

حذف موثر کادمیوم از محیط‌های آبی با کامپوزیتی از خاکستر سبک زغال‌سنگ و زیست‌سطح‌ساز رامنولپیدی

مهلا پوربهاءالدینی زرندی^۱، حمید خوشدست^{۲*}، اسماعیل دره‌زرشکی^۳، وحیده شجاعی^۲

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد فرآوری مواد معدنی، بخش مهندسی معدن، مجتمع آموزش عالی زرنند، زرنند

۲- استادیار، بخش مهندسی معدن، مجتمع آموزش عالی زرنند، زرنند

۳- استادیار، آزمایشگاه تحقیقات و علوم کاربردی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان

(دریافت ۱۳۹۸/۰۵/۲۶، پذیرش ۱۳۹۸/۱۲/۰۴)

چکیده

در این پژوهش امکان حذف کادمیوم از محیط‌های آب با استفاده از یک زیست‌کامپوزیت جدید که بر پایه خاکستر سبک زغال‌سنگ و بیوسورفکتانت رامنولپیدی تولید شده، مورد بررسی قرار گرفته است. شرایط عملیاتی فرایند جذب، با در نظر گرفتن pH محلول و نسبت جذب به فلز به‌عنوان معیارهای عملیاتی و تأثیر آنها بر کارایی حذف کادمیوم به‌عنوان پاسخ فرایند، در قالب یک طرح آزمایشی مرکب مرکزی بررسی و بهینه شد. نتایج نشان داد که هر دو معیار به‌طور مستقیم بر کارایی حذف، اثر مثبت دارند. بر اساس نتایج بهینه‌سازی، در مقدار pH برابر ۱۰ و نسبت جذب به فلز ۴۰، بیش از ۹۹ درصد فلز از محلول حذف شد. مطالعه پیشرفت فرایند نسبت به زمان، نشان داد که جذب از سینتیک مرتبه اول با نرخ ۵۴۸/۵۷ بر دقیقه پیروی می‌کند. مقایسه مدل‌های مختلف هم‌دمای جذب نیز نشان داد که این فرایند به دلیل تطابق با معادله لانگمویر، از جذبی تک‌لایه با توزیع یکنواخت انرژی جذب بر سطح جذب پیروی می‌کند. در این شرایط، بیشینه جذب برابر ۶۷/۱۱ میلی‌گرم فلز به ازای هر گرم زیست‌کامپوزیت حاصل شد. نتایج مطالعات گزینش‌پذیری نیز نشان‌دهنده قدرت جذب بسیار بالای جذب بود و ضرایب گزینش‌پذیری برای فلزات کادمیوم، مس، سرب و روی تقریباً یکسان با یکدیگر و برابر واحد به‌دست آمد. این نتایج نشان داد که کامپوزیت‌های پایه خاکستر سبک و بیوسورفکتانت‌ها را می‌توان به‌عنوان منبعی امیدبخش برای اهداف پالایش زیست‌محیطی مورد استفاده قرار داد.

کلمات کلیدی

خاکستر سبک، بیوسورفکتانت رامنولپیدی، جذب سطحی، فلزات سنگین، پساب.

۱- مقدمه

خاکستر سبک، خواص جذبی این جاذب را بهبود بخشند. بررسی منابع منتشر شده نشان می‌دهد که هدف بیشتر کامپوزیت‌های تولیدشده در حقیقت نشان‌دن ذراتی از ترکیبات فلزی مختلف به شکل نانوذرات بر سطح ذرات خاکستر سبک است. از جمله این کامپوزیت‌ها می‌توان به خاکستر سبک ترکیب‌شده با نانوذرات TiO_2 [۱۵-۱۳]، $\text{Ag-Fe}_2\text{O}_3$ [۱۶]، Fe_3O_4 [۱۷] و ZnO [۱۸] اشاره کرد.

اگرچه این کامپوزیت‌ها ظرفیت جذب را افزایش داده‌اند (تا حدود ۱۱۹ گرم/میلی‌گرم) اما فرایند پیچیده سنتز این کامپوزیت‌ها و مهم‌تر از آن، گران‌شدن محصول نهایی، تلاش برای تولید آنها را با چالش روبرو ساخته است.

یکی از رویکردهای قابل توجه در تولید کامپوزیت‌ها، اصلاح خاکستر سبک با پلیمرهای غیرآلی است. مطالعات نشان می‌دهد استفاده از این کامپوزیت‌ها می‌تواند ظرفیت جذب را تا بیش از ۱۱۰ گرم/میلی‌گرم افزایش دهد [۲۱-۱۹]. ولی ناسازگاری چنین پلیمرهایی در طبیعت و آثار زیست‌محیطی آنها، موضوعی است که نیازمند تامل بیشتری است. تلاش‌های سال‌های اخیر در ارایه جایگزین‌های مناسب برای پلیمرهای غیرآلی و سازگار با محیط زیست، منتج به توسعه دانش و فناوری تولید بیوسورفکتانت‌های پلیمری که از انواع میکروارگانیزم‌ها قابل استحصال هستند، شده است. این محصولات زیستی از مزایای متعددی هم‌چون تنوع ساختاری، پایداری در دامنه وسیعی از دما و pH و تجزیه‌پذیری طبیعی برخوردارند و در نتیجه، دوستدار محیط زیست و فاقد اثرات نامطلوبی هستند که از نمونه‌های شیمیایی آنها انتظار می‌رود. به همین دلیل در این پژوهش، امکان تولید زیست‌کامپوزیت‌هایی بر پایه خاکستر سبک و بیوسورفکتانت رامنولپیدی برای حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی، مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین با بررسی و مشخصه‌یابی محصول، ویژگی‌های فرایند جذب شامل سینتیک، گزینش‌پذیری و روش‌های درگیر نیز آزمایش شده‌اند.

۲- روش تحقیق

۲-۱- نمونه خاکستر سبک و سایر مواد شیمیایی

نمونه خاکستر سبک مورد استفاده در این پژوهش، با چند مرحله نمونه‌برداری از نوار نقاله انتقال بار برگشتی (خاکستر سوخت) کوره‌های خشک‌کن کارخانه زغال‌شویی زرن در کرمان تهیه شد. برای تهیه نمونه معرف، نمونه‌های مختلف، مخلوط شدند تا یک کیلوگرم نمونه تجمعی به‌دست‌آید.

خاکستر سبک حاصل از سوخت زغال‌سنگ در مصارف مختلف، مانند سوخت کوره‌های خشک‌کن و نیروگاه‌ها، همواره به‌عنوان منبعی ثانویه برای مصارف زیست‌محیطی و عمدتاً به صورت جذبی ارزان قیمت در تصفیه آب، مورد توجه پژوهشگران و صنعتگران است. اگرچه بهره‌برداری از این منبع فراوان و ارزان همواره با دو چالش اساسی روبرو بوده است؛ نخست خواص متغیر آن شامل ریخت‌شناسی، سطح مخصوص، تخلخل و ترکیب شیمیایی است که متناسب با ذخیره‌تأمین‌کننده زغال‌سنگ، تغییر می‌کند و در نتیجه، تولید صنعتی ماده جاذب با کیفیت یکنواخت را دشوار می‌کند. دیگر آن‌که، ظرفیت جذب این جاذب، کم است که البته، به دلیل قیمت پایین آن، معمولاً با افزایش مقدار جاذب مصرفی، جبران می‌شود؛ اما از آنجا که تجاری‌سازی تولید جاذب‌های صنعتی از خاکستر سبک در حال رشد است، افزایش قیمت جاذب‌های تولیدی نیز دور از انتظار نخواهد بود. به همین دلیل مطالعات پیرامون بهبود ویژگی‌های جذبی این مواد، هم‌چنان مورد توجه پژوهشگران است [۳-۱].

تاکنون روش‌های متعددی به‌منظور اصلاح خواص جذبی انواع خاکستر سبک، مورد استفاده قرار گرفته‌است. یکی از روش‌های متداول، پالایش هیدروترمالی ذرات خاکستر سبک برای افزایش تعداد عامل‌های قطبی در سطح ذرات خاکستر است. این فرایند سبب تشکیل ترکیبات جدیدی در سطح می‌شود که اغلب از نوع زئولیتی هستند و سبب جذب آلاینده‌ها با مکانیزم‌های مختلف می‌شوند [۴]. برای پالایش هیدروترمالی خاکستر سبک، از اصلاح‌کننده‌های متعددی مانند اسید نیتریک [۵، ۶]، مواد سیلیکاته [۷]، آمین‌ها [۸]، چیتوسان [۹] و آهک [۱۰] استفاده می‌شود. فعال‌سازی مکانیکی نیز از جمله روش‌هایی است که به‌صورت محدود، مورد بررسی قرار گرفته است [۱۱]. برخی محققان هم سعی کردند تا عامل‌های غیرفعال سطحی را با استفاده از امواج میکروویو فعال کنند [۱۲]. اگرچه این روش‌ها، قدرت جذب خاکستر سبک را بهبود بخشیده، اما راندمان جذب، همواره پایین‌تر از ۷۵ درصد و ظرفیت جذب نیز پایین و کمتر از ۳۳ میلی‌گرم به‌ازای هر گرم از جاذب بوده است. در سال‌های اخیر، تولید جاذب‌های مرکب یا در اصطلاح، کامپوزیت‌ها، به دلیل قابلیت مطلوب در کنترل خواص فیزیکی و شیمیایی جاذب، بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته است و در همین راستا، آنها کوشیده‌اند تا با تولید کامپوزیت‌هایی بر پایه

رامنولپیدی، ابتدا ۵۰ گرم نمونه با آب دی‌یونیزه شسته و در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد در آون، خشک و سپس به ۲۰۰ میلی‌لیتر محلول ۲۰۰ پی‌پی‌ام رامنولپید اضافه شد. جهت اطمینان از حداکثر جذب (جذب تعادلی)، مخلوط به مدت یک شبانه‌روز (۲۴ ساعت) در دستگاه هم‌زن با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه رها شد. شدت دور هم‌زن به گونه‌ای تنظیم شد تا خاکستر سبک کامل در محلول، پراکنده و از تجمع آن در گوشه‌ای از ظرف جلوگیری شود. در انتها، محلول با استفاده از کاغذ صافی تصفیه، در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک و برای استفاده در آزمایش‌های جذب، در محلی خشک و خنک نگهداری شد.

۲-۵- مشخصه‌یابی نمونه فعال شده

به منظور بررسی برهم‌کنش بیوسورفکتانت و ذرات، سطح نمونه خاکستر سبک، قبل و بعد از اصلاح با استفاده از روش طیف‌سنجی تبدیل فوری مادون قرمز (FT-IR, Bruker tensor 27 spectrometer) بررسی شد. هم‌چنین، نقطه بار صفر نمونه، قبل و بعد از فعال‌سازی با استفاده از روش تغییر pH اندازه‌گیری شد [۲۵-۲۳]. در این روش شش محلول با مقادیر pH از ۲ تا ۱۲ با استفاده از هیدروکسید سدیم و اسید کلیدریک تهیه شد. برای تهیه هر محلول، ابتدا ۵۰ میلی‌لیتر محلول نیترات سدیم ۰/۰۱ مول در داخل یک بشر با گنجایش ۱۰۰ میلی‌لیتر ریخته و پس از تنظیم pH، ۰/۱۲۵ گرم از خاکستر سبک به آن اضافه و برای مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق رها شد. سپس، pH محلول اندازه‌گیری و برای تعیین نقطه بار صفر، نمودار اختلاف pH رسم شد. برای تعیین نقطه بار صفر خاکستر سبک فعال‌شده نیز از روشی یکسان استفاده شد. هر اندازه‌گیری، سه مرتبه تکرار و مقدار متوسط به عنوان عدد نهایی برای رسم نمودار مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۶- آزمایش‌های جذب

برای ارزیابی ظرفیت جذب خاکستر سبک فعال‌شده، تاثیر دو معیار اساسی شامل pH محلول و نسبت وزنی جاذب به فلز (F/M ratio)، بر راندمان حذف فلز کادمیوم (R_{Cd}) از محیط‌های آبی بررسی شد. تاثیر این عوامل بر پاسخ فرایند در قالب یک طرح آزمایشی پاسخ سطح از نوع مرکب مرکزی (CCD) با دو مرتبه تکرار، مورد ارزیابی قرار گرفت. در

سپس، این نمونه با روش تقسیم نمونه با استفاده از تقسیم‌کن آزمایشگاهی، تقسیم و ۱۰۰ گرم نمونه معرف تهیه شد. سایر مواد شیمیایی مورد استفاده شامل نمک‌های مورد نیاز جهت تهیه محیط کشت باکتری و نمک‌های مورد استفاده در آزمایش‌های جذب (نیترات‌های کادمیوم، روی، مس و سرب) با خلوص آزمایشگاهی از شرکت Merck آلمان تهیه شدند.

