



دانشگاه گیلان، دانشکده علوم و فنون

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل

جلد بیست و سوم، شماره سوم، ۱۳۹۵

<http://jwfst.gau.ac.ir>

استفاده از آرد چوب در ساخت کامپوزیت کربن-سرامیک و ارزیابی آن در جذب کادمیوم از محلول‌های آبی

مریم آقابابایی کمشه‌چه^۱، * مهدی مشکور^۲، حسین یوسفی^۲ و حسن رضایی^۳

^۱دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان،

^۲استادیار گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان،

^۳استادیار گروه محیط‌زیست، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱۰/۱۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۳/۰۷

چکیده

سابقه و هدف: کامپوزیت‌ها و بسترهای متخلخل سرامیکی به دلیل داشتن برخی خواص ویژه نظیر پایداری حرارتی بالا، ضریب انتقال حرارت کم، مقاومت مطلوب به سایش و خوردگی و نیز داشتن فعالیت کاتالیستی، در شرایط کاربردی سخت‌تری نسبت به فلزات، شیشه و پلیمرهای متخلخل قابلیت استفاده دارند. این ویژگی‌ها سبب شده است تا سرامیک‌ها در طیف گسترده‌ای از کاربردهای صنعتی، از جمله تولید فیلترهای صنعتی، مورد استفاده قرار گیرند. این مقاله به ساخت و ارزیابی کارایی خانواده جدیدی از فیلترهای سرامیکی حاوی ذرات پیرولیز شده آرد چوب، با هدف حذف فلز سنگین کادمیوم از محیط‌های آبی می‌پردازد. استفاده مجزا از مواد سرامیک و نیز مواد لیگنوسلولوزی در جذب فلزات سنگین با توجه به ویژگی‌های مثبت زیست‌محیطی آن‌ها، چند سالی است که در کانون توجه محققین قرار گرفته است؛ استفاده از این مواد در ترکیب با یکدیگر به صورت فیلترهای کامپوزیتی می‌تواند موجب افزایش کارایی و طول عمر مفید آن‌ها شده و دامنه کاربرد آن‌ها را گسترش دهد. این مقاله روشی ساده و اقتصادی جهت ساخت فیلترهایی سرامیکی-کامپوزیتی حاوی فاز ناپیوسته کربن

*مسئول مکاتبه: mashkour@gau.ac.ir

را معرفی می‌نماید که با بهره‌مندی از اثر هم‌افزایی دو فاز آلی و معدنی، توان بالایی در حذف فلز سنگین کادمیوم از محیط آبی نشان دادند.

مواد و روش‌ها: در این پژوهش، آرد چوب به‌عنوان منبع تأمین فاز پرکننده لیگنوسلولزی کربنیزه، از گونه پالونیا با اندازه ذرات مش ۴۰ و ۸۰ تهیه شد و با نسبت‌های وزنی ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد (بر اساس وزن خشک) با پودر سرامیک تهیه شده از کارخانه سرامیک‌سازی مخلوط گردید. با افزودن آب به مخلوط، دوغاب سرامیک تهیه و داخل قالب‌های چوبی از پیش طراحی شده قالب‌ریزی شد. پس از چند روز، نمونه‌های سرامیکی هواخشک شده از قالب خارج و جهت انجام عملیات پخت به کوره الکتریکی منتقل گردید. پخت بسترهای سرامیکی با هدف تف‌جوشی جزئی، در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و برای مدت ۵۰ دقیقه انجام شد. در حین فرایند پخت، ذرات آرد چوب افزوده شده درون بستر ماتریس سرامیک، تحت اثر افزایش حرارت و فقدان اکسیژن کافی، کربنیزه شدند. چگونگی توزیع فاز آلی و معدنی و نیز تخلخل ساختار کامپوزیت‌های کربن-سرامیک ساخته شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی پوششی گسیل میدان (FE-SEM) و سنجش دانسیته مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین اثر پارامترهای pH، زمان تماس، دما، غلظت فلز کادمیوم و نیز دوز جاذب بر میزان جذب کادمیوم توسط کامپوزیت‌های ساخته شده مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج: افزودن آرد چوب به بستر سرامیکی سبب ایجاد تخلخل و کاهش دانسیته در نمونه‌های سرامیکی شد. نتایج حاصل نشان داد اثر نسبت درصد وزنی و نیز اندازه ذرات آرد چوب بر دانسیته کامپوزیت کربن-سرامیک ساخته شده معنادار بود. ریزنگاره‌های استریومیکروسکوپ و FE-SEM گواه حضور و پراکنش یکنواخت فاز کربن درون بستر سرامیکی کامپوزیت‌های ساخته شده بود. همچنین بر اساس نتایج، بیشترین بازده حذف کادمیوم از محلول آبی در pH برابر ۶، غلظت فلز کادمیوم برابر ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار دوز جاذب ۰/۳ گرم بر لیتر، دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد و زمان ۶۰ دقیقه به‌دست آمد.

نتیجه‌گیری: به‌عنوان یک نتیجه‌گیری کلی می‌توان بیان نمود که کامپوزیت کربن-سرامیک ساخته شده با توجه به هزینه پایین مواد اولیه و سهولت فرایند ساخت و نیز بازده حذف بالا، به‌عنوان یک فیلتر کارآمد جهت حذف فلز سنگین کادمیوم از محلول‌های آبی قابل توصیه است.

واژه‌های کلیدی: کامپوزیت کربن-سرامیک، آرد چوب، کادمیوم، بازده حذف، دانسیته

مقدمه: مواد متخلخل گروهی از موادی هستند که خواصشان در مقابل وزن آنها بهینه شده است. این دسته از مواد که به صورت بالفعل در کاربردهای سازه‌ای و غیرسازه‌ای مورد استفاده می‌باشند، براساس شاخص‌های مختلفی نظیر فرم هندسی، اندازه و نوع حفره، جنس، خواص، روش ساخت و کاربرد قابل تفکیک و دسته‌بندی هستند (۱۶).

در میان انواع مواد متخلخل مهندسی، سرامیک‌های متخلخل به دلیل برخی ویژگی‌های برتر نظیر پایداری و استحکام در دمای بالا، فعالیت کاتالیتیکی، مقاومت به سایش و مقاومت به خوردگی در شرایط کاربