

مقایسه حذف فلز سنگین نیکل (II) از محلول‌های آبی بوسیله کاه برنج طبیعی و اصلاح شده با اسید سیتریک

دکتر رمضانعلی دیانتی (PhD)^۱-دکتر ذبیح‌اله یوسفی (PhD)^۱-دکتر جمشید یزدانی‌چراتی (PhD)^۲-سیدمهدی قاسمی (MSc)^۱

*نویسنده مسئول: گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

پست الکترونیک: ghasemimehdi61@gmail.com

تاریخ دریافت مقاله: ۹۳/۰۴/۰۴ تاریخ ارسال: ۹۴/۰۲/۱۳ تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۳/۰۹

چکیده

مقدمه: آلودگی آب با فلزهای سنگین از راه تخلیه پساب صنعتی یکی از مشکلات زیست‌محیطی جهان است. تاکنون روش‌های گوناگونی برای حذف فلزهای سنگین مورد توجه قرار گرفته است که استفاده از مواد زائد کشاورزی به عنوان جاذبی ارزان‌قیمت از این روش‌هاست.

هدف: مقایسه حذف نیکل بوسیله کاه برنج طبیعی و اصلاح شده با اسید سیتریک

مواد و روش‌ها: این مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی به صورت ناپیوسته و با تغییر عوامل موثر مانند pH (۲ تا ۷)، زمان تماس (۵ تا ۱۸۰ دقیقه)، غلظت اولیه نیکل (۱ تا ۸۰ میلی‌گرم در لیتر) و مقدار کاه برنج طبیعی و اصلاح شده (۹/۰ تا ۵ گرم در لیتر) انجام شد. غلظت نیکل با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری و از آنالیز ANOVA برای تجزیه و تحلیل داده‌ها استفاده شد.

نتایج: pH و زمان تماس بهینه با هر دو جاذب به ترتیب ۵ و ۹۰ دقیقه بدست آمد. با افزایش غلظت اولیه نیکل و مقدار جاذب بهره‌وری جذب برای هر دو جاذب افزایش نشان داد. در شرایط بهینه میزان جذب برای کاه طبیعی و اصلاح شده به ترتیب ۵۵٪ و ۸۰٪ بدست آمد. ایزوترم جذب از مدل لانگمیر و سینتیک جذب از سینتیک شبه درجه دو تبعیت بیشتری نشان داد.

نتیجه‌گیری: کاه برنج بویژه از نوع اصلاح شده می‌تواند به عنوان جاذب ارزان قیمت و مناسب در حذف نیکل از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گیرد.

کلید واژه‌ها: کاه برنج/نیکل/جذب سطحی/ایزوترم/سینتیک

مجله دانشگاه علوم پزشکی گیلان، دوره بیست و چهارم شماره ۹۶، صفحات: ۱۲-۱۱

مقدمه

آبی راه پیدا می‌کند. آثار ناپسند نیکل دربرگیرنده حساسیت پوستی، فیبروز ریه، بیماری‌های قلبی و کلیوی و بدخیمی ریه و استخوان است که متداول‌ترین اثر آن درماتیت (خارش نیکل) است. آژانس بین‌المللی سرطان‌شناسی Internatinal Agency for Research on Cancer (IARC) نیکل را در گروه یک (وجود دلایل کافی برای سرطان‌زایی در انسان) و خود نیکل را در گروه ۲B (امکان سرطان‌زایی برای انسان) دسته‌بندی می‌کند (۳-۵). سازمان حفاظت محیط زیست (EPA)، بیشینه میزان آلاینده مطلوب (MCLG) نیکل در آب آشامیدنی را ۰/۱ ppm می‌داند چون بر این باور است که تا این حد، نیکل باعث مشکلات بهداشتی نمی‌شود اما سازمان بهداشت جهانی (WHO) حد مجاز نیکل در آب

یکی از عمده‌ترین آلاینده‌های محیط‌زیست وجود فلزهای سنگین در پساب صنعتی است که از نظر شدت آلاینده‌گی در گروه آلاینده‌های درجه اول سمی قرار دارند. ترکیب‌های سمی درجه اول، موادی هستند که خطر زیست‌محیطی داشته و برای سلامت انسان زیان‌آور هستند. بیشتر فلزهای سنگین در واکنش‌های بیولوژی سلول‌های موجودات زنده دخالت کرده و فعالیت‌های متابولیک را مختل می‌کنند (۱). فلزهای سنگین عناصری با وزن اتمی ۶۳/۵ تا ۲۰۰/۶ و وزن مخصوص بزرگ‌تر از ۵ هستند (۲). نیکل یکی از فلزهای سنگینی است که در صنایعی مانند فولاد ضدزنگ (۶۵٪ کل تولید)، آلیاژ فولاد (۸٪)، آلیاژ نیکل (۱۳٪)، ریخته‌گری (۳٪) و آبکاری (۹٪) تولید می‌شود و با رهاکردن پساب به محیط

۱. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

۲. گروه آمار زیستی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

باقیمانده آن به عنوان مواد زاید محسوب می‌شود. سه ترکیب اصلی کاه برنج شامل سلولز (۳۲-۴۷٪)، همی سلولز (۱۹-۲۷٪) و لیگنین (۵-۲۴٪) است (۱۶و۱۷). به‌منظور افزایش درصد حذف فلزهای سنگین پژوهش‌های زیادی برای اصلاح کاه و مواد زاید کشاورزی صورت گرفته است. Zho و همکاران میزان حذف مس را توسط کاه سویای طبیعی و اصلاح‌شده با اسید سیتریک بررسی کرده و به این نتیجه رسیده‌اند که گروه کربوکسیل اضافه شده به کاه توسط اسیدسیتریک باعث افزایش بار منفی خالص بر روی کاه شده و ظرفیت جذب کاه اصلاح شده را ۱۱/۵٪ افزایش می‌دهد (۱۸). Romas و همکاران جذب کادمیوم توسط چوب ذرت طبیعی و اصلاح شده با اسیدسیتریک و نیتریک را بررسی کرده و پی بردند که ظرفیت جذب کادمیوم توسط چوب ذرت اصلاح شده با اسیدنیتریک و اسیدسیتریک از چوب ذرت خام به ترتیب ۳/۸ و ۱۰/۸ برابر بیشتر بوده است (۱۹). در مطالعه Ye و همکاران بر جذب کادمیوم توسط پوسته برنج خام و اصلاح‌شده با هیدروکسیدسدیم به این نتیجه رسیدند که ظرفیت جذب پوسته خام و اصلاح شده به ترتیب ۷۳/۹۶ و ۱۲۵/۹۴ mg/g است (۲۰).