۲-۲- تولید بیوسورفکتانت

به منظور تولید بیوسورفکتانت رامنولپیدی، ابتدا سویه خالص *Pseudomonas aeruginosa* MA01 از مرکز تحقیقات مهندسی ژنتیک و زیست‌فناوری (کرج) تهیه شد. برای کشت باکتری، محیط کشتی اصلاح‌شده حاوی ۲۰ گرم پپتون^۱، ۱۰ میلی‌لیتر گلیسرول^۲، ۱/۴ گرم کلرید منیزیم^۳، ۱۰ گرم سولفات پتاسیم^۴، ۲۰ گرم آگار^۵، ۰/۷ گرم فسفات پتاسیم^۶، ۰/۹ گرم فسفات سدیم^۷، ۲ گرم نیترات سدیم^۸، ۰/۴ گرم سولفات منیزیم دو آب^۹، ۰/۱ گرم کلرید کلسیم دو آب^{۱۰} در یک لیتر آب تهیه و پس از اضافه کردن سویه، به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد در انکوباتور قرار داده شد. جهت استحصال بیوسورفکتانت، پس از حذف توده میکروبی با استفاده از سانتریفیوژ، pH محلول باقیمانده توسط اسید کلریدریک به ۲ کاهش داده شد و محلول برای ۲۴ ساعت در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد رها شد تا بیوسورفکتانت رسوب کند. محصول پس از جداسدن از محلول با استفاده از صافی کاغذی، در استون حل و فیلتر شد. در پایان، با تبخیر استون توسط دستگاه روتاری، بیوسورفکتانت خالص، جدا و برای مطالعات مورد استفاده قرار گرفت [۲۲].

۲-۳- مشخصه‌یابی خاکستر سبک

برای بررسی خواص فیزیکی، شیمیایی و مورفولوژی خاکستر سبک مورد استفاده، نمونه‌های معرفی تهیه و با روش‌های آنالیز طیف‌نگاری فلوریورسانس اشعه ایکس^{۱۱}، پراش اشعه ایکس^{۱۲} و میکروسکوپ الکترونی روبشی^{۱۳} به همراه آنالیز کمی نقطه‌ای XDE مورد بررسی قرار گرفتند. توزیع دانه‌بندی و سطح مخصوص نمونه نیز با استفاده از آنالیز دانه‌بندی لیزری^{۱۴} اندازه‌گیری شد.

۲-۴- فعال‌سازی خاکستر سبک

برای فعال‌سازی خاکستر سبک با استفاده از بیوسورفکتانت

آزمایشی نهایی به همراه نتایج حاصل از انجام هر آزمایش در جدول ۲ نشان داده شده است.

جدول ۲: طرح آزمایشی مرکب مرکزی به همراه نتایج حاصل از هر آزمایش جذب

شماره آزمایش	پارامترهای عملیاتی		پاسخ فرایند
	A: pH	B: F/M ratio	
۱	۱۰	۲۰۰	۹۸,۴۶
۲	۴	۴۰	۱۹,۰۳
۳	۷	۱۲۰	۴۷,۸
۴	۴	۴۰	۱۷,۵۹
۵	۷	۲۳۳,۱۴	۷۵,۷۷
۶	۱۱,۲۴	۱۲۰	۹۴,۱۳
۷	۲,۷۶	۱۲۰	۱۱,۴۷
۸	۴	۲۰۰	۶۸,۸۳
۹	۷	۱۲۰	۴۹,۰۱
۱۰	۷	۶,۸۶	۴,۶
۱۱	۷	۲۳۳,۱۴	۷۹,۰۶
۱۲	۱۰	۲۰۰	۹۸,۵
۱۳	۷	۱۲۰	۴۹,۱۸
۱۴	۲,۷۶	۱۲۰	۹,۷۳
۱۵	۱۰	۴۰	۹۹,۳۸
۱۶	۷	۶,۸۶	۲,۸۷
۱۷	۱۱,۲۴	۱۲۰	۹۸,۴۳
۱۸	۷	۱۲۰	۵۰,۶۷
۱۹	۷	۱۲۰	۵۲,۸۹
۲۰	۱۰	۴۰	۹۹,۲۸
۲۱	۴	۲۰۰	۶۲,۰۲
۲۲	۷	۱۲۰	۵۶,۴

۲-۷- اندازه‌گیری میزان جذب

مقدار فلز در نمونه‌های محلول تهیه‌شده از آزمایش‌های جذب، با استفاده از روش‌های آنالیز جذب اتمی^{۱۶} اندازه‌گیری و بازیابی فلز (R) نیز با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شد [۲۷]:

$$R, \% = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

که در آن:

C_0 : غلظت فلز در محلول در ابتدای آزمایش (غلظت اولیه)

C_t : غلظت فلز در محلول در زمان t است.

جدول ۱ سطوح تعیین‌شده توسط نرم‌افزار Design Expert نسخه ۷ برای شاخص‌های عملیاتی مذکور آمده است. لازم به ذکر است که طرح‌های مرکب مرکزی، به دلیل در نظر گرفتن نقاطی فراتر از محدوده سطوح اصلی معیارها، اطلاعات بسیار مفیدی در خصوص رفتار خطی یا غیرخطی و همچنین تاثیرات متقابل آنها ارائه می‌دهند. هم‌چنین، این طرح‌ها به‌عنوان ابزار قابل اعتمادی در بهینه‌سازی فرایند و تخمین سطوح بهینه شاخص‌های عملیاتی شناخته شده‌اند [۲۶].

جدول ۱: سطوح معیارهای مورد بررسی در آزمایش‌ها

پارامتر	سطح برون‌یابی پایین	سطح پایین	سطح میانی	سطح بالا	سطح برون‌یابی
A: pH	۲,۷۶	۴	۷	۱۰	۱۱,۲۴
B: F/M ratio	۶,۸۶	۴۰	۱۲۰	۲۰۰	۲۳۳,۱۴

برای انجام هر آزمایش، ابتدا ۲۰۰ میلی‌لیتر از محلول اولیه با غلظت ۱۰۰ پی‌پی‌ام کادمیوم و نسبت مناسب از جاذب فعال‌شده در دمای اتاق (سانتی‌گراد 26 ± 1) تهیه شد. سپس pH محلول با استفاده از اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم، تنظیم و برای مدت ۲ روی هم‌زن مغناطیسی با سرعت ۱۵۰ دوربردقیقه، به هم زده شد. محلول نهایی با استفاده از کاغذ صافی تصفیه و برای تعیین مقدار فلز محتوی، آنالیز شد. پس از انجام همه آزمایش‌های لازم، طرح آزمایشی با استفاده از روش آنالیز واریانس^{۱۵} تحلیل و شرایط بهینه تعیین شد. به‌منظور اعتبارسنجی نتایج بهینه‌سازی، آزمایش پیشنهادی توسط نرم‌افزار، مجدد تکرار شد. سپس، آزمایش سینتیک با تکرار آزمایش در شرایط بهینه و نمونه‌برداری در بازه‌های زمانی مناسب (از ۳۰ ثانیه تا ۱۲۰ دقیقه) صورت گرفت. مدل‌سازی فرایند نیز در شرایط بهینه ولی با تغییر غلظت اولیه کادمیوم در محلول انجام شد. برای این منظور، غلظت‌های ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۲۵، ۱۵۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ پی‌پی‌ام به‌عنوان غلظت‌های معیار در نظر گرفته شدند. مطالعات گزینش‌پذیری نیز در حضور نمک‌های فلزات روی، مس و سرب صورت گرفت. برای نیل به این هدف، در شرایط بهینه، محلول‌هایی حاوی دو فلز با غلظت ۱۰۰ پی‌پی‌ام (در مجموع ۲۰۰ پی‌پی‌ام) تهیه و پس از انجام آزمایش و اندازه‌گیری غلظت هر فلز، نمودارهای گزینش‌پذیری ترسیم و ضرایب مربوطه محاسبه شدند. طرح

۳- ارائه و تحلیل نتایج

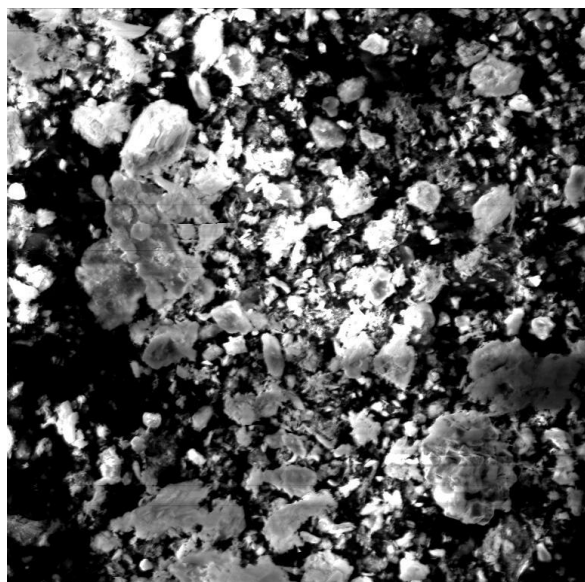
۳-۱- مطالعات مشخصه‌یابی خاکستر سبک

ترکیب شیمیایی خاکستر سبک مورد استفاده در این پژوهش در جدول ۳ نشان داده شده است. چنانچه مشاهده می‌شود، بخش عمده این ماده را اکسیدهای سیلیسیم و آلومینیوم تشکیل داده‌اند. نتایج آنالیز EDX در طول زمان تصویربرداری SEM نیز مؤید نتایج آنالیز XRF است (شکل ۱). نقش این اکسیدها در ساختار کانی‌شناسی نمونه با مراجعه به نتایج آنالیز XRD مشخص می‌شود.

