۹۶۰ توجه عموم مردم را به کادمیمی که بیشتر از یک قرن بود با نرخ کنترل نشده‌ای در محیط زیست تخلیه می‌شد جلب کرد. کادمیم عمدتاً برای کلیه سمی است و مقدار مجاز آن به‌عنوان بیشترین سطح غلظت کادمیم در آب آشامیدنی توسط سازمان سلامت جهانی، آژانس دفاع از محیط زیست آمریکا و بخشنامه اتحادیه اروپا 0.05 mg/l تصویب شد [۳]. به‌منظور حذف فلزات سنگین سمی از سیستم‌های آبی، روش‌های مختلفی از قبیل: رسوب شیمیایی، جذب، تعویض یونی، فیلتراسیون غشایی استفاده شدند [۴] که از بین این روش‌ها، جذب به دلیل قابلیت انعطاف‌پذیری، اقتصادی بودن و در مواردی برگشت‌پذیر بودن از اهمیت بالایی برخوردار است [۵]. در میان جاذب‌های

در دسترس، اکسیدهای فلزی با اندازه نانو (NMOS) شامل اکسیدهای آهن با اندازه نانو، اکسیدهای منگنز، اکسیدهای آلومینیوم، اکسیدهای تیتانیوم، اکسیدهای منیزیم و اکسیدهای سریم به عنوان یکی از محتمل ترین جاذبها برای حذف فلزات سنگین از سیستم های آبی طبقه بندی شدند که تا حدودی به دلیل مساحت سطح بزرگ و فعالیت بالای آنهاست. آلومینا (Al_2O_3) یک جاذب سنتی برای فلزات سنگین است و انتظار می رود فعالیت جذبی $\gamma-Al_2O_3$ بیشتر از $\alpha-Al_2O_3$ باشد [۶]. مونت موری لونیت و بنتونیت مشتق شده از آن به طور وسیع به عنوان جاذب های ارزان برای حذف آلودگی ها، به سبب داشتن میکرو تخلخل ها و ظرفیت تعویض یونی بالا به کار می روند [۷].

روش سطح پاسخ (RSM) مجموعه ای از روش های آماری و ریاضی سودمند برای مدل سازی و آنالیز مسائل است که پاسخ مورد نظر توسط چندین متغیر تأثیر می پذیرد و هدف بهینه سازی پاسخ هاست [۸]. آنالیز آماری RSM در زمینه های مختلف علمی از مهندسی تا علم پزشکی استفاده شده است. فاکتور های برگزیده و کاربردهای روش در طراحی آزمایش و بهینه سازی توسط بسیاری از محققان بررسی شده است [۹].

در این کار، تأثیر غلظت اولیه کادمیم، مقدار جاذب و درصد کامپوزیت روی ظرفیت جذب و درصد حذف کادمیم از محلول های آبی بررسی شد و از نکات مثبت این تحقیق، می توان به استفاده از بنتونیت ایرانی از منطقه اصفهان بدون عملیات آماده سازی و هزینه پایین تمام شده اشاره کرد. هدف از این مطالعه دست یافتن به جاذبی با قیمت مناسب و جذب بالا و در عین حال در دسترس برای حذف کادمیم از آب و بهینه سازی ظرفیت جذب و درصد حذف بود.

۲. مواد و روش ها

مواد استفاده شده در این تحقیق شامل پودر گاما آلومینا از شرکت US آمریکا، پودر بنتونیت از اصفهان، معدن گوهران و سولفات کادمیم از شرکت مرک خریداری شد. به دلیل پیچیدگی فاضلاب ها از لحاظ مواد آلی و غیر آلی و کاهش خطا، از نمک کادمیم برای تهیه محلول شامل غلظت مشخصی از یون این فلز سنگین استفاده شد. برای تهیه محلول های آبی دارای یون کادمیم، غلظت مشخصی از سولفات کادمیم ($CdSO_4$) در آب مقطر حل و با توجه به غلظت مشخص این نمک، میزان عنصر سنگین اولیه در محلول تعیین شد. سپس مقدار مشخصی از بنتونیت اولیه و گاما آلومینا به مدت ۱۰ دقیقه با هم مخلوط شدند. برای بررسی پدیده جذب، ۵۰۰ میلی لیتر از محلول با غلظت های اولیه و مقدار جاذب کامپوزیتی و درصد کامپوزیت پیشنهاد شده توسط نرم افزار با هم مخلوط شدند. عملیات مخلوط شدن در یک بشر شیشه ای تمیز و بر روی یک همزن در دمای اتاق و سرعت همزن ۵۰۰ دور بر دقیقه صورت گرفت. برای اندازه گیری میزان کادمیم باقی مانده در محلول، در زمان تعادلی ۱۲۰ دقیقه، محلول خارج گشته و پس از سانتریفیوژ و عبور از کاغذ صافی Whatman Grade6 غلظت کادمیم سنجیده شد. برای اندازه گیری غلظت از دستگاه طیف سنجی جذب اتمی مدل AAS:GBC plus 932 استفاده شد.