بنابراین، هدف این تحقیق با توجه به فراوانی کاه در کشورمان، مقایسه کارایی کاه برنج طبیعی و اصلاح‌شده با اسیدسیتریک در حذف نیکل از محلول‌های آبی، تعیین مشخصات جاذب و اثر عوامل موثر بر فرآیند شامل pH، مدت تماس، غلظت نیکل و مقدار ماده جاذب در وضعیت ناپوسته (Batch) و تعیین ایزوترم‌ها و سینتیک‌های جذب بود.

مواد و روش‌ها

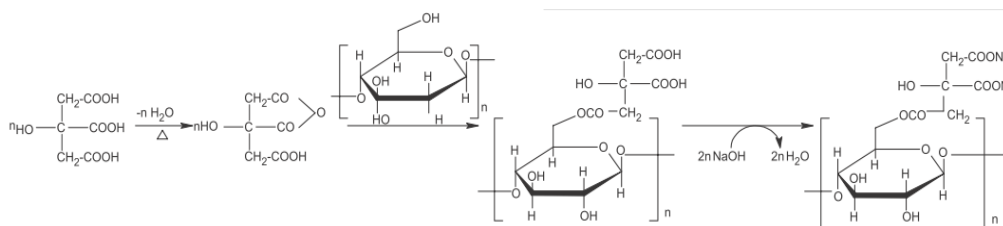
الف: مواد بکار رفته: محلول نیکل ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر، اسیدسیتریک، اسیدنیتریک، نیترات پتاسیم، اسیدکلریدریک و هیدروکسیدسدیم از شرکت مرک آلمان تهیه شد.

ب: ویژگی‌های جاذب: در این تحقیق از دستگاه SEM مدل KYKY-EM۳۲۰۰ برای دیدن ساختار فیزیکی سطح جاذب استفاده شد. یکی از مهمترین ویژگی‌های هر جاذب Point of Zero Charge (PZC) pH_{pzc} است زیرا نشان‌دهنده وضعیت

آشامیدنی را ppm ۵ می‌داند (۶). غلظت نیکل در آب گرم و سرد بستگی به نوع لوله دارد. در لوله‌های فلزی غلظت نیکل در آب گرم کمتر از آب سرد است اما در لوله‌های PVC غلظت آن در آب گرم بیشتر است (۷). روش‌های گوناگونی برای حذف فلزهای سنگین از محلول‌های آبی وجود دارد که عبارتند از: رسوب شیمیایی، اکسیداسیون یا احیاء شیمیایی، تعویض یونی، فیلتراسیون، پالایش الکتروشیمی، اسمز معکوس، تکنولوژی غشایی و احیای تبخیری. وقتی که غلظت فلزهای سنگین در گستره ۱ تا ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر باشد این فرایندها ممکن است غیرموثر یا گران باشد و همچنین باعث بوجود آمدن لجن شیمیایی سمی شود (۸). به همین خاطر استفاده از مواد زاید کشاورزی به عنوان جاذب ارزان‌قیمت یکی از روش‌های حذف فلزهای بویژه در کشورهای در حال توسعه محسوب می‌شود (۹).

مواد زاید کشاورزی بیشتر از لیگنین، سلولز و سایر مواد مرکب شامل گروه‌های عاملی مثل الکل‌ها، آلدئیدها، کتون‌ها، کربوکسیلات‌ها، فنول و اترها تشکیل شده‌است. این گروه‌ها با جایگزین کردن یون‌های هیدروژن با یون‌های فلزی در محلول یا دادن یک جفت الکترون و تشکیل کمپلکس با یون‌های فلزی در محلول به فلز سنگین متصل می‌شوند (۱۰و۱۱). مواد زائد کشاورزی به خاطر ویژگی فیرها، تخلخل و وزن مولکولی کم می‌توانند جاذب کم‌هزینه برای حذف فلزهای سنگین محسوب شوند. ساختار کربوکسیلیک و هیدروکسیل روی سطح زائدات کشاورزی میل ترکیبی زیادی به یون‌های فلزهای سنگین دارد. همچنین، اصلاح فیزیکی-شیمیایی این مواد زاید به دلیل این‌که باعث افزایش سطح و تخلخل می‌شود می‌تواند گنجایش جذب این مواد زاید را زیاد کند (۱۲). مواد زاید ارزان قیمت کشاورزی مثل سیوس و پوسته برنج، خاک اره، پوست موز، کلزا، ساقه آفتابگردان و پوسته گندم را می‌توان در حذف فلزهای سنگین استفاده کرد (۱۳-۱۵). برنج یکی از فراوان‌ترین مواد لیگنوسلولزی در جهان محسوب می‌شوند که میزان تولید آن در سال ۲۰۰۷، ۶۵۰ میلیون تن بوده‌است. با احتساب تولید ۱ تا ۱/۵ کیلوگرم کاه از هر کیلوگرم دانه، ۶۵۰ تا ۹۷۵ میلیون تن کاه برنج در هر سال تولید می‌شود که بخشی از آن صرف غذای احشام و

جاذب‌ها تا پس از بکارگیری در دسیکاتور نگهداری شدند. برای اصلاح کاه، ابتدا کاه با اسیدسیتریک (CA) ۰/۵ مولار در نسبت $\frac{1}{12} \left(\frac{w}{g}{\over \frac{v}{ml}} \right)$ مخلوط و برای ۳۰ دقیقه به هم زده شد، سپس، مخلوط در ظرف‌های استیل و در فور در ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. سپس، برای واکنش ترموشیمی استری شدن دمای فور را روی ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۹۰ دقیقه تنظیم و بعد از خنک‌شدن، کاه اصلاح‌شده با آب مقطر و pH خنثی شسته و پالایش شدند. مواد باقی‌مانده روی فیلتر در هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار به مدت ۶۰ دقیقه به هم زده شد. سپس، برای حذف قلیای باقی‌مانده، با آب مقطر شسته و برای رسیدن به وزن ثابت آن را در ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک کرده و تا هنگام بکارگیری در دسیکاتور قرار دادیم. اصلاح شیمیایی کاه می‌تواند با شکل زیر نمایش داده شود (۲۱).