جدول ۳: ترکیب شیمیایی خاکستر سبک مورد استفاده بر اساس

آنالیز XRF

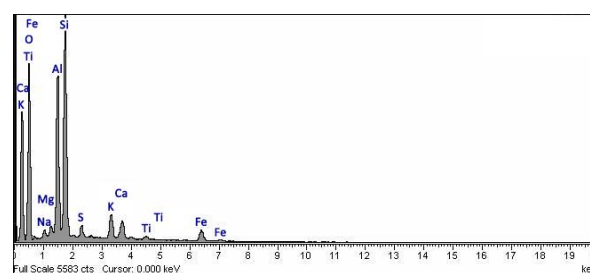
ترکیب	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO
سهم (%)	۵۷٫۶	۲۷٫۹	۱٫۹
ترکیب	P ₂ O ₅	TiO ₂	MgO
سهم (%)	۰٫۸	۰٫۳	۰٫۱
ترکیب	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	SO ₃
سهم (%)	۴٫۸	۳٫۴	۱٫۱
ترکیب	Na ₂ O	Li ₂ O	LOI
سهم (%)	۰٫۱	۰٫۲	۱٫۸



شکل ۲: ریخت‌شناسی ذرات خاکستر سبک مورد بررسی (SEM)

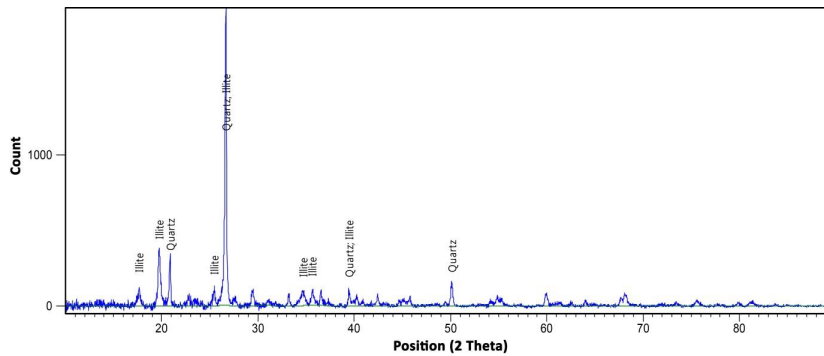
۳-۲- بررسی برهم‌کنش بیوسورفکتانت و خاکستر سبک

به‌منظور بررسی برهم‌کنش بیوسورفکتانت‌های رامنولپیدی با خاکستر سبک و تغییر عوامل سطحی از سطح ذرات نمونه قبل و بعد از فعال‌سازی آنالیز FT-IR گرفته شد. با توجه به نتایج آنالیز در شکل ۵، طیف‌های 2856 cm^{-1} مربوط به گروه C-H، 1453 cm^{-1} مربوط به عامل R-CH، و 1631 cm^{-1} مربوط به پیوند R-CO، نشان‌دهنده حضور بیوسورفکتانت در سطح خاکستر سبک هستند. هم‌چنین، تغییر شدت پیک در طیف حدود 600 cm^{-1} نیز نشان‌دهنده حضور بیوسورفکتانت به‌عنوان یک عامل خارجی در سطحی خاکستر سبک است [۲۸-۳۰]. طیف‌های حدود 3440 cm^{-1} مربوط به گروه‌های هیدروکسیل درون مولکولی، طیف‌های حدود 1040 cm^{-1} مربوط به گروه Si-O و طیف‌های بین محدوده $500-10000\text{ cm}^{-1}$ نیز نشان‌دهنده پیوندهای اکسیدی در سطح خاکستر سبک هستند.

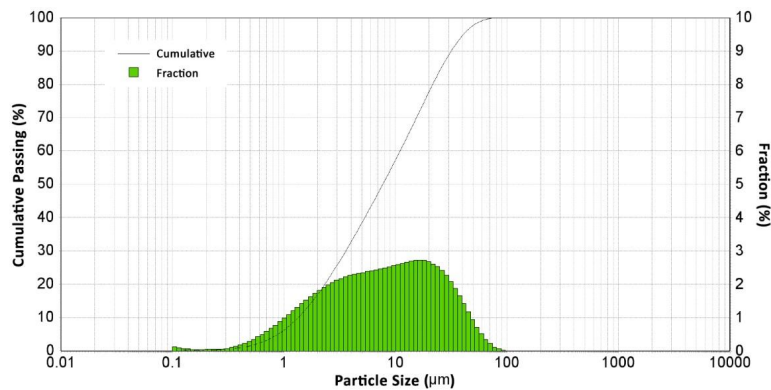


شکل ۱: نتیجه آنالیز EDX از اندازه‌گیری کمی نقطه‌ای طی آنالیز SEM

با توجه به شکل ۲، کانی‌های غالب تشکیل‌دهنده خاکستر سبک، کوارتز و اپلیت^{۱۷} هستند. مورفولوژی ذرات خاکستر سبک در شکل ۳، نشان می‌دهد نمونه، متشکل از ذراتی نامنظم با سطوح ناصاف است. این نامنظمی سطح، ویژگی مطلوبی برای افزایش سطح برهم‌کنش با مولکول‌های بیوسورفکتانت و در نتیجه، افزایش نقاط فعال برای جذب فلزات خواهد بود. سطح مخصوص نمونه با استفاده از آنالیز

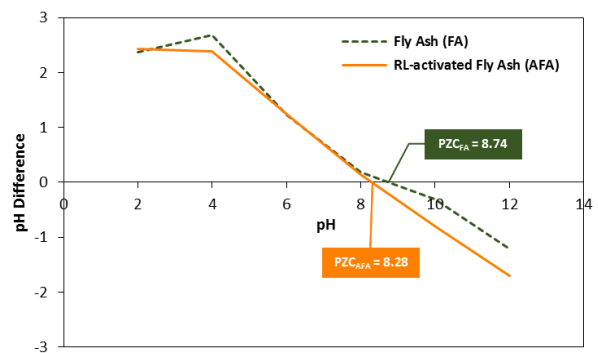


شکل ۳: نتایج کانی‌شناسی نمونه خاکستر سبک بر اساس آنالیز XRD



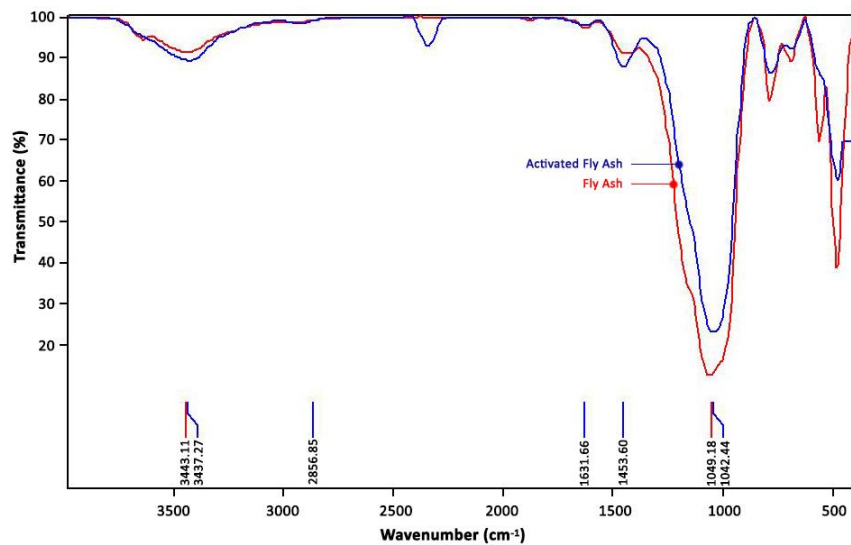
شکل ۴: توزیع دانه‌بندی نمونه خاکستر سبک اندازه‌گیری شده توسط آنالیز لیزری (LSA)

است [۳۱]. نقطه بار صفر خاکستر سبک، قبل و بعد از فعال‌سازی در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نقطه بار صفر خاکستر سبک در pH برابر ۸٫۷۴ محقق می‌شود. با فعال‌سازی نمونه توسط بیوسورفکتانت، این مقدار حدود ۰٫۵ واحد کاهش می‌یابد و سطح، اندکی به سمت ماهیت اسیدی میل می‌کند. ساختار مولکول‌های بیوسورفکتانت‌های رامنولیپیدی در شکل ۷ نشان داده شده است. این بیوسورفکتانت‌ها حاوی مقادیر نسبتاً مساوی از دو ساختار مونو و دی‌رامنولیپید هستند که به ترتیب شامل یک و دو ساختار قندی رامنوز هستند. این مولکول‌ها از تعداد زیادی عامل اکسیدی تشکیل شده‌اند که در محیط آبی، ماهیتی اسیدی ضعیفی را سبب می‌شوند [۳۲]. از این‌رو، پس از جذب بر سطح ذرات خاکستر سبک، عوامل کربوکسیلی فعالیت سطح را تا حدودی به سمت محیط اسیدی متمایل می‌کنند. با توجه به شکل، این کاهش نقطه بار صفر، ویژگی آنیونی سطح را افزایش داده است و انتظار می‌رود که قدرت خاکستر سبک را برای تبادل کاتیونی و جذب آنیونی نیز افزایش یابد.



شکل ۵: تأثیر فعال‌سازی بر تغییر نقطه بار صفر نمونه خاکستر سبک مورد بررسی

یکی از ویژگی‌های مهم هر جاذب، شرایط بار سطحی ذرات آن در شرایط متفاوت شیمی محیط است. معیار ارزیابی بار سطحی ذرات، نقطه بار صفر است؛ یعنی مقداری از pH که در آن اندازه بار سطحی ذرات برابر صفر است. در مقادیر pH کمتر از نقطه بار صفر، بار سطحی ذرات، مثبت و در مقادیر بیشتر pH، بار سطحی، منفی



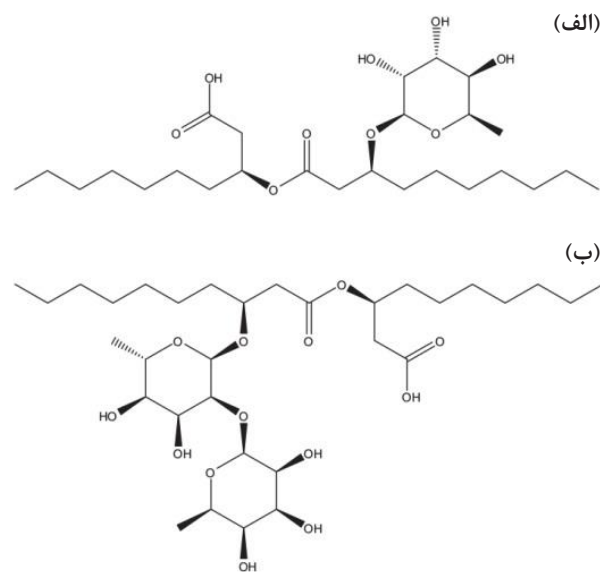
شکل ۶: بررسی عوامل سطحی خاکستر سبک قبل و بعد از فعال‌سازی توسط آنالیز FT-IR

نرم‌افزار DX7 به صورت رابطه ۲ است:

$$R_{Cd}, \% = 72.5 - 32.51 \times \text{pH} - 0.31 \times \text{F/M Ratio} + 0.23 \times \text{pH} \times \text{F/M Ratio} + 3.41 \times \text{pH}^2 - 0.02 \times \text{pH}^2 \times \text{F/M Ratio} \quad (2)$$

معنادار بودن مدل و تاثیر سایر معیارها با استفاده از آنالیز واریانس و در سطح اعتماد ۹۵ درصد بررسی و نتایج در جدول ۴ ارائه شده است. چنانچه مشاهده می‌شود، مدل پیشنهادی توسط نرم‌افزار، به دلیل مقدار F -test برابر ۲۹,۸۷ با فاکتور احتمال کمتر از ۰,۰۵ (یعنی p -value $< 0,0001$) معنادار است. همچنین، با توجه به جدول، هم تاثیرات اصلی هر دو عامل مورد بررسی و هم، اثر متقابل آنها بسیار بارز و معنادار است. نمودار احتمال نرمال شکل ۸ نشان می‌دهد داده‌ها با دقت مطلوبی از توزیع نرمال پیروی می‌کنند و موید استقلال مقادیر باقیمانده از یکدیگر و صحت نتایج آنالیز واریانس هستند. به علاوه، نزدیکی مقادیر ضریب همبستگی مدل ($R^2 = 0,9087$) با ضریب همبستگی معین ($\text{Adj } R^2 = 0,8783$) نشان‌دهنده معنادار بودن مدل است. مقدار دقت مدل نیز که نشان‌دهنده نسبت اثر مدل بر خطای آن است، برابر ۱۶,۰۲ به دست آمد و چون مقدار آن بیشتر از ۴ است، بیانگر دقت کافی مدل برای بهینه‌سازی فرایند است [۳۴].