متغیر های مستقل و پاسخ مطابق با جدول ۱ کد گذاری شدند. برای بهینه سازی تأثیر متغیر های مستقل شامل غلظت اولیه کادمیم، مقدار جاذب و درصد کامپوزیت روی پاسخ درصد حذف از روش سطح پاسخ استفاده شد. از روش سطح پاسخ برای طراحی آزمایش ها، طرح مرکب مرکزی به کار برده شد. نرم افزار design-expert 7.1.5 برای این هدف به کار گرفته شد که تعداد ۲۰ آزمایش (۶ نقطه مرکزی، ۶ نقطه محوری و ۲۳ نقطه طرح فاکتوریل) توسط آن پیشنهاد شد که در جدول ۲ آمده است. مدل استفاده شده در RSM رابطه درجه دوم است که در زیر آمده است:

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \beta_{ii} X_i^2 + \sum \beta_{ij} X_i X_j \quad (1)$$

که Y پاسخ پیش بینی شده، β_0 ضریب ثابت، β_i اثرات خطی، β_{ii} اثر مربعی، β_{ij} اثرات متقابل می باشد [۱۰]. معنی دار بودن هر یک از عبارات در معادله رگرسیون بررسی شد و عبارت معنی دار در مدل توسط آنالیز واریانس برای هر پاسخ مشخص شد و نمودارهای سه بعدی متناظر با آنها رسم شد. لازم به ذکر است که از روش بهینه سازی عددی در یافتن پاسخ های بهینه استفاده شد و نیز پاسخ ها در مقادیر بیشینه، وزن جاذب در مقدار کمینه و غلظت اولیه کادمیم و درصد کامپوزیت در محدوده مجاز بررسی شدند.

کنگره علوم و مهندسی آب و فاضلاب ایران

دانشگاه تهران، تهران

۲۶ و ۲۷ بهمن ماه ۱۳۹۵

جدول ۱- کدها و سطح متغیرهای مستقل

متغیرهای مستقل	کد	محدوده بررسی	سطح متغیرها	
			(-1) سطح پایین	(+1) سطح بالا
غلظت اولیه کادمیم (mg/l)	X ₁	300-600	300	600
وزن جاذب (g)	X ₂	2-4	2	4
(%) درصد کامپوزیت	X ₃	5-10	5	10

جدول ۲- نتایج آزمایشات و مقادیر پیش بینی شده

شماره آزمایش	غلظت اولیه کادمیم (mg/l)		وزن جاذب (g)		درصد کامپوزیت (%)		نتایج آزمایش	
	مقادیر واقعی	مقادیر کدگذاری شده	مقادیر واقعی	مقادیر کدگذاری شده	مقادیر واقعی	مقادیر کدگذاری شده	درصد حذف کادمیم	مقدار پیش بینی شده
1	300	-1	2	-1	5	-1	48.3	48.77
2	600	1	2	-1	5	-1	23.83	24.11
3	300	-1	4	1	5	-1	61	61.59
4	600	1	4	1	5	-1	40.3	36.93
5	300	-1	2	-1	10	1	54.3	48.77
6	600	1	2	-1	10	1	30.2	24.11
7	300	-1	4	1	10	1	55	61.59
8	600	1	4	1	10	1	37.83	36.93
9	450	0	3	0	7.5	0	49.1	49.26
10	450	0	3	0	7.5	0	49.1	49.26
11	450	0	3	0	7.5	0	49.1	49.26
12	450	0	3	0	7.5	0	49.1	49.26
13	197.73	-1.68179	3	0	7.5	0	78.76	69.99651
14	702.27	1.68179	3	0	7.5	0	30	28.52349
15	450	0	1.32	-1.68179	7.5	0	24	27.47713
16	450	0	4.68	1.68179	7.5	0	53.78	49.03771
17	450	0	3	0	3.30	-1.68179	41.78	42.13236
18	450	0	3	0	11.70	1.68179	43.78	42.13236
19	450	0	3	0	5.5	0	49.1	49.26
20	450	0	3	0	5.5	0	49.1	49.26