شکل ۱. نمایش تغییر در ساختار مولکولی سلولز پس از اصلاح با اسید سیتریک

آید. مثلاً برای تعیین pH بهینه، شرایط آزمایش به این صورت بود که تعداد ۷ ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتری برداشته و مقدار ۰/۲ گرم از هر جاذب به طور جداگانه داخل ارلن‌ها ریخته شد. سپس، ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول فلزی با غلظت ۲۵ میلی‌گرم در لیتر به هر یک از ارلن‌ها اضافه شد پس از تنظیم pH با استفاده از هیدروکسیدسدیم و اسیدکلریدریک (۰/۱ مولار)، محلول‌ها روی شیکر با سرعت ۱۷۰ دور در دقیقه گذاشته شد. بعد از سپری شدن مدت ۱۲۰ دقیقه، نمونه‌ها از روی شیکر برداشته و بعد از صاف‌سازی محلول‌ها با صافی ۰/۴۵ میکرون، pH محلول با اسیدنیتریک به حدود ۲ رسانده و توسط دستگاه جذب اتمی (Perkin Elmer AAS 100) خوانده شد. لازم به ذکر است که همه آزمایش‌ها در دمای محیط و در محدوده دمایی ۲۱ تا ۲۲ درجه سانتی‌گراد انجام شد. تمام گام‌های

پراکندگی بار الکتریکی در سطح ماده جاذب است. برای تعیین این متغیر ۵۰ میلی‌لیتر محلول نترات پتاسیم ۰/۱ مولار را به ۵ ارلن ۱۰۰ میلی‌لیتری انتقال داده و pH ارلن‌ها را به ترتیب به ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ رسانده و سپس ۰/۲ گرم جاذب را به هر کدام از ارلن‌ها اضافه می‌کنیم. ارلن‌ها را به مدت ۴۸ ساعت بر روی شیکر با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه قرار داده و بعد از سپری‌شدن زمان نامبرده pH نهایی محتوا ارلن‌ها پس از صاف‌سازی با دستگاه pH متر خوانده می‌شود. نقطه pH_{pzc} جاذب از رسم نمودار مقادیر اولیه pH در برابر pH نهایی تعیین می‌شود (۲۲).

ج) آماده‌سازی جاذب: بدین‌منظور کاه برنج از شهرستان ساری تهیه، با آسیاب‌دستی خرد و با الک ۱۸-۳۰ مش غربال شد تا اندازه جاذب به ۰/۵ میلی‌متر برسد، سپس برای حذف گرد و غبار و خاک با آب دیونیزه شده شسته و در درجه حرارت ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

د) آزمایش‌های جذب در ستون ناپیوسته: این مطالعه در شرایط آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته انجام شده. در تمام آزمایش‌ها، حجم محلول مورد استفاده در ارلن‌های ۲۵۰ میلی‌لیتری، ۱۰۰ میلی‌لیتر در نظر گرفته شد. در هر گام ظروف با اسید، سپس با آب بدون یون به خوبی شسته شدند. متغیرهای تحقیق در این آزمایشگاه شامل زمان تماس (۵، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۸۰ دقیقه)، pH ۲ تا ۷، مقدار جاذب ۰/۰۹ تا ۰/۵ گرم در ۱۰۰ سی‌سی، غلظت اولیه نیکل ۱ تا ۸۰ میلی‌گرم در لیتر بود که با توجه به مطالعات پیشین در مورد استفاده از مواد زائد کشاورزی انتخاب شدند. آزمایش جذب به روش بهینه‌سازی فرآیند انجام شد به این صورت که در هر مرحله از جذب سه متغیر ثابت نگه داشته و متغیر چهارمی تغییر داده شد تا مقدار بهینه متغیر تغییر یافته بدست

در رابطه‌های بالا q_e مقدار فلز جذب شده در واحد جرم جسم جاذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم، C_e غلظت تعادلی ماده جذب شدنی در محلول بعد از جذب بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، q_m ظرفیت جذب، k_L ثابت لانگمیر است که از رسم نمودار $\frac{C_e}{q_e}$ در مقابل C_e به دست می‌آید، k_f و n ثابت‌های فروندلیچ که از رسم نمودار $\log q_e$ در مقابل $\log C_e$ به دست می‌آید، b_1 دمای جذب، k_f حداکثر انرژی جذب و $B_1=RT/b_1$ است. مدل لانگمیر ممکن است توسط عامل جداسازی (R_L) بیان شود که معادله آن به صورت زیر است

جدول ۱. معادلات مربوط به سینتیک واکنش	
شبه درج اول	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1 t}{2.303}\right)$
شبه درجه دوم	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}$
نفوذ بین ذره‌ای	$\log q_t = \log k_i + 0.5 \log t$

جدول ۲. معادلات مربوط به ایزوترم‌های جذب	
لانگمیر	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m k_L C_e}$
فروندلیچ	$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e$
تمکین	$q_e = B_1 \ln(k_i) + B_1 \ln(C_e)$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

C_0 غلظت اولیه فلز است. مقدار R_L برای جذب دلخواه $0 < R_L < 1$ ، برای جذب نامطلوب $R_L < 1$ ، برای جذب خطی $R_L = 1$ و برای جذب غیربرگشت ناپذیر $R_L = 0$ است (۲۳ و ۲۴).

نتایج

ویژگی‌های ساختاری جاذب همان‌طوری که در شکل ۲ نشان داده شده است ساختار سطح کاه جامد اصلاح شده نسبت به کاه طبیعی، نامنظم‌تر و دارای سطح تماس بیشتر است. همچنین PH_{PZC} سطح کاه اصلاح شده و طبیعی با توجه به نمودار یک، $3/7$ و $4/7$ بدست آمد.

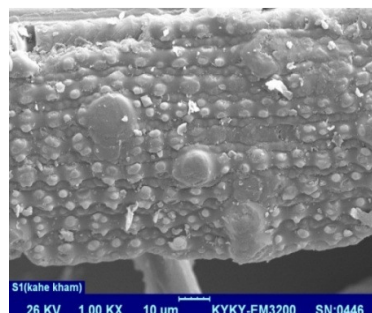
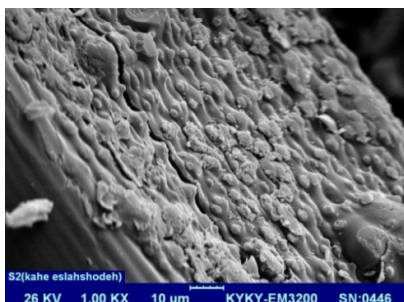
آزمایش برای پی بردن به اشتباه‌های احتمالی در دو مرحله انجام شد. بنابراین، تعداد نمونه‌های مورد نظر با توجه به بهینه بودن متغیرها و تکرار آزمایش برای هر جاذب ۵۲ نمونه بود. پس از اتمام آزمایش‌ها برای همه داده‌های بدست آمده سطح معنی‌داری با نرم‌افزار SPSS18 و ضریب رگرسیون محاسبه شد. در پایان میزان جذب و بهره‌وری جذب با روابط زیر تعیین شد. در این رابطه R راندمان، q_e ظرفیت جذب بر حسب میلی‌گرم به ازای هر گرم جاذب، C_0 غلظت اولیه نیکل بر حسب میلی‌گرم در لیتر، C_e غلظت نیکل در زمان t بر حسب میلی‌گرم در لیتر، M جرم جاذب بر حسب گرم، V حجم نمونه بر حسب لیتر است