در شکل ۹، تاثیر pH محلول بر راندمان حذف کادمیوم نشان داده شده است. چنانچه مشاهده می‌شود، مقدار حذف



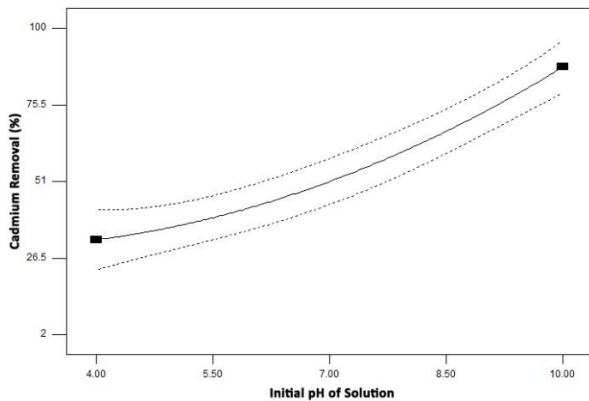
شکل ۷: ساختار مولکولی بیوسورفکتانت‌های رامنولیپیدی: (الف) مونورامنولیپید و (ب) دی‌رامنولیپید [۳۳]

۳-۳- تحلیل آزمایش‌های جذب

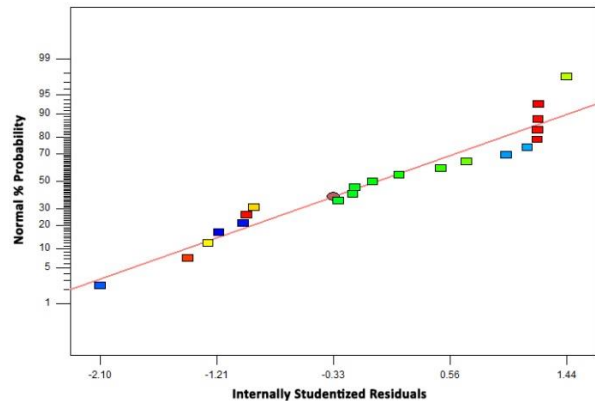
نرم‌افزار برای تحلیل طرح‌های مرکب مرکزی، یک مدل غیرخطی درجه ۲ بر داده‌های آزمایشی برازش و سپس با استفاده از آن، تاثیرات اصلی و متقابل معیارها بر پاسخ فرایند یعنی راندمان حذف کادمیوم و همچنین، بهینه‌سازی فرایند و پیش‌بینی شرایط بهینه دستیابی به پاسخ فرایندی مطلوب را تحلیل و ارائه کرد. معادله ارائه شده برای حذف کادمیوم توسط

جدول ۴: نتایج آنالیز واریانس داده‌ها (خروجی نرم افزار DX7)

Source	Sum of squares	df	Mean square	F Value	p-value Prob > F	
Model	20050.99	5	4010.2	29.87	< 0.0001	significant
A: pH	10360.12	1	10360.12	77.18	< 0.0001	
B: F/M ratio	5428.74	1	5428.74	40.44	< 0.0001	
AB	1150.32	1	1150.32	8.57	0.0104	
A ²	834.03	1	834.03	6.21	0.0249	
A ² B	839.09	1	839.09	6.25	0.0245	
Residual	2013.55	15	134.24			
Lack of Fit	1922.81	3	640.94	84.76	< 0.0001	
Pure Error	90.74	12	7.56			
Cor Total	22064.54	20				



شکل ۹: تأثیر pH محلول بر راندمان حذف کادمیوم توسط خاکستر سبک فعال شده



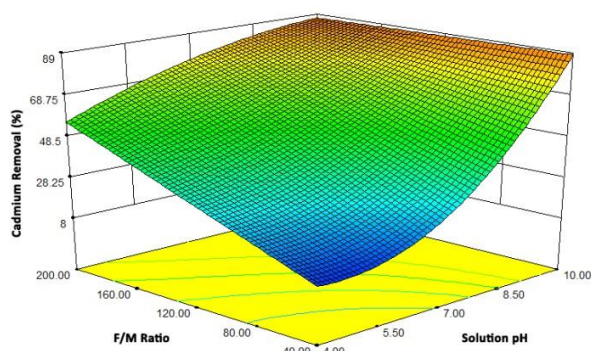
شکل ۸: نمودار نرمال بودن مدل توسعه یافته برای پیش بینی بازیابی کادمیوم

شکل ۱۰ حاکی از آن است که هیدروکسید کادمیوم به تدریج از pH خنثی شروع به ترسیب می‌کند.

با توجه به شکل ۱۱ که تأثیر نسبت وزنی جاذب به فلز بر راندمان حذف کادمیوم را نشان می‌دهد، با افزایش مقدار جاذب، مقدار حذف کادمیوم نیز افزایش می‌یابد. نکته قابل توجه در این نمودار، روند افزایش خطی راندمان حذف است که نشان‌دهنده ظرفیت بالای جذب خاکستر سبک فعال شده است.

نتایج آنالیز واریانس در جدول ۴ نشان می‌دهد معیارهای عملیاتی مورد مطالعه، تأثیر متقابل قابل توجهی نیز بر یکدیگر و راندمان حذف دارند (یعنی $p\text{-value} < 0.0001$). یکی از نمودارهای کاربردی در تحلیل تأثیر متقابل شاخص بر پاسخ فرایند، نمودارهای پاسخ سه بعدی است؛ در این نمودارها، پاسخ فرایند نسبت به دو معیار با تأثیر متقابل برهم رسم و

کادمیوم با افزایش pH افزایش می‌یابد. مطالعات مشخص کرد مولکول‌های رامنولیبیدی با کاهش pH به سمت شرایط اسیدی، به شکل مولکول‌های کربوکسیلات، شروع به رسوب می‌کنند و در مقادیر pH کمتر از ۳، به طور کامل ته‌نشین می‌شوند [۳۶، ۳۵]. بنابراین، از برهم‌کنش کاتیون‌های کادمیوم با مولکول‌های رامنولیبید کاسته می‌شود. فعالیت رامنولیبیدها با افزایش به سمت محیط قلیایی افزایش یافته و تعداد عوامل کربوکسیلی آنیونی بیشتری در مولکول‌های بیوسورفکتانت فعال می‌شود. افزایش بار منفی خاکستر سبک در حضور بیوسورفکتانت (شکل ۶)، مویب این تأثیر مثبت pH بر راندمان حذف است. البته، شاید بتوان یکی دیگر از دلایل افزایش حذف کادمیوم از محلول را به رسوب این کاتیون به صورت هیدروکسید کادمیوم نسبت داد. نمودار پورباکس کادمیوم در



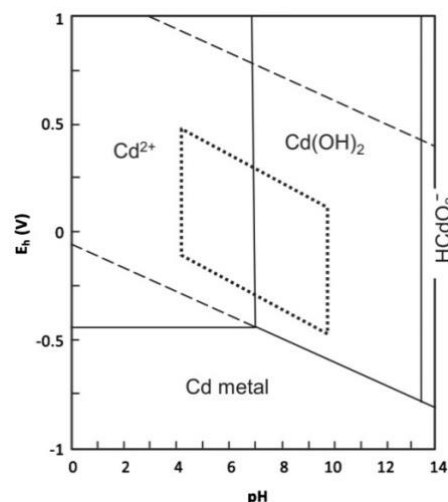
شکل ۱۲: نمودار پاسخ سه بعدی برای نمایش تاثیر متقابل معیارهای عملیاتی بر راندمان حذف کادمیوم

۴-۳- بهینه‌سازی فرایند

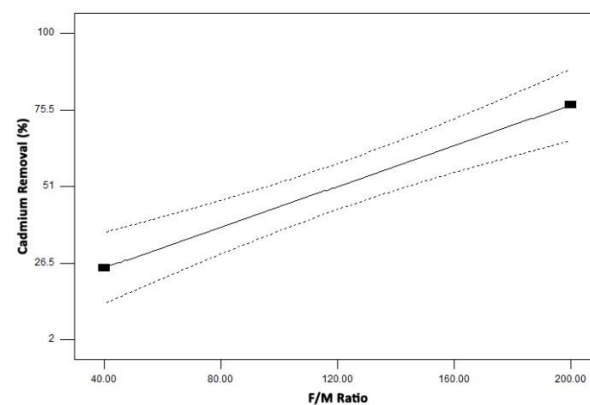
یکی از کاربردهای مدل‌سازی فرایند و توسعه مدل پیش‌بینی شاخص پاسخ، تعیین شرایط بهینه‌ای است که تحت آنها، مطلوب‌ترین پاسخ به دست خواهد آمد؛ اگرچه، دقت این پیش‌بینی مستقیماً به دقت مدل توسعه‌یافته بستگی دارد. نرم‌افزار با استفاده از مدل و یک سری محاسبات عددی، فهرستی از شرایط بهینه و پاسخ‌های پیش‌بینی شده متناظر را ارائه می‌دهد. منحنی پیش‌بینی راندمان حذف کادمیوم در شکل ۱۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، شرایط بهینه پیشنهادی توسط نرم‌افزار، pH برابر ۱۰ و نسبت جذب به فلز ۴۰ است. این شرایط متناظر با سطوح پیش‌بینی شده از نمودار سه‌بعدی تاثیر متقابل این دو معیار نیز می‌باشد. در این شرایط، حداکثر حذف کادمیوم از محلول، ۸۸ درصد تخمین زده شده است. این شرایط متناظر با آزمایش‌های شماره ۱۵ و ۲۰ در طرح آزمایش (جدول ۲) با راندمان حذف به ترتیب ۹۹٫۳۸٪ و ۹۹٫۲۸٪ هستند.

برای اعتبارسنجی این پیش‌بینی، آزمایش در شرایط مذکور، دوبار دیگر تکرار شد و مقادیر ۹۹٫۲٪ و ۹۸٫۸۸٪ به دست آمدند که موید مطلوبیت شرایط پیش‌بینی شده هستند. بنابراین، می‌توان اظهار داشت که با استفاده از خاکستر سبک فعال‌شده توسط بیوسورفکتانت‌های رامنولپیدی، در pH برابر ۱۰ و با نسبت ۴۰ برای جذب و فلز می‌توان بیش از ۹۹ درصد کادمیوم را از محیط آبی حذف کرد. این شرایط به‌عنوان مبنای مطالعات سینتیک، مدل‌سازی جذب و گزینش‌پذیری در نظر گرفته شدند. با هدف ارزیابی دقیق‌تر تاثیر مثبت فعال‌سازی توسط بیوسورفکتانت، آزمایشی تحت شرایط بهینه ولی با خاکستر

سایر معیارها در سطح وسط، ثابت نگاه داشته می‌شوند [۳۸]. در شکل ۱۲، نمودار پاسخ سطح در مقابل تاثیر متقابل pH و F/M Ratio رسم شده است. چنانچه مشاهده می‌شود، اثر متقابل معیارها بر راندمان حذف کادمیوم کاملاً غیرخطی است. همچنین، با توجه به شکل انتظار می‌رود که بیشترین راندمان در pH برابر ۱۰ و کمترین نسبت جذب به فلز یعنی ۴۰ حاصل شود؛ این درحالی‌است که با افزایش مقدار جذب، راندمان به‌صورت خطی افزایش می‌یابد. بنابراین، به‌نظر می‌رسد که pH، نقش به‌سزایی بر فرآیند جذب فلز بر جاذب داشته باشد که این مهم، در بندهای آبی به تفصیل بررسی خواهد شد.