۳. نتایج و بحث

در جدول ANOVA ضرایبی که دارای f بالاتر و p پایین تر هستند معنی دار هستند و از اهمیت بالایی برخوردارند. بنابراین طبق جدول ۳ ضرایبی که دارای p بزرگتر از ۰/۰۵ هستند از معادله رگرسیون حذف شدند. معادله اصلاح شده با پارامترهای کدگذاری شده در زیر آمده است:

$$Y = 49.26 - 12.33X_1 + 6.41X_2 - 3.89X_2^2 - 2.52X_3 \quad (2)$$

مقدار F-Value مدل برابر با ۲۹/۰۹ و P-Value آن < ۰/۰۰۰۱ نشان دهنده با اهمیت بودن مدل است. همچنین Adeq precision مدل برابر با ۲۱/۵۳۰ بود که مقدار بزرگتر از ۴ مورد قبول است و عدد بدست آمده نشان دهنده علامت جذب است [۱۱]. معنی دار بودن مدل رگرسیون توسط R² و R²adj بررسی شد. مقدار R² برابر با ۰/۹۶۶۸ نشان دهنده نزدیک بودن مقدار پیش بینی شده و مقدار آزمایشی است. مقدار R²adj برابر با ۰/۹۳۳۵ نشان می دهد که ۹۳٪ درصد این پاسخ ناشی از متغیرهای مستقل است و ۷٪ بقیه توسط مدل قابل شرح نیست.

جدول ۳- جدول ANOVA برای مدل رگرسیون برای بهینه‌سازی پارامترهای حذف کادمیم

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F اندیس	P اندیس
Model	3066.69	9	340.74	29.09	<0.0001
A-غلظت اولیه	2077.60	1	2077.60	177.39	<0.0001
کادمیم					
B-وزن جاذب	561.69	1	561.69	47.96	<0.0001
C-درصد کامپوزیت	3.86	1	3.86	0.33	0.5798
AB	14.31	1	14.31	1.22	0.2977
AC	1.90	1	1.90	0.16	0.6964
BC	54.29	1	54.29	4.64	0.0597
A ²	36.08	1	36.08	3.08	0.1131
B ²	218.31	1	218.31	18.64	0.0019
C ²	91.33	1	91.33	7.80	0.0210
Residual	105.41	9	11.71	-	-
Lack of Fit	105.41	5	21.08	-	-
Pure Error	0.000	4	0.000	-	-
Cor Total	3174.39	19	-	-	-

۴. تأثیر متغیرهای مستقل بر روی درصد حذف کادمیم

با توجه به جدول ۳ مقدار F-Value وزن جاذب برابر با ۴۷/۹۶ و P-Value آن برابر با ۰/۰۰۰۱ < است که معنی دار بودن و اهمیت این ضریب را نشان می‌دهد. تأثیر متقابل این ضریب با غلظت اولیه کادمیم و درصد کامپوزیت با داشتن P-Value بزرگتر از ۰/۰۵ از معادله رگرسیون حذف می‌شود. ضریب توان دوم آن به دلیل داشتن P-Value برابر با ۰/۰۰۰۱ با اهمیت است و در نمودارهای شکل ۱ (a) و (c) دارای انحنا است. در تأثیر مستقل وزن جاذب بر روی درصد حذف، همانطور که از تصاویر سه بعدی مشخص است، با افزایش وزن جاذب، درصد حذف کادمیم افزایش پیدا کرده است که این را می‌توان به افزایش مکان‌های فعال برای جذب کادمیم نسبت داد [۱۲].