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

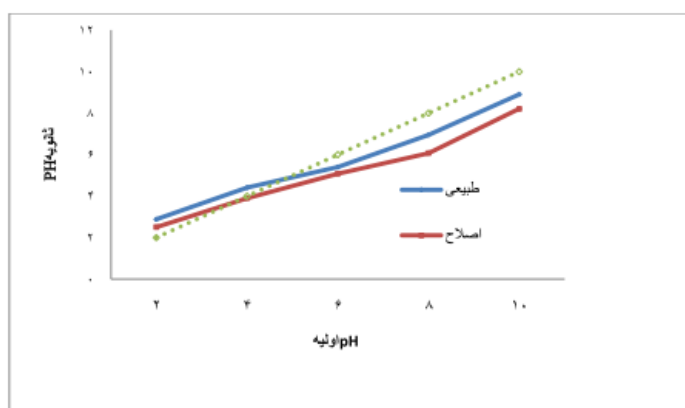
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)v}{m}$$

ز) **آزمایش‌های سینتیکی:** برای آزمایش سینتیکی، در ۸ ارلن را، هر یک ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول فلز نیکل با غلظت ۲۵ میلی‌گرم در لیتر ریخته شد. سپس، ارلن‌ها در pH بهینه تنظیم و ۰/۲ گرم جاذب به آنها اضافه شد. پس از ۵، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه، محلول‌ها به ترتیب از روی شیکر برداشته و پس از صاف‌سازی با دستگاه جذب اتمی خوانده شد. داده‌ها با سینتیک جذب شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ بین ذره‌ای بررسی شد. معادله‌های مربوط به سینتیک‌ها در جدول ۱ نشان داده شده است.

ر) **آزمایشات ایزوترمی:** ۱۰۰ میلی‌لیتر از غلظت‌های مختلف نیکل (۱، ۵، ۱۰، ۲۵، ۵۰ و ۸۰ میلی‌گرم در لیتر) را در ارلن ریخته و در pH بهینه تنظیم و مقدار ۰/۲ گرم جاذب به هر یک از ارلن‌ها اضافه و بر شیکر در مدت تماس بهینه قرار داده شد. داده‌های بدست آمده با الگوهای ایزوترم جذب لانگمیر، فروندلیچ و تمکین بررسی شد. معادله‌های مربوط به ایزوترم‌ها در جدول ۲ نشان داده شده است.



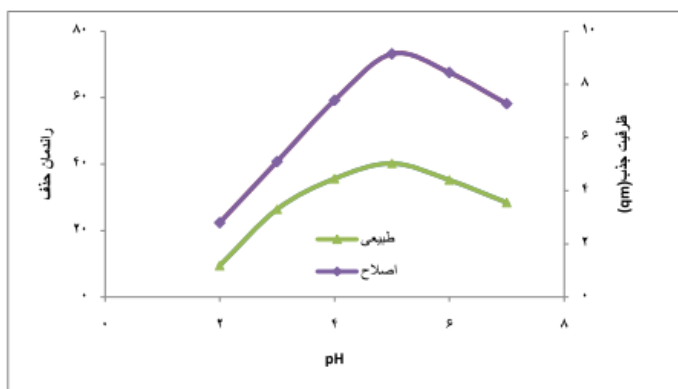
شکل ۲. تصویر SEM از کاه برنج پیش از اصلاح (سمت راست) و پس از اصلاح (سمت چپ)



نمودار ۱. تعیین pH در نقطه بار صفر برای جاذب مورد بررسی در دو حالت خام (طبیعی) و اصلاح شده

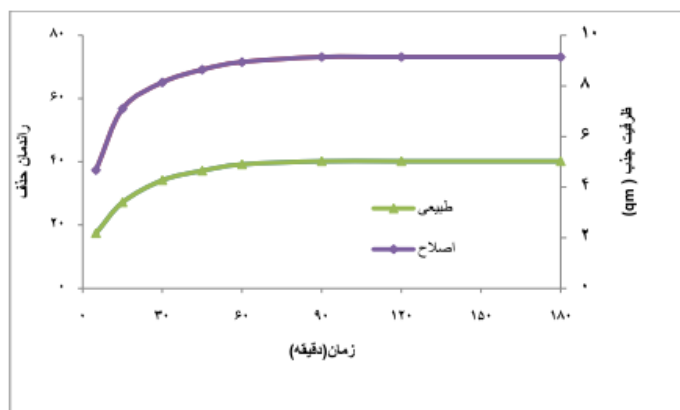
بوده است. آنالیز ANOVA با $p < 0.05$ معنی‌دار بودن افزایش pH با درصد حذف را نشان می‌دهد. همچنین، آنالیز داده‌ها با رگرسیون چند جمله‌ای به‌طور معنی‌دار نشان داد که با افزایش یک واحد pH، میزان افزایش درصد حذف نیکل برای کاه طبیعی و اصلاح شده به ترتیب ۲۸/۶۸٪ و ۴۱/۳۸٪ است.

اثر pH: با افزایش pH از ۲ تا ۵ همان‌طوری‌که در نمودار ۲ مشخص است، راندمان جذب برای کاه طبیعی و اصلاح از ۲ تا ۵ زیاد و از ۵ تا ۷ راندمان و جذب کم می‌شود. به‌طوری‌که راندمان حذف برای کاه طبیعی و اصلاح در pH ۵، به‌ترتیب ۳۲/۲٪ و ۷۳/۲٪ بوده است اما میزان جذب به ازای هر گرم کاه برای کاه طبیعی و اصلاح به ترتیب ۴/۱ و ۹/۱



نمودار ۲. اثر pH بر میزان حذف و جذب نیکل (زمان ۱۲۰ دقیقه، مقدار جاذب ۲ گرم در لیتر، غلظت نیکل ۲۵ ppm)

آنالیز ANOVA ($p < 0.05$) معنی‌دار بودن افزایش زمان تماس با درصد حذف را نشان می‌دهد. همچنین، آنالیز داده‌ها با رگرسیون چندجمله‌ای به طور معنی‌دار نشان داد که با افزایش یک واحد زمان تماس میزان حذف برای کاه طبیعی و اصلاح شده به ترتیب 0.36% و 0.55% افزایش می‌یابد.