شکل ۱۰: نمودار پورباکس عوامل کادمیوم در مقادیر مختلف pH [۳۷]



شکل ۱۱: تاثیر نسبت وزنی جاذب به فلز در محلول بر راندمان حذف کادمیوم

q_t : مقدار فلز جذب شده در زمان t است (گرم/میلی گرم) که با استفاده از رابطه ۴ به دست می آید:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{W} \quad (4)$$

که در آن:

C_0 : غلظت اولیه فلز (لیتر/میلی گرم)

C_t : غلظت فلز در محلول در زمان t (لیتر/میلی گرم)

W : وزن جاذب (گرم)

V : حجم محلول (لیتر) است.

معادله دوم معادله کلاسیک مرتبه اول و به شکل رابطه ۵

است:

$$R = R_\infty(1 - e^{-k_1 t}) \quad (5)$$

که در آن:

R : میزان حذف در زمان t (درصد)

R_∞ : میزان حذف در زمان تعادل (درصد)

k_1 : ثابت سینتیک مرتبه اول (بر دقیقه) است.

مدل شبه مرتبه دوم نیز یکی از مدل های بسیار متداول

است که براساس معادله ۶ به دست می آید:

$$\frac{1}{q_t} - \frac{1}{q_e} = \frac{1}{k_{p2} q_e^2 t} \quad (6)$$

که k_{p2} ثابت سینتیک شبه مرتبه دو (g/mg.min) است [۳۹]. مدل الویچ نیز یکی از مدل های پر کاربرد و برخلاف مدل های قبل که با جذب فیزیکی سازگار هستند، نشان دهنده برهم کنش شیمیایی بین فلز و جاذب است که با رابطه ۷ محاسبه می شود:

$$q_t = \frac{\ln(1 + \alpha \beta t)}{\beta} \quad (7)$$

که α (mg/g.min) و β (g/mg) شاخص های مدل هستند. مدل نفوذ درون ذره ای که با معادله ۸ بررسی می شود نیز بیان گر چندمرحله ای بودن فرایند جذب فلز از نظر زمان است.

$$q_t = k_{diff} t^{0.5} + C \quad (8)$$

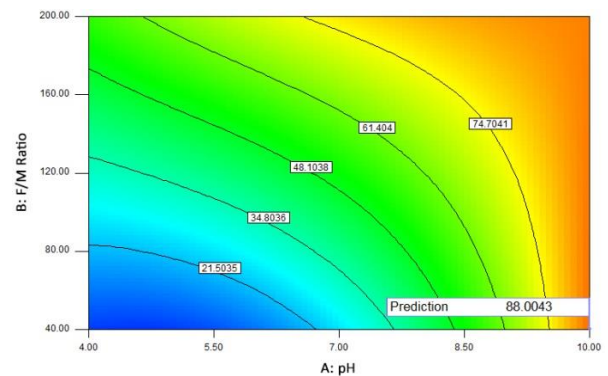
که در آن:

k_{diff} : ثابت سینتیک ($\text{mg/g.min}^{0.5}$)

C : ثابت فرایند (گرم/میلی گرم) است [۴۰].

نتایج برازش داده ها در شکل های ۱۴ و ۱۵ نشان داده

سبک فعال نشده سه مرتبه، تکرار و مقدار حذف متوسطی برابر ۶۳/۳۱٪ به دست آمد. بدیهی است برای دستیابی به راندمان مشابه با نمونه فعال شده یا باید مقدار جاذب را افزایش داد و یا زمان واکنش را طولانی کرد که هر دو به معنای افزایش هزینه فرایند هستند. این نتایج به وضوح نشان می دهد که استفاده از رانولپیدها نقش به سزایی در بهبود ظرفیت جذب خاکستر سبک دارد.



شکل ۱۳: نمودار پیش بینی شرایط بهینه حذف کادمیوم توسط خاکستر سبک فعال شده

۳-۵- بررسی سینتیک جذب

به منظور بررسی سینتیک فرایند جذب کادمیوم بر سطح خاکستر سبک فعال شده با بیوسورفکتانت های رانولپیدی، یک آزمایش در شرایط بهینه انجام و نمونه برداری از محلول در زمان های مختلف صورت گرفت. پس از تعیین مقدار فلز در هر نمونه، انطباق داده ها با مدل های سینتیکی بررسی شد. تاکنون مدل های متعددی برای بررسی فرایندهای جذب سطحی ارائه شده که در این پژوهش، پنج مدل متداول مورد بررسی قرار گرفته است. یکی از مدل هایی که در بسیاری از مطالعات مورد استفاده قرار می گیرد، مدل شبه درجه اول، به صورت معادله ۳ است:

$$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -k_{p1} t \quad (3)$$

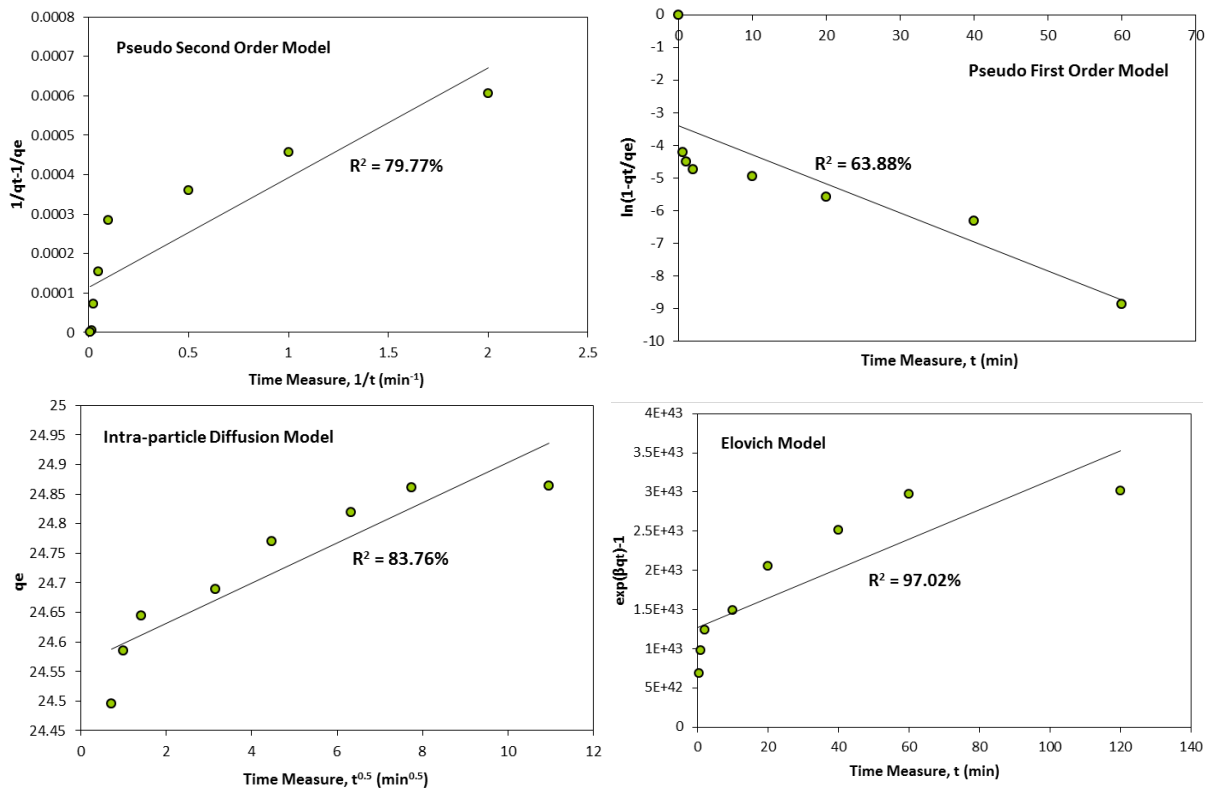
که در آن:

k_{p1} : ثابت سینتیک (بر دقیقه)

t : زمان (دقیقه)

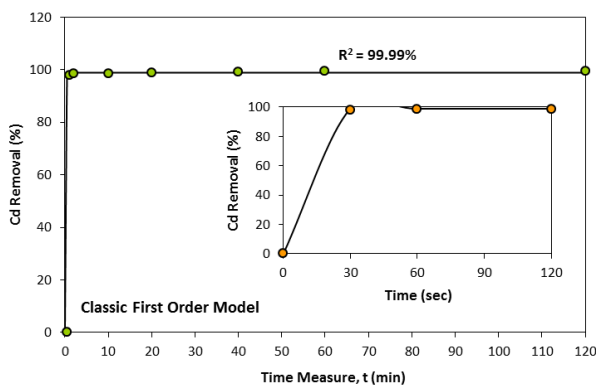
q_e : مقدار فلز جذب شده بر سطح جاذب در زمان تعادلی

(گرم/میلی گرم)



شکل ۱۴: نتایج برازش داده‌های جذب بر مدل‌های سینتیکی مورد بررسی در پژوهش

بیشینه رسیده که گویای مکانیزم فیزیکی جذب است. قابل توجه است که فرایند جذب توسط خاکستر سبک فعال شده با پلیمرهای غیرآلی بین ۹۰ تا ۱۲۰ دقیقه به طول می‌انجامد که نشان‌دهنده برتری فنی و اقتصادی زیست‌کامپوزیت تولیدشده است [۱۹-۲۱].



شکل ۱۵: نتایج برازش داده‌های جذب بر مدل سینتیک کلاسیک مرتبه اول

شده است. جدول ۵ نیز مقادیر محاسبه‌شده شاخص‌ها در هر مدل را به‌منظور تحلیل بهتر ارائه می‌دهد. چنان‌چه مشاهده می‌شود، بهترین دقت برازش برای مدل سینتیک مرتبه اول کلاسیک به‌دست آمده است. این مدل، نشان می‌دهد که فرایند جذب به‌طور غالب از جذب فیزیکی پیروی می‌کند. البته، ضریب همبستگی بالای مدل الویچ نیز بیانگر آن است که در مسیر فرایند، برهم‌کنش‌های شیمیایی میان فلز و سطح جاذب وجود داشته است. دلیل این‌گونه برهم‌کنش را می‌توان به واکنش شیمیایی میان کاتیون و عوامل کربوکسیلی تشکیل‌دهنده مولکول‌های رامنولپید نسبت داد و نقش اصلی بیوسورفکتانت در بهبود ظرفیت جذب خاکستر سبک به علت افزایش واکنش‌پذیری سطح ذرات نسبت داد تا به برهم‌کنش‌های فیزیکی و یا افزایش سطح مخصوص [۴۱]. البته چنان‌چه پیش‌تر عنوان شد، جذب به‌طور غالب از نوع فیزیکی است. یکی دیگر از نشانه‌های این نوع جذب، سرعت بالای واکنش است. در شکل ۱۵، منحنی سینتیک مرتبه اول در ۱۲۰ ثانیه ابتدایی فرایند بزرگ‌نمایی شده است. این منحنی نشان می‌دهد جذب در مدت ۳۰ ثانیه به مقدار

جدول ۵: مقادیر محاسبه شده معیارهای مدل های سینتیکی مورد بررسی

مدل	پارامترها	ضریب همبستگی (%)
شبه درجه اول	$k_{p1} = 0.17$ (بر دقیقه)	۶۳,۸۸
درجه اول کلاسیک	$R_{90} = 98.86\%$, $k_1 = 548.57$ (بر دقیقه)	۹۹,۹۹
شبه درجه دوم	$k_{p2} = 1529.91 \text{ g.mg.min}$	۷۹,۷۷
الووچ	$\beta = 4.03 \text{ g.mg}$, $\alpha = 4.8 \times 10^{-4} \text{ mg.g.min}$	۹۷,۰۲
نفوذ درون ذره ای	$C = 24.56 \text{ mg.g}$, $k_{diff} = 0.03 \text{ mg.g.min}^{-0.5}$	۸۳,۷۶