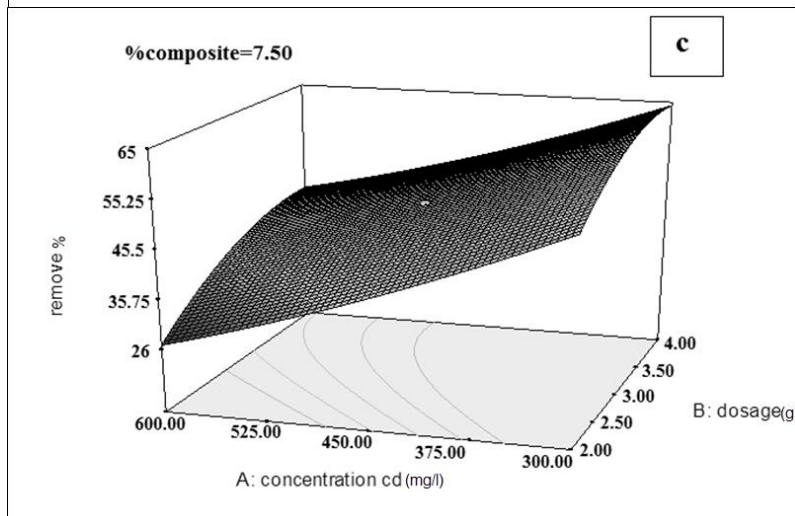
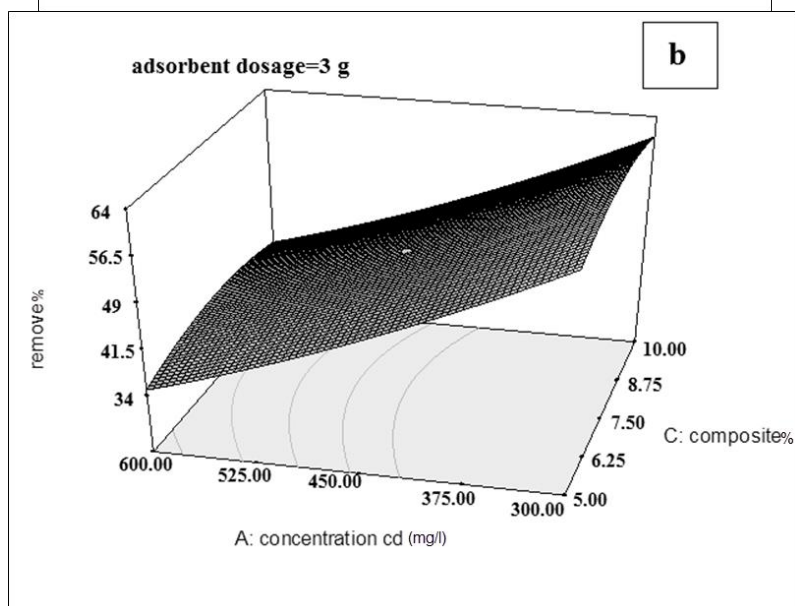
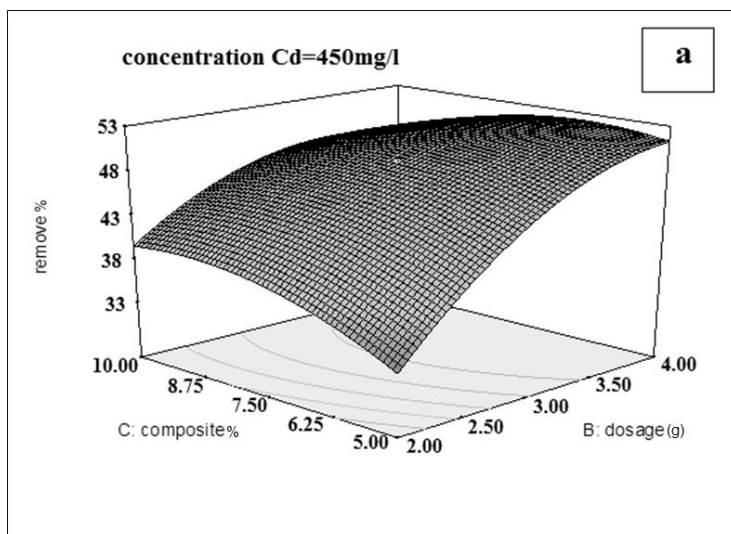
تأثیر متغیرهای مستقل شامل غلظت اولیه کادمیم، درصد کامپوزیت و وزن جاذب بر روی درصد حذف کادمیم در شکل ۱ (a-c) آمده است. مقدار F-Value غلظت کادمیم برابر با ۱۷۷/۳۹ است که در بین متغیرها دارای بالاترین F-Value است و این تأکید بر اهمیت این متغیر بر روی درصد حذف است. این متغیر در تأثیر متقابل با وزن جاذب و درصد کامپوزیت به دلیل داشتن P-Value بزرگتر از ۰/۰۵ معنی دار نیست. همچنین ضریب توان دوم آن نیز با P-Value برابر با ۰/۱۱۳۱ معنی دار نیست و اهمیت ندارد و همانطور که در شکل ۱ (b) و (c) دیده می‌شود نمودار آن خطی است و با افزایش غلظت کادمیم، درصد حذف کاهش می‌یابد که این به اشباع مکان‌های جذب نسبت داده می‌شود و با افزایش غلظت کادمیم، مکان‌های باقیمانده برای جذب کاهش می‌یابد [۱۳].