نمودار ۳. اثر زمان تماس بر میزان حذف و جذب نیکل ($pH=5$, مقدار جاذب ۲ گرم بر لیتر، غلظت نیکل ۲۵ پی‌پی‌ام)

رسید اما مقدار جذب نیکل به ازای هر گرم جاذب برای کاه خام و اصلاح به ترتیب از $11/5$ و 21 میلی‌گرم در گرم به $5/3$ و $8/1$ رسیده‌است. آنالیز ANOVA با $p < 0.05$ معنی‌دار بودن افزایش مقدار جاذب با درصد حذف را نشان می‌دهد. همچنین، آنالیز داده‌ها با استفاده از رگرسیون چندجمله‌ای به‌طور معنی‌داری نشان داد که با افزایش $0/1$ مقدار جاذب میزان حذف نیکل برای کاه طبیعی و اصلاح‌شده به ترتیب $20/95\%$ و $28/23\%$ افزایش می‌یابد.

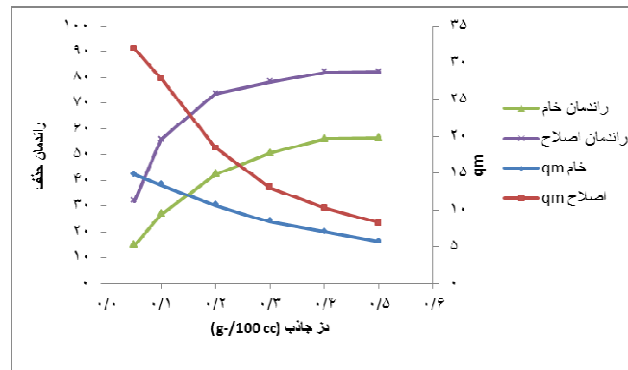
تعیین سینتیک واکنش:

همان‌طوری که در جدول ۳ نشان داده شده‌است، بر پایه بررسی ضریب‌های همبستگی، می‌توان نتیجه گرفت که جذب نیکل توسط کاه طبیعی و اصلاح شده با توجه به ضریب همبستگی بالاتر، از سینتیک درجه دوم کاذب پیروی می‌کند.

اثر مدت تماس: نمودار ۳ اثر زمان تماس بر حسب دقیقه بر میزان جذب و حذف نیکل توسط کاه طبیعی و اصلاح‌شده را نشان می‌دهد. همان‌طوری‌که دیده می‌شود میزان جذب و حذف تا دقیقه ۴۵ با شیب تند زیاد و از دقیقه ۴۵ تا ۹۰ با شیب کمتر زیاد می‌شود و از دقیقه ۹۰ به بعد ثابت می‌ماند. بدین ترتیب زمان بهینه در این پژوهش ۹۰ دقیقه بدست آمد.

اثر غلظت نیکل: در مورد اثر غلظت اولیه نیکل می‌توان گفت که از غلظت ۱ تا ۵۰ میلی‌گرم در لیتر درصد حذف نیکل برای کاه طبیعی و اصلاح شده افزایش و از ۵۰ تا ۸۰ میلی‌گرم کاهش می‌یابد، اما ظرفیت جذب به ازای هر گرم جاذب افزایش می‌یابد. آنالیز ANOVA با $p < 0.05$ معنی‌دار بودن افزایش غلظت نیکل را با درصد حذف نشان می‌دهد. همچنین، آنالیز داده‌ها با رگرسیون خطی به طور معنی‌دار نشان داد که با افزایش یک واحد غلظت نیکل میزان حذف برای کاه طبیعی و اصلاح شده به ترتیب $0/96\%$ و $0/44\%$ افزایش می‌یابد.

اثر مقدار جاذب: اثر مقدار کاه خام و اصلاح شده در دامنه $0/09$ تا ۵ گرم در ۱۰۰ سی‌سی در نمودار ۴ آمده‌است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، درصد حذف کاه طبیعی و اصلاح شده به ترتیب از ۲۱ و ۳۸ درصد به ۵۲ و ۸۱ درصد



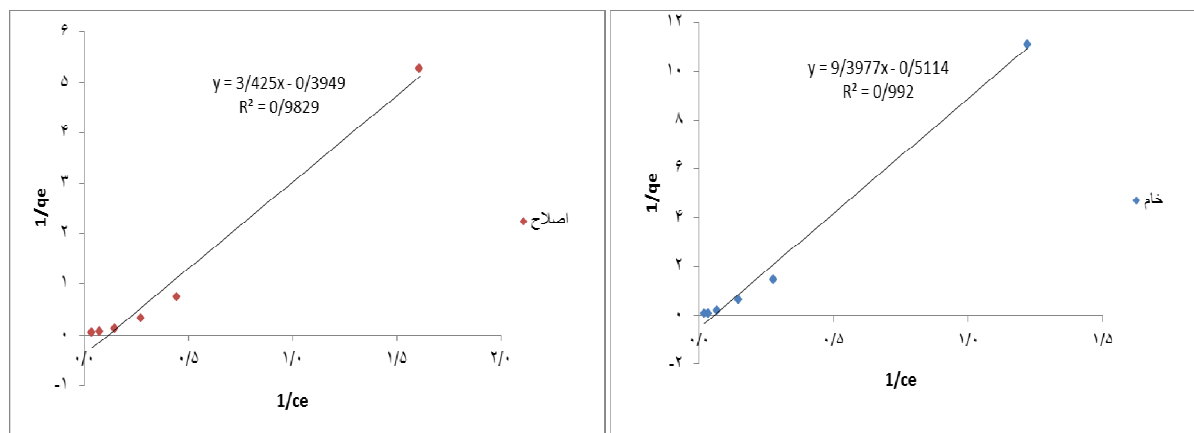
نمودار ۴. اثر مقدار جاذب بر میزان جذب و حذف نیکل بوسیله دو جاذب مورد بررسی

جدول ۳. پارامترها و ضرایب همبستگی سینتیک‌های جذب نیکل بر روی کاه خام و اصلاح شده

درجه اول کاذب		درجه دوم کاذب		نفوذ بین ذره‌ای	
K_1	R^2	q_e	K_2	R^2	q_e
۰/۹۹	۰/۰۵۵	۳/۸۴	۰/۹۹۹	۰/۰۳	۵/۲۶
۰/۹۹	۰/۰۵۲	۵/۲۷	۰/۹۹۹	۰/۰۲۴	۹/۴۳
کاه طبیعی					
کاه اصلاح					

تعیین ایزوترم جذب: بر اساس بررسی ضرایب همبستگی ایزوترم‌ها (جدول ۴) می‌توان نتیجه گرفت که جذب نیکل

توسط کاه طبیعی و اصلاح شده از ایزوترم لانگمیر (نمودار ۵) پیروی می‌کند.