۳-۶- مدل سازی فرایند جذب

می یابد. این مدل با معادله ۱۱ بیان می شود [۴۵]:

$$q_e = q_m \ln(K_T C_e) \quad (11)$$

که K_T ثابت تمکین (میلی گرم بر لیتر) است. مدل پر کاربرد دیگر، مدل یووانوویچ است که از اصول مدل لانگمویر پیروی می کند. همچنین، در این مدل فرض می شود که بین مولکول هایی که حال جذب و واجذب در سطح هستند، احتمال برخورد مکانیکی نیز وجود دارد. معادله عمومی این مدل عبارت است از [۴۶]:

$$q_e = q_m \exp(K_J C_e) \quad (12)$$

که K_J ثابت یووانوویچ (میلی گرم بر لیتر) است. نمودارهای همدمای جذب برای داده های آزمایشی در شکل ۱۶ نشان داده شده اند. به منظور ارزیابی دقت برازش و تطابق مدل ها با داده های آزمایشی، خطای نسبی متوسط (ARE) نیز محاسبه و در کنار ضریب همبستگی (R^2)، به عنوان مبنای انتخاب مدل مناسب قرار گرفتند:

$$ARE = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{e,exp} - q_{e,cal}}{q_{e,exp}} \right| \quad (13)$$

که در آن:

$q_{e,cal}$ و $q_{e,exp}$: به ترتیب غلظت اندازه گیری و محاسبه شده کادمیوم در شرایط تعادلی
 N : تعداد آزمایش ها است.

با این فرضیات، مدلی که بیشترین R^2 و کمترین ARE را ارائه دهد، بهترین برازش را با داده های آزمایشگاهی داشته است. مقادیر معیارهای مدل و برازش برای چهار مدل در جدول ۶ ارائه شده است. همان طور که مشاهده می شود، مدل لانگمویر با ضریب همبستگی ۹۲,۳۵٪ و خطای متوسط ۱۴,۸۲٪ بهترین تطابق را با نتایج عملی نشان می دهد.

یکی از روش های کاربردی بررسی مکانیزم جذب، استفاده از نمودارهای همدمای تعادل است. این نمودارها، بیانگر ارتباط میان مقدار فلز بازیابی شده از محلول در شرایط تعادلی توسط واحد جرم جاذب در دمای ثابت هستند. تاکنون مدل های متعددی برای ترسیم این نمودارها توسعه یافته است؛ در این پژوهش، چهار مدل پر کاربرد بررسی شده است. اولین مدل، معادله ایزوترم لانگمویر است که نشان دهنده جذب تک لایه فلز بر سطحی هموزن از جاذب، با تعداد نقاط فعال محدود است. در این مدل فرض می شود که انرژی جذب به صورت یکنواخت بر سطح جاذب توزیع یافته است. معادله عمومی این مدل به شکل رابطه ۹ نشان داده می شود [۴۴-۴۲]:

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

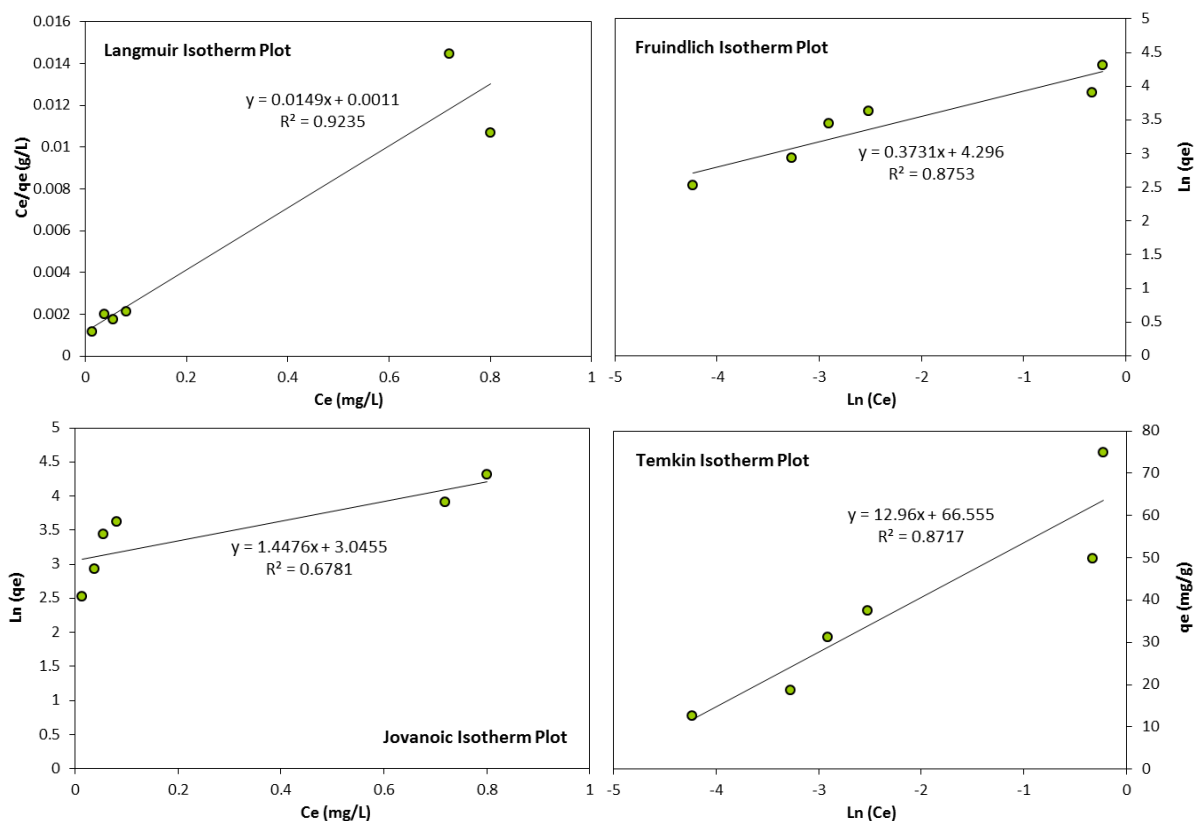
که در آن:

q_m : ظرفیت بیشینه جذب تک لایه ای (گرم/میلی گرم)
 K_L : ثابت لانگمویر (لیتر/میلی گرم)
 C_e : غلظت تعادلی فلز (لیتر/میلی گرم) است.
 نحوه جذب چندلایه فلز بر سطح نامتجانس جاذب، به صورت توزیع غیر یکنواخت انرژی جذب با مدل فرویندلیچ و با استفاده از معادله ۱۰ بیان می شود [۴۵]:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (10)$$

که در آن:

K_F : ثابت فرویندلیچ $(\text{لیتر/میلی گرم})^n / (\text{گرم/میلی گرم})$
 n : ضریبی از مطلوبیت جذب است.
 مدل تمکین فرض می کند که گرمای جذب تمام مولکول ها در لایه جذب، با پوشیده شدن سطح، به صورت خطی کاهش و در نتیجه انرژی جذب تا یک مقدار بیشینه، یکنواخت توزیع



شکل ۱۶: نمودارهای هم‌دمای تعادلی برای تعیین روش جذب کادمیوم بر خاکستر سبک فعال

جدول ۶: معیارهای مدل‌های هم‌دمای جذب مورد بررسی همراه با ضرایب دقت‌سنجی

خطای متوسط (ARE %)	ضریب همبستگی (R ² %)	پارامترهای مدل		مدل
۱۴٫۸۲	۹۲٫۳۵	$K_L = ۱۳٫۵۴۵$	$q_m = ۶۷٫۱۱۴$	لانگمویر
۲۰٫۱۴	۸۷٫۵۳	$K_F = ۷۳٫۴۰۶$	$n = ۲٫۶۸$	فرویندلج
۱۵٫۴۳	۸۷٫۱۷	$K_T = ۱۶۹٫۹۳۵$	$q_m = ۱۲٫۹۶$	تمکین
۳۰٫۷۷	۶۷٫۸۱	$K_J = ۱٫۴۴۸$	$q_m = ۲۱٫۰۲$	یووانوایچ

گزینش‌پذیری خاکستر سبک فعال شده با بیوسورفکتانت رامنولیپیدی، آزمایش‌هایی با استفاده از محلول‌های دوتایی از کادمیوم، سرب، مس و روی تحت شرایط آزمایش بهینه انجام شد. برای محاسبه ضرایب گزینش‌پذیری می‌توان از رابطه ۱۴ استفاده کرد:

$$\ln C_A = S_B^A \ln C_B + c \quad (۱۴)$$

که در آن:
c: مقداری ثابت

بنابراین، می‌توان اظهار داشت که مکانیزم جذب از نوع تک‌لایه است. در این شرایط، جذب حداکثری برای کادمیوم، گرم/میلی‌گرم ۶۷٫۱۱ به‌دست آمد.

۳-۷- بررسی گزینش‌پذیری فرایند

یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های هر جاذب، قدرت جذب رقابتی آن در محلول‌های حاوی چند فلز متفاوت است. به‌این ترتیب می‌توان گزینش‌پذیری جاذب را برای جذب انتخابی فلز یا فلزاتی خاص مورد ارزیابی قرار داد. برای بررسی

آمد. اگرچه در این مطالعه، جنبه‌های فرایندی متعددی مورد بررسی قرار گرفتند اما به‌منظور توسعه تحقیق و تعمیم آن به مقیاس بزرگ‌تر، مطالعات تکمیلی دیگری هم‌چون بررسی فرایند واجذب، شرایط بازیافت جاذب، تاثیر حضور الکترولیت‌ها و آنیون‌ها بر فرایند جذب بررسی‌های فنی و اقتصادی جهت بزرگ مقیاس کردن فرایند نیز نیاز است.

۵- مراجع

- [1] Mushtaq, F., Zahid, M., Bhatti, I. A., Nasir, S., and Hussain, T. (2019). "Possible applications of coal fly ash in wastewater treatment". *Journal of Environmental Management*, 240: 27-46.
- [2] Matzenbacher, C. A., Garcia, A. L. H., dos Santos, M. S., Nicolau, C. C., Premoli, S., Correa, D. S., de Souza, C. T., Niekraszewicz, L., Dias, J. F., and Delgado, T. V. (2017). "DNA damage induced by coal dust, fly and bottom ash from coal combustion evaluated using the micronucleus test and comet assay in vitro". *Journal of Hazardous Materials*, 324: 781-788.
- [3] Aljerf, L. (2018). "High-efficiency extraction of bromocresol purple dye and heavy metals as chromium from industrial effluent by adsorption onto a modified surface of zeolite: kinetics and equilibrium study". *Journal of Environmental Management*, 225: 120-132.
- [4] Visa, M., Isac, L., and Duta, A. (2012). "Fly ash adsorbents for multi-cation wastewater treatment". *Applied Surface Science*, 258: 6345-6352.
- [5] Munoz, M., Aller, A., and Littlejohn, D. (2014). "The bonding of heavy metals on nitric acid etched coal fly ashes functionalized with 2-mercaptoethanol or thioglycolic acid". *Materials Chemistry and Physics*, 143: 1469-1480.
- [6] Visa, M. (2016). "Synthesis and characterization of new zeolite materials obtained from fly ash for heavy metals removal in advanced wastewater treatment". *Powder Technology*, 294: 338-347.