در جدول ۳، فاکتور درصد کامپوزیت به دلیل داشتن P-Value بزرگتر از ۰/۰۵ از معادله رگرسیون حذف می‌شود و معنی دار نیست. در تأثیر متقابل نیز این فاکتور با اهمیت نیست اما در توان دوم با داشتن P-Value برابر با ۰/۰۲۱۰ با اهمیت است پس در نمودار سه بعدی شکل ۱ (a) و (b) انحنا دارد و خطی نیست. با افزایش درصد کامپوزیت درصد حذف افزایش می‌یابد اما این افزایش در مقایسه با افزایش درصد حذف ناشی از وزن جاذب ناچیز است.

کنگره علوم و مهندسی آب و فاضلاب ایران

دانشگاه تهران، تهران

۲۶ و ۲۷ بهمن ماه ۱۳۹۵



شکل ۱- تأثیر درصد کامپوزیت و وزن جاذب (a)، درصد کامپوزیت و غلظت اولیه کادمیم (b)، وزن جاذب و غلظت اولیه کادمیم (c) بر روی درصد حذف کادمیم



۵. نتیجه گیری

نتایج به دست آمده از این پژوهش حاکی از آن است که فاکتورهای موثر بر درصد حذف کادمیم، وزن جاذب و غلظت اولیه کادمیم است و درصد کامپوزیت نسبت به این فاکتورها تأثیر چندانی ندارد. با افزایش وزن جاذب درصد حذف افزایش می یابد و با افزایش غلظت اولیه کادمیم به تدریج از درصد حذف کاسته می شود. همچنین مقادیر بهینه به دست آمده از این پژوهش برای درصد حذف ۵۴/۸، غلظت اولیه کادمیم ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر، وزن جاذب ۲ گرم و درصد کامپوزیت ۹/۱۸ بودند.

۶. مراجع

1. S. M. Al-Garni, (2005). "Biosorption of lead by Gram-ve capsulated and non-capsulated bacteria," *Water Sa*, vol. 31, pp. 345-350.
2. M. B. Gumpu, S. Sethuraman, U. M. Krishnan, and J. B. B. Rayappan, (2015). "A review on detection of heavy metal ions in water—An electrochemical approach," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 213, pp. 515-533.
3. D. Purkayastha, U. Mishra, and S. Biswas, (2014). "A comprehensive review on Cd (II) removal from aqueous solution," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 2, pp. 105-128.
4. F. Fu and Q. Wang, "Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review,(2011)." *Journal of environmental management*, vol. 92, pp. 407-418.
5. O. E. A. Salam, N. A. Reiad, and M. M. ElShafei, (2011). "A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents," *Journal of Advanced Research*, vol. 2, pp. 297-303.
6. M. Hua, S. Zhang, B. Pan, W. Zhang, L. Lv, and Q. Zhang, (2012). "Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: a review," *Journal of hazardous materials*, vol. 211, pp. 317-331.
7. C. Yang, Y. Zhu, J. Wang, Z. Li, X. Su, and C. Niu, (2015). "Hydrothermal synthesis of TiO₂-WO₃-bentonite composites: Conventional versus ultrasonic pretreatments and their adsorption of methylene blue," *Applied Clay Science*, vol. 105, pp. 243-251.
8. E. Aghaie, M. Pazouki, M. Hosseini, M. Ranjbar, and F. Ghavipankeh, (2009). "Response surface methodology (RSM) analysis of organic acid production for Kaolin beneficiation by *Aspergillus niger*," *Chemical engineering journal*, vol. 147, pp. 245-251.
9. P. Gupta and K. K. Nayak, (2016). "Optimization of keratin/alginate scaffold using RSM and its characterization for tissue engineering," *International journal of biological macromolecules*, vol. 85, pp. 141-149.
10. A. Bohlouli, M. R. Afshar, M. Aboutalebi, and S. Seyedein, (2016). "Optimization of tungsten leaching from low manganese wolframite concentrate using Response Surface Methodology (RSM)," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 61, pp. 107-114.
11. Ü. H. Kaynar, I. Şabikoğlu, S. Ç. Kaynar, and M. Eral, (2016). "Modeling of thorium (IV) ions adsorption onto a novel adsorbent material silicon dioxide nano-balls using response surface methodology," *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 115, pp. 280-288.
12. M. Savasari, M. Emadi, M. A. Bahmanyar, and P. Biparva, (2015). "Optimization of Cd (II) removal from aqueous solution by ascorbic acid-stabilized zero valent iron nanoparticles using response surface methodology," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 21, pp. 1403-1409.
13. D. Hamane, O. Arous, F. Kaouah, M. Trari, H. Kerdjoudj, and Z. Bendjama, (2015). "Adsorption/photo-electrodialysis combination system for Pb²⁺ removal using bentonite/membrane/semiconductor," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 3, pp. 60-69.