نمودار ۵. ایزوترم خطی لانگمیر برای جذب نیکل توسط کاه طبیعی (الف) و کاه اصلاح شده (ب)

جدول ۴. متغیرها و ضرایب همبستگی مدل‌های ایزوترم جذب نیکل بر روی کاه طبیعی و اصلاح شده

مدل لانگمیر			مدل فرندلیچ			مدل تمکین	
R^2	q_m	k_L	R^2	$1/n$	K_f	$B1$	R^2
۰/۹۹۲	۱/۹۵	۰/۰۵	۰/۹۹	۱/۲۶۷	۷/۵۱	۳/۵	۰/۸۰۵
۰/۹۸۲	۲/۵۳	۰/۱۱	۰/۹۶۷	۱/۳۴۲	۲/۱۱	۷/۱	۰/۸۵۴
کاه طبیعی							
کاه اصلاح							

بحث و نتیجه گیری

با اصلاح شیمیایی مواد زاید کشاورزی مانند کاه می توان ظرفیت جذب فلزهای را افزایش داد که این اصلاح می تواند توسط مواد قلیایی (هیدروکسید سدیم)، اسیدهای آلی (اسید هیدروکلریک، اسید فسفریک، اسید تارتاریک، اسید سیتریک و اسید تیوگلیکولیک) و ترکیب های آلی (اتیلن دی آمید، فرم آلدئید) انجام شود (۲۵). در این تحقیق ظرفیت جذب کاه اصلاح شده نسبت به خام ۱/۵ برابر شده است که احتمالاً به دلیل افزایش گروه کربوکسیل در کاه در نتیجه ساختار مولکولی اسید سیتریک بوده است (۲۵). افزایش سطح تماس در کاه اصلاح شده (شکل ۲) هم می تواند دلیل کارایی بهتر کاه اصلاح شده نسبت به کاه طبیعی باشد که با مطالعات HAN تطابق دارد (۲۵). مهم ترین متغیر جذب فلزهای توسط جاذب pH است (۲۲). همان طوری که در نمودار ۲ مشخص است، میزان حذف نیکل کاملاً به pH وابسته است. نتایج این مطالعه نشان می دهد که تغییر pH محیط و افزایش آن از ۲ تا ۵ برای فلز نیکل توسط هر دو جاذب طبیعی و اصلاح شده باعث افزایش میزان جذب می گردد و پس از آن جذب شروع به کاهش می کند. علت این پدیده به ساختار کاتیونی فلز نیکل و pH_{pzc} جاذب ارتباط دارد (۲۶). بررسی ها نشان می دهد در pH معادل pH_{pzc} بارهای الکتریکی سطح جاذب تعادل دارد اما در pH بالاتر و پایین تر از pH_{pzc} بار الکتریکی سطحی غالب در سطح جاذب ها به ترتیب منفی یا مثبت است که این شرایط به همراه شرایط آنیونی یا کاتیونی آلاینده مورد نظر راندمان حذف را تحت تاثیر قرار می دهد (۲۷). بر پایه نتایج این مطالعه pH_{pzc} برای کاه طبیعی و اصلاح شده به ترتیب ۴/۷ و ۳/۷ بدست آمد. که بدین معنی است که در pH بالاتر از ۴/۷ بار سطحی غالب کاه طبیعی منفی و در پایین تر از ۴/۷ بار سطحی غالب مثبت است. اما بار منفی سطح برای کاه اصلاح در pH بالاتر

از ۳/۷ رخ می دهد. به دلیل این که فلز نیکل ماهیت کاتیونی دارد در pH های پایین که سطح جاذب هم بار مثبت دارد، خوب جذب نشده و راندمان جذب کم است اما در pH های بالاتر از pH_{pzc} به دلیل نیروی الکترواستاتیکی، فلز با بار مثبت، جذب سطح منفی جاذب می شود. به خاطر همین با افزایش مقدار معینی pH راندمان بیشتر می شود. در pH های خیلی زیاد به دلیل اینکه محلول های فلزی رسوب می کند راندمان حذف کم می شود (۲۷). فرج زاده در مطالعه ای بروی حذف نیکل توسط سبوس گندم، pH بهینه برای حذف نیکل را ۵ به دست آورد که با مطالعه حاضر مطابقت دارد (۲۸). با افزایش زمان تماس شانس برخورد یون های فلزی با جاذب بالا می رود و مقدار جذب بیشتر می شود. در دقیقه های آغازین، ظرفیت جذب، به دلیل اینکه همه فضاهای جاذب خالی است بالاست اما با افزایش زمان تماس، مکان های جذب در دسترس برای نیکل کاهش یافته و به تدریج پر می شود، بنابراین، سرعت جذب کم می شود و در یک زمانی به مقدار ثابت می رسد (۲۹). در تحقیق حاضر زمان اشباع جاذب ۹۰ دقیقه بود و از این زمان به بعد میزان جذب ثابت بود. Pehilan هم با بررسی حذف مس توسط کاه جو اصلاح شده با اسید سیتریک به این نتیجه رسید که در دقایق ابتدایی میزان جذب نسبت به دقایق پایانی زیاد است (۳۰). Nale با مطالعه ای بروی حذف سرب و نیکل با چوب ذرت، پی برد که زمان بهینه جذب ۹۰ دقیقه و در دقایق پایانی بر خلاف دقایق ابتدایی، به دلیل نیروی دافعه بین مولکول های جزء حل شونده با سطح جاذب، میزان جذب کمتر می شد تا اینکه از دقیقه ۹۰ به بعد در میزان جذب تغییری حاصل نمی شد (۳۱). با بررسی تاثیر غلظت اولیه نیکل در این مطالعه نشان داده شد که میزان درصد حذف تا ۵۰ میلی گرم در لیتر زیاد و پس از ۵۰ میلی گرم در لیتر کم می شود. این کاهش درصد می تواند به خاطر نبود سطح کافی برای غلظت های زیاد نیکل

جذب است لذا همواره به‌عنوان عاملی اساسی در تعیین ظرفیت یک جاذب و بهینه کردن مصرف جاذب مد نظر است. با توجه به ضرایب همبستگی ارائه شده در جدول ۴ می‌توان نتیجه گرفت که جذب نیکل توسط کاه طبیعی و اصلاح شده از مدل جذب لانگمیر پیروی می‌کند. همچنین، با توجه به اینکه مقدار عامل جداسازی (R_L) در هر دو جاذب بین ۰ تا ۱ است نشان می‌دهد که جذب نیکل بر روی کاه مطلوب است. برای دستیابی به اطلاعاتی در مورد عوامل موثر بر سرعت واکنش، ارزیابی سینتیک بایسته است (۲۳ و ۲۴). با مقایسه ضرایب همبستگی بین سینتیک‌ها در جدول ۳ می‌توان نتیجه گرفت که میزان پیروی تعادل جذب از سینتیک درجه دو بیشتر است. Feng نیز در تحقیق خود در جذب نیکل توسط پوست پرتقال به پیروی فرآیند جذب از سینتیک درجه دو اشاره کرد (۴۰). با توجه به یافته‌های پژوهش می‌توان نتیجه‌گیری کرد که راندمان کاه برنج اصلاح نشده برای جذب نیکل از آب در شرایط بهینه در حدود ۵۵٪ و برای کاه اصلاح شده در حدود ۸۰٪ بدست آمد که نشان‌دهنده آن است که کاه برنج بویژه شکل اصلاح شده آن، می‌تواند جاذب مناسبی برای حذف نیکل از محلول‌های آبی باشد.