S_B^A : ضریب گزینش‌پذیری فلز A نسبت به فلز B با غلظت‌های به ترتیب C_A و C_B است [۴۷].

مقادیر ضرایب گزینش‌پذیری به همراه جذب بیشینه هر فلز در جدول ۷ ارائه شده است. این ضرایب گزینش‌پذیری محاسبه‌شده بسیار به مقدار واحد نزدیک هستند و این نشان‌دهنده قدرت جذب بسیار بالای جاذب است. این نکته از تاثیر نسبت جاذب به فلز نیز قابل پیش‌بینی بود (شکل ۱۱)؛ اگرچه با افزایش مقدار جاذب، راندمان حذف کادمیوم افزایش یافت اما شرایط بهینه در کمترین مقدار جاذب به‌دست آمد. هم‌چنین، تاثیر pH بالای محیط و در نتیجه نحوه ترسیب نمک‌های نامحلول فلزات نیز در افزایش راندمان حذف فلزات بسیار موثر است.

۴- نتیجه‌گیری

امروزه، انواع خاکستر سبک به‌عنوان جاذبی ارزان قیمت در تصفیه آب‌های آلوده به آلاینده‌های آلی و معدنی، مورد توجه بسیاری از پژوهش‌گران و صنعت‌گران قرار دارد و همواره تلاش مستمر برای بهبود خواص جذبی آن مدنظر است. روش‌هایی که تاکنون ارائه شده‌اند، صرف‌نظر از ویژگی‌های مثبت، هر یک از نقاط ضعفی برخوردارند که بهره‌برداری از آنها در مقیاس صنعتی را با چالش روبرو کرده است. در این پژوهش، استفاده از بیوسورفکتانت‌ها به عنوان مواد دوستدار محیط زیست، به‌منظور ارتقای ظرفیت جذب یک نمونه خاکستر سبک مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که زیست‌کامپوزیت تولیدشده، علاوه بر سازگاری با محیط زیست، ظرفیت جذب خاکستر سبک مورد مطالعه را نیز به میزان قابل‌توجهی بهبود می‌بخشد؛ آن‌گونه که در شرایط بهینه، یعنی pH برابر ۱۰ و نسبت جاذب به فلز ۴۰، بیش از ۹۹٪ کادمیوم از محلول حذف شد، درحالی که با استفاده از خاکستر سبک فعال‌نشده، این مقدار برابر ۶۳/۳۱٪ به‌دست

جدول ۷: نتایج بررسی گزینش‌پذیری خاکستر سبک فعال شده با بیوسورفکتانت رامنولیبیدی در سیستم‌های دوتایی فلزات

سیستم دوتایی	حذف بیشتر (%)	حذف کمتر (%)	ضریب گزینش‌پذیری	ترتیب گزینش‌پذیری
Cd-Zn	Zn = ۹۹,۷۴	Cd = ۹۹,۴	۰,۸۷۴	Zn > Cd
Cd-Cu	Cd = ۹۹,۹۹	Cu = ۹۹,۹۸	۱,۰۰۱۴	Cd ≥ Cu
Cd-Pb	Cd = ۹۹,۳۴	Pb = ۹۸,۸۲	۱,۰۰۲	Cd ≥ Pb
Zn-Cu	Zn = ۹۹,۶۶	Cu = ۹۸,۹۵	۱,۰۰۱۱	Zn ≥ Cu
Zn-Pb	Zn = ۹۹,۸۷	Pb = ۹۹,۸۷	۱	Zn = Pb
Cu-Pb	Pb = ۹۹,۹۹	Cu = ۹۹,۹۵	۰,۹۹	Pb ≥ Cu

- magnetite modified fly ash*". Journal of Environmental Management, 224: 263-276.
- [18] Okte, A. N., and Karamanis, D. (2013). "A novel photoresponsive ZnO-flyash nanocomposite for environmental and energy applications". Applied Catalysis B: Environmental, 142: 538-552.
- [19] Zhang, Y., and Liu, L. (2013). "Fly ash-based geopolymer as a novel photocatalyst for degradation of dye from wastewater". Particuology, 11: 353-358.
- [20] Zhang, Y. J., He, P. Y., Zhang, Y. X., and Chen, H. (2018). "A novel electroconductive graphene fly ash-based geopolymer composite and its photocatalytic performance". Chemical Engineering Journal, 334: 2459-2466.
- [21] Duan, P., Yan, C., Zhou, W., and Ren, D. (2016). "Development of fly ash and iron ore tailing based porous geopolymer for removal of Cu (II) from wastewater". Ceramics International, 42: 13507-13518.
- [22] Rekadwa, B., Maske, V., Khobragade, C. N., and Kasbe, P. S. (2019). "Production and evaluation of mono- and di-rhamnolipids produced by *Pseudomonas aeruginosa* VM011". Data in Brief, 24: 103890.
- [23] Goswami, M., and Phukan, P. (2017). "Enhanced adsorption of cationic dyes using sulfonic acid modified activated carbon". Journal of Environmental Chemical Engineering, 5(4): 3508.
- [24] Mudyawabikwa, B., Mungondori, H. H., Tichagwa, L., and Katwire, D. M. (2017). "Methylene blue removal using a low-cost activated carbon adsorbent from tobacco stems: kinetic and equilibrium studies". Water Science & Technology, 75(10): 2390-2402.
- [25] Tahiruddin, N. S. M., and Ab Rahman, S. Z. (2013). "Adsorption of lead in aqueous solution by a mixture of activated charcoal and peanut shell". World Journal of Science and Technology Research, 1: 102.
- [26] Subramonian, W., Wu, T. Y., and Chai, S.-P. (2015). "An application of response surface methodology for optimizing coagulation process of raw industrial effluent using *Cassia obtusifolia* seed gum together with alum". Industrial Crops and Products, 70: 107-115.
- [27] Boveiri Shami, R., Shojaei, V., and Khoshdast, H. (2019). "Efficient cadmium removal from aqueous solutions using a sample coal waste activated by rhamnolipid biosurfactant". Journal of Environmental Management, 231: 1182-1192.
- [28] Rikalović, M. J., Gojgić-Cvijović, G., Vrvic, M. M., and Karadžić, I. (2012). "Production and characterization of rhamnolipids from *Pseudomonas aeruginosa* strain". Journal of the Serbian Chemical Society, 77(1): 27-42.
- [7] Pizarro, J., Castillo, X., Jara, S., Ortiz, C., Navarro, P., Cid, H., Rioseco, H., Barros, D., and Belzile, N. (2015). "Adsorption of Cu 2+ on coal fly ash modified with functionalized mesoporous silica". Fuel, 156: 96-102.
- [8] Li, G., Wang, B., Sun, Q., Xu, W., and Han, Y. (2017). "Adsorption of lead ion on amino-functionalized fly-ash-based SBA-15 mesoporous molecular sieves prepared via two-step hydrothermal method". Microporous Mesoporous Materials, 252: 105-115.
- [9] Adamczuk, A., and Kołodyńska, D. (2015). "Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on removal of chromium, copper, zinc and arsenic from aqueous solutions onto fly ash coated by chitosan". Chemical Engineering Journal, 274: 200-212.
- [10] Karanac, M., Đolić, M., Veljović, Đ., Rajaković-Ognjanović, V., Veličković, Z., Pavićević, V., and Marinković, A. (2018). "The removal of Zn²⁺, Pb²⁺, and as (V) ions by lime activated fly ash and valorization of the exhausted adsorbent". Waste Management, 78: 366-378.
- [11] Xiyili, H., Cetintaş, S., and Bingol, D. (2017). "Removal of some heavy metals onto mechanically activated fly ash: modeling approach for optimization, isotherms, kinetics and thermodynamics". Process Safety and Environmental Protection, 109: 288-300.
- [12] Deng, X., Qi, L., and Zhang, Y. (2018). "Experimental study on adsorption of hexavalent chromium with microwave-assisted alkali modified fly ash". Water, Air, & Soil Pollution, 229: 18.
- [13] Visa, M., and Duta, A. (2013). "TiO₂ fly ash novel substrate for simultaneous removal of heavy metals and surfactants". Chemical Engineering Journal, 223: 860-868.
- [14] Okte, A., Karamanis, D., and Tuncel, D. (2014). "Dual functionality of TiO₂-flyash nanocomposites: water vapor adsorption and photocatalysis". Catalysis Today, 230: 205-213.
- [15] Yang, L., Wang, F., Hakki, A., Macphee, D. E., Liu, P., and Hu, S. (2017). "The influence of zeolites fly ash bead/TiO₂ composite material surface morphologies on their adsorption and photocatalytic performance". Applied Surface Science, 392: 687-696.
- [16] Joshi, M. K., Pant, H. R., Liao, N., Kim, J. H., Kim, H. J., Park, C. H., and Kim, C. S. (2015). "In-situ deposition of silver-iron oxide nanoparticles on the surface of fly ash for water purification". Journal of Colloid and Interface Science, 453: 159-168.
- [17] Karanac, M., Đolić, M., Veličković, Z., Kapidžić, A., Ivanovski, V., Mitrić, M., and Marinković, A. (2018). "Efficient multistep arsenate removal onto

- of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto chitosan-g-poly (acrylic acid) attapulgitic composite*". Desalination, 266: 33-39.
- [41] Bodagh, A., Khoshdast, H., Sharafi, H., Zahiri, H. S., and Akbari Noghabi, K. (2013). "Removal of cadmium(II) from aqueous solution by ion flotation using rhamnolipid biosurfactant as ion collector". Industrial & Engineering Chemistry Research, 52(10): 3910-3917.
- [42] El Nemr, A. (2009). "Potential of pomegranate husk carbon for Cr(VI) removal from wastewater: kinetic and isotherm studies". Journal of Hazardous Materials, 161(1): 132-141.
- [43] Sreejalekshmi, K. G., Anoopkrishnan, K., and Anirudhan, T. S. (2009). "Adsorption of Pb(II) and Pb(II)-citric acid on sawdust activated carbon: kinetic and equilibrium isotherm studies". Journal of Hazardous Materials, 161(2-3): 1506-1513.
- [44] Jalayeri, H., Salarirad, M. M., and Ziiai, M. (2016). "Kinetics and isotherm modelling of Zn(II) ions adsorption onto mine soils". Physicochemical Problems of Mineral Processing, 52(2): 767-779.
- [45] Irannajad, M., Haghighi, H. K., and Soleimanipour, M. (2016). "Adsorption of Zn²⁺, Cd²⁺ and Cu²⁺ on zeolites coated by manganese and iron oxides". Physicochemical Problems of Mineral Processing, 52(2): 894-908.
- [46] Ghosh, R. K., and Reddy, D. D. (2013). "Tobacco stem ash as an adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solution: equilibrium, kinetics, and mechanism of adsorption". Water, Air, & Soil Pollution, 224: 1-12.
- [47] Yuan, X. Z., Meng, Y. T., Zeng, G. M., Fang, Y. Y., and Shi, J. G. (2008). "Evaluation of tea-derived biosurfactant on removing heavy metal ions from dilute wastewater by ion flotation". Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 317(1-3): 256-261.
- [29] Rahman, P. K. S. M., Pasirayi, G., Auger, V., and Ali, Z. (2010). "Production of rhamnolipid biosurfactants by *Pseudomonas aeruginosa* DSI0-129 in a microfluidic bioreactor". Biotechnology and Applied Biochemistry, 55(1): 45-52.
- [30] Lan, G., Fan, Q., Liu, Y., Chen, C., Li, G., Liu, Y., and Yin, X. (2015). "Rhamnolipid production from waste cooking oil using *Pseudomonas SWP-4*". Biochemical Engineering Journal, 101: 44-54.
- [31] Sounthararajah, D. P., Loganathan, P., Kandasamy, J., and Vigneswaran, S. (2015). "Adsorptive removal of heavy metals from water using sodium titanate nanofibres loaded onto GAC in fixed-bed columns". Journal of Hazardous Materials, 287: 306.
- [32] Khoshdast, H., Abbasi, H., Sam, A., and Akbari Noghabi, K. (2012). "Frothability and surface behavior of a rhamnolipid biosurfactant produced by *Pseudomonas aeruginosa* MA01". Biochemical Engineering Journal, 64: 127-134.
- [33] Khoshdast, H., and Sam, A. (2012). "An efficiency evaluation of iron concentrates flotation using rhamnolipid biosurfactant as a frothing reagent". Environmental Engineering Research, 17(1): 9-15.
- [34] Montgomery D. C. (2008). "Design and Analysis of Experiments". John Wiley & Sons, New York.
- [35] Champion, J. T., Gilkey, J. C., Lamparski, H., Retterer, J., and Miller, R. M. (1995). "Electron microscopy of rhamnolipid (biosurfactant) morphology: effects of pH, cadmium and octane". Journal of Colloid and Interface Science, 170: 569-574.
- [36] Benincasa, M., Marque's, A., Pinazo, A., and Manresa, A. (2010). "Rhamnolipid surfactants: alternative substrates, new Strategies". In Sen, R. (Ed.), Biosurfactants. Springer, New York, 170-184.
- [37] Luo, J., Hein, C., Müucklich, F., and Solioz, M. (2017). "Killing of bacteria by copper, cadmium, and silver surfaces reveals relevant physicochemical parameters". Biointerphases, 12(2): 1-6.
- [38] Liu, H. L., and Chiou, Y. R. (2005). "Optimal decolorization efficiency of reactive red 239 by UV/TiO₂ photocatalytic process coupled with response surface methodology". Chemical Engineering Journal, 112(1-3): 173-179.
- [39] Aljeboree, A. M., Alshirifi, A. N., and Alkaim, A. F. (2017). "Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon". Arabian Journal of Chemistry, 10(2): S3381-S3393.
- [40] Wang, L., Zhang, J., and Wang, A. (2011). "Fast removal