تشکر و قدردانی: از معاونت تحقیقات و فناوری و مرکز تحقیقات دانشگاه علوم بهداشتی مازندران به خاطر پشتیبانی مادی و معنوی از این تحقیق (طرح شماره ۱۵-۹۲) که بخشی از پایان‌نامه کارشناسی ارشد اینجانب است، کمال تشکر را داشته و سپاسداری می‌شود.

نویسندگان اعلام می‌دارند که هیچ‌گونه تضاد منافی ندارند.

باشد (۳۲). به عبارت دیگر می‌توان گفت در غلظت‌های خیلی زیاد به دلیل کم بودن نسبت سطح فعال جاذب به یون فلزی محلول کم، میزان درصد حذف است (۳۳). در مطالعه Khalid و همکاران بر حذف سرب توسط کاه برنج به این نتیجه رسیدند که درصد میزان حذف از ۱۰ تا ۵۰ میلی‌گرم در لیتر بتدریج زیاد و سپس کم می‌شود (۳۴). Reddy و همکاران هم با بررسی حذف نیکل توسط پوست moringa به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت نیکل ظرفیت جذب زیاد می‌شود (۳۵). در مطالعه Zafar و همکاران بر میزان حذف نیکل توسط سبوس برنج اصلاح شده با اسید و باز به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت نیکل از ۲۵ تا ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، درصد حذف بیشتر اما از ۱۰۰ به بعد درصد حذف کاهش می‌یابد (۳۶ و ۳۷). بررسی اثر مقدار جاذب بر فرآیند جذب نشان داد که با افزایش مقدار جاذب درصد حذف نیز زیاد می‌شود زیرا تعداد سایت‌های فعال جاذب بر جاذب که می‌تواند در اختیار نیکل قرار گیرد، افزایش می‌یابد اما مقدار نیکل جذب شده در واحد جرم جاذب (بر حسب میلی‌گرم در گرم) کاهش می‌یابد. این روند کاهشی به خاطر تعداد زیاد سایت‌های غیراَشباع جذب است. به راستی با افزایش مقدار جاذب تعداد زیادی از سایت‌های جذبی که می‌تواند در عمل جذب شرکت کنند به دلیل محدود بودن تعداد یون‌های نیکل به صورت آزاد باقی خواهد ماند (۳۸). در مطالعه Asheh و همکاران بروی حذف نیکل از گیاه کلزا با افزایش غلظت جاذب درصد حذف بیشتر اما ظرفیت جذب (q_m) کم می‌شد که با یافته‌های مطالعه حاضر تطابق دارد (۳۹). ایزوترم جذب یکی از عوامل مهم در طراحی سیستم‌های

منابع

1. Sangi MR, Shahmoradi A, Zolgharnein J, Azimi GH, Ghorbandoost M. Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using *Ulmus carpinifolia* and *Fraxinus excelsior* tree leaves. *Journal of hazardous materials*. 2008;155(3):513-22.
2. Fu F, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management* 2011;92(3):407-18.
3. Hasar H. Adsorption of nickel (II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from almond

- husk. *Journal of Hazardous Materials* 2003;97(1):49-57.
4. Malkoc E, Nuhoglu Y. Investigations of nickel (II) removal from aqueous solutions using tea factory waste. *Journal of Hazardous Materials* 2005;127(1):120-8.
5. Hashim N. Removal of nickel from aqueous solution by using dried water hyacinth (*eichhornia crassipes*). Thesis for degree of Bachelor of Chemical Engineering Faculty of Chemical Engineering and Natural Resources University Malaysia Pahang. 2008.
6. Mukherjee AB. Nickel: a review of occurrence, uses, emissions, and concentration in the environment in Finland. *Environ Rev* 1998;6(1):1-15.
7. Cempel M, Nikel G. Nickel: A Review of Its Sources and Environmental Toxicology. *Polish J of Environ Stud* 2006;15(3):375-82.
8. Ahluwalia SS, Goyal D. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology* 2007;98(12):2243-57.
9. Mishra PC, Patel RK. Removal of lead and zinc ions from water by low cost adsorbents. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 168(1):319-25.
10. Demirbas A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *Journal of hazardous materials*. 2008;157(2):220-9.
11. Rao M, Reddy D, Venkateswarlu P, Seshaiiah K. Removal of mercury from aqueous solutions using activated carbon prepared from agricultural by-product/waste. *Journal of Environmental Management* 2009;90(1):634-43.
12. Johnson TA, Jain N, Joshi HC, Prasad S. Agricultural and agro-processing wastes as low cost adsorbents for metal removal from wastewater: a review. *J Sci Ind Res* 2008;67:647-58.
13. Bulut Y, Baysal Z. Removal of Pb (II) from wastewater using wheat bran. *Journal of Environmental Management* 2006;78(2):107-13.
14. Bulut Y, Tez Z. Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption. *Journal of Environmental Sciences* 2007;19(2):160-6.
15. Khan N, Ibrahim S, Subramaniam P. Elimination of heavy metals from wastewater using agricultural wastes as adsorbents. *Malaysian Journal of Science* 2004;23(1):43-51.
16. Binod P, Sindhu R, Singhania RR, Vikram S, Devi L, Nagalakshmi S, et al. Bioethanol production from rice straw: an overview. *Bioresource technology* 2010;101(13):4767-74.
17. Farooq U, Kozinski JA, Khan MA, Athar M. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents-A review of the recent literature. *Bioresource Technology* 2010;101(14):5043-53.
18. Zhu B, Fan T, Zhang D. Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw. *Journal of Hazardous Materials* 2008;153:300-8.
19. Leyva-Ramos R, Bernal-Jacome LA, Acosta-Rodriguez I. Adsorption of cadmium (II) from aqueous solution on natural and oxidized corncob. *Separation and Purification Technology* 2005;45(1):41-9.
20. Ye H, Zhu Q, Du D. Adsorptive removal of Cd (II) from aqueous solution using natural and modified rice husk. *Bioresource Technology* 2010;101(14):5175-9.
21. Gong R, Guan R, Zhao J, Liu X, Ni S. Citric acid functionalizing wheat straw as sorbent for copper removal from aqueous solution. *Journal of Health Science* 2008;54(2):174-8.
22. Hasan SH, Ranjan D, Talat M. Water hyacinth biomath for the biosorption of hexavalent chromium :optimization of process parameters. *Bioresources* 2010;5(2):563-75.
23. Naiya TK, Bhattacharya AK, Mandal S, Das SK. The sorption of lead (II) ions on rice husk ash. *Journal of Hazardous Materials* 2009;163(2):1254-64.
24. Tian Y, Wu M, Lin X, Huang P, Huang Y. Synthesis of magnetic wheat straw for arsenic adsorption. *Journal of Hazardous Materials* 2012;193:10-6.
25. Han R, Zhang L, Song C, Zhang M, Zhu H, LJ. Z. Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode. *Carbohydrate Polymers* 2010;79(4):1140-9.
26. Khan MN, Wahab MF. Characterization of chemically modified corncobs and its application in the removal of metal ions from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 2007;141:237-44.
27. Onwu FK, Ogah SPI. Studies on the effect of pH on the sorption of cadmium (II), nickel (II), lead (II) and chromium (VI) from aqueous solutions by African white star apple (*Chrysophyllum albidum*) shell. *African Journal of Biotechnology* 2010;9(42):7086-93.
28. Farajzadeh MA, Monji AB. Adsorption characteristics of wheat bran towards heavy metal cations. *Separation and Purification Technology* 2004;38(4):197-207.
29. El-Sayed G, Dessouki A, Ibrahim S. Biosorption Of Ni (II) And Cd (II) Ions From Aqueous Solutions Onto Rice Straw. *Journal of Chemical Sciences* 2010;9(1):1-11.
30. Pehlivan E, Altun T, Parlayici S. Modified barley straw as a potential biosorbent for removal of copper ions from aqueous solution. *Food Chemistry* 2012;135:2229-34.
31. Nale BY, Kagbu JA. Kinetic and Equilibrium Studies of the Adsorption of Lead(II) and Nickel(II) ions from aqueous solutions on Activated Carbon Prepared from Maize cob. *Der Chemica Sinica*. 2012;3(2):302-12.
32. Muthusamy P, Murugan S, Smitha M. Removal of Nickel ion from Industrial Waste Water using Maize Cob. *Biological Sciences* 2012;1(2):7-11.
33. Mousavi HZ, Seyedi SR,. Nettle ash as a low cost adsorbent for the removal of nickel and cadmium from wastewater. *J Environ Sci Tech* 2011;8(1):195-202.
34. Khalid HN, Mukhtar-ul-Hassan, Jamil N, Ahmad D, Fatima HB, Khatoon S. Biosorption of aqueous lead (ii) on rice straws (*oryza sativa*) by flash column process. *Journal of Scientific Research* 2010;4(1):1-8.
35. Reddy D, Ramana DKV, Seshaiiah K, Reddy AVR. Biosorption of Ni (II) from aqueous phase by Moringa

oleifera bark, a low cost biosorbent. Desalination 2011; 268(1):150-7.

36. Zafar MN, Nadeem R, Hanif MA. Biosorption of nickel from protonated rice bran. Journal of Hazardous Materials 2007; 143(1):478-85.

37. Zafar MN, Abbas I, Nadeem R, Sheikh MA, Ghauri MA. Removal of nickel onto alkali treated rice bran. Water, Air, & Soil Pollution 2009;197(1):361-70.

38. Subbaiah MV, Vijaya Y, Kumar NS, Reddy AS, Krishnaiah A. Biosorption of nickel from aqueous

solutions by Acacia leucocephala bark: Kinetics and equilibrium studies. Colloids and surfaces B, Biointerfaces 2009;74(1):260.

39. Al-Asheh S, Duvnjak Z. Sorption of heavy metals by canola meal. Water, Air, & Soil Pollution 1999;114(3):251-76.

40. Feng N GX, Liang S, Zhu Y, Liu J. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. Journal of Hazardous Materials 2011;185(1):49-54.

Comparison of Ni(II) Removal from Aqueous Solutions by Natural and Citric Acid Modified Rice Straw

Dianati tilaki R (PhD)¹ - Yousefi Z (PhD)¹ - Yazdani cherati J (PhD)² - *Ghasemi SM (MSc)¹

*Corresponding Address: Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Mazandaran Univesity of Medical Sciences, Sari, Iran

Email: ghasemimehdi61@gmail.com

Received: 25/Jun/2014 Revised: 03/May/2015 Accepted: 30/May/2015

Abstract

Introduction: Contamination of water by toxic heavy metals through the discharge of industrial wastewater is a worldwide environmental problem. Up to now various methods of removing of heavy metals from aqueous solutions have been considered, including use of agricultural wastes as a low cost adsorbent.

Objective: The purpose of this study was to compare nickel removal from aqueous solutions by natural rice straw and modified with citric acid.

Materials and Methods: This study was non-continuous experiment carried out under laboratory conditions by changing effective factors such as pH(2 to 7), contact time(5 to 180 minutes), nickel concentration(1 to 80 ppm) and natural and modified rice straw dosage(0.9 to 5 g/l). The concentration of nickel was measured by atomic adsorbion in accordance with standard method. Data was analyzed using ANOVA test.

Results: Optimum pH and equilibrium time by the two adsorbents were 5 and 90 minute, respectively. The efficiency of adsorbion rate increased with increase of the initial concentration of nickel and the increase of adsorbent dose. Efficiency of natural and modified rice straw in the optimum state was 55% and 80% respectively. The kinetic and isotherm was pseudo second order and Langmuir, respectively.

Conclusion: According to the results, rice straw appears to be suitable, low cost and efficient adsorbent for removing ni(II) from aqueous solutions.

Conflict of interest: non declared

Key words: Rice straw\ Nickel\ Adsorption\ Isoterm\ Kinetic

Journal of Guilan University of Medical Sciences, No: 96, Pages: 1-12

Please cite this article as: Dianati tilaki R, Yousefi Z, Yazdani cherati J, Ghasemi SM. Comparison of Ni(II) Removal from Aqueous Solutions by Natural and Citric Acid Modified Rice Straw. J of Guilan Univ of Med Sci 2015; 24(96):1-12. [Text in Persian]

1. Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Mazandaran Univesity of Medical Sciences, Sari, Iran

2. Department of Biostatistics, School of Health, Mazandaran Univesity of Medical Sciences, Sari, Iran