¹ Peptone² Glycerol³ MgCl₂⁴ K₂SO₄⁵ Agar⁶ KH₂PO₄⁷ Na₂HPO₄⁸ NaNO₃⁹ MgSO₄·7H₂O

¹⁴ LSA, Fritsch, Analysette 22NanoTec

¹⁵ ANOVA

¹⁶ Varian model SperctAA 220, Mulgrave, Victoria

¹⁷ $\text{Al}_2\text{H}_2\text{KO}_{12}\text{Si}_3$

¹⁰ $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

¹¹ XRF, Philips, Magix-601

¹² XRD, Philips, X'pert-MPD system

¹³ SEM, Tescan, Vega-II microscope



DOI: 10.30479/jmre.2020.11434.1309

Efficient Cadmium Removal from Aqueous Environments Using a Composite Produced by Coal Fly Ash and Rhamnolipid Biosurfactants

Poorbahaadini Zarandi M.¹, Khoshdast H.^{2*}, Darezereshki E.³, Shojaei V.⁴

1- M.Sc Student, Dept. of Mining Engineering, Higher Education Complex of Zarand, Zarand, Iran
mahlabahadini@yahoo.com

2- Assistant Professor, Dept. of Mining Engineering, Higher Education Complex of Zarand, Zarand, Iran
khoshdast@zarand.ac.ir

3- Assistant Professor, Central Laboratory of Applied Research, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran
darezereshki@uk.ac.ir

4- Assistant Professor, Dept. of Mining Engineering, Higher Education Complex of Zarand, Zarand, Iran
v.shojaei@uk.ac.ir

(Received: 17 Aug. 2019, Accepted: 23 Feb. 2020)

Abstract: A novel bio-composite produced from coal fly ash accompanied by rhamnolipid biosurfactants was produced and used as an efficient adsorbent for the removal of cadmium from aqueous solution. Effects of initial solution pH (3-11) and adsorbent to cadmium ratio (40-200) on cadmium removal, as process response, were studied and optimized using a central composite type response surface methodology. Results showed that both factors significantly affect the removal efficiency. Optimum adsorption conditions, resulting in over 99% cadmium removal, were achieved at pH 10 and adsorbent to cadmium ratio of 40. Time-wise studies revealed that a maximum removal can be achieved following a classic first order model with a rate of 548.57 min⁻¹. The cadmium adsorption on activated fly ash was also found to follow the Langmuir isotherm model with monolayer adsorption mechanism. Moreover, the bio-composite yielded a maximum adsorptive capacity of 67.11 mg/g. The selectivity study in bimetal aqueous systems using copper, lead and zinc metals also confirmed the high adsorption capacity of bio-composite. This study demonstrated that rhamnolipid-fly ash bio-composite could be considered as a promising efficient, low-cost resource material for the treatment of heavy metal polluted wastewaters.

Keywords: Fly Ash, Rhamnolipid Biosurfactant, Adsorption, Heavy Metal, Wastewater.

INTRODUCTION

Annually million tons of coal fly ash are produced by numerous power stations all around the world, and disposed into the dumps. Therefore, the concern in promoting sustainable development has increased the interest of recycling and reusing fly ash into value-addition products. Among various applications proposed by many researchers, the use of fly ash in wastewater treatment represents a persuasive way to manage this low-cost resource which is helpful in both minimizing waste production and maximizing the productivity.



In this regard, a number of attempts have made to promote the adsorptive characteristics of fly ash, such as hydrothermally treatment, nano-compositing and thermal surface modification [1-3]. Duo to some practical restrictions imposed by the above methods, a new biological approach was developed in this study to enhance the adsorptive capacity of a sample coal fly ash by producing a namely bio-composite in association with rhamnolipid biosurfactants. The produced bio-composite was characterized by instrumental methods and a set of comprehensive adsorption studies were also conducted.

METHODS

In order to activate the fly ash, appropriate amount of sample was added to concentrated rhamnolipid solution and left for 24 h while being stirred. Samples were characterized using XRF, XRD, SEM, EDX, LSA, FT-IR and PZC measurement methods. The adsorption experiments were conducted using central composite design considering solution pH and adsorbent-to-metal ratio as operating parameters, and cadmium removal as process response. The process optimization, kinetics, selectivity and adsorption mechanism investigations were also taken into account.

FINDINGS AND DISCUSSION

The optimal adsorption conditions were found to be pH 10 and adsorbent to cadmium ratio of 40, under which cadmium removal over 99% was achieved. Kinetics studies revealed that cadmium adsorption followed the classic first order model with the rate of 548.57 min^{-1} . It also followed the Langmuir isotherm model with monolayer adsorption mechanism. Moreover, the bio-composite yielded a maximum adsorptive capacity of 67.11 mg/g . The selectivity study in bimetal aqueous systems using copper, lead and zinc metals also confirmed the high adsorption capacity of bio-composite. These results are graphically illustrated in Figure 1.

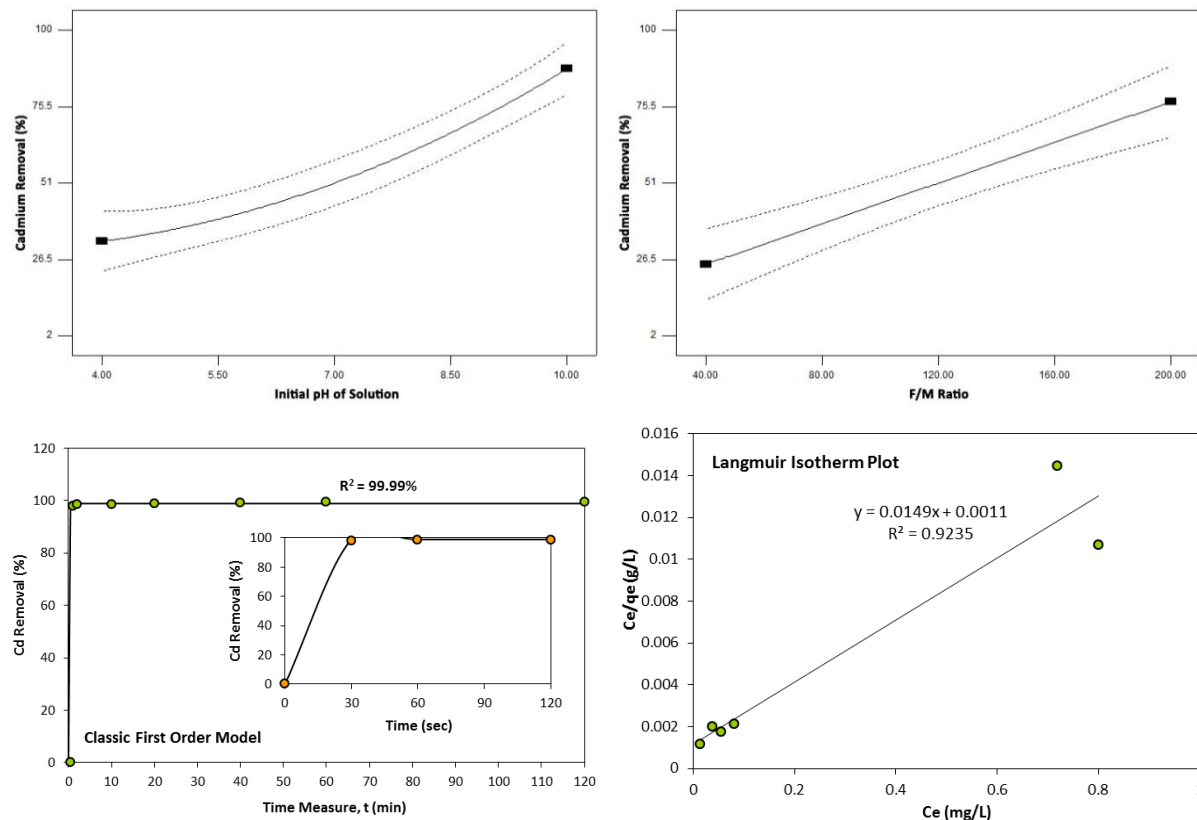


Figure 1. Graphical illustration of the removal, kinetic and adsorption responses of rhamnolipid-fly ash bio-composite

CONCLUSIONS

A sample coal fly ash used in this study was activated by rhamnolipid biosurfactant to enhance its absorbing capacity. The results showed that rhamnolipid-fly ash bio-composites could be used as an efficient, low-cost, and easily available absorbent for heavy metal removal from aqueous environments. Although several aspects of the process were investigated in this study, further studies such as desorption process, sorbent recycling conditions, influence of electrolytes and anions on the process efficiency, and technical and economic evaluations are also needed to scale up the process in order to extend the studies and generalize them to a larger scale.

REFERENCES

- [1] Mushtaq, F., Zahid, M., Bhatti, I. A., Nasir, S., and Hussain, T. (2019). "Possible applications of coal fly ash in wastewater treatment". *Journal of Environmental Management*, 240: 27-46.
- [2] Aljerf, L. (2018). "High-efficiency extraction of bromocresol purple dye and heavy metals as chromium from industrial effluent by adsorption onto a modified surface of zeolite: kinetics and equilibrium study". *Journal of Environmental Management*, 225: 120-132.
- [3] Karanac, M., Đolić, M., Veljović, Đ., Rajaković-Ognjanović, V., Veličković, Z., Pavićević, V., and Marinković, A. (2018). "The removal of Zn^{2+} , Pb^{2+} , and V ions by lime activated fly ash and valorization of the exhausted adsorbent". *Waste Management*, 78: 366-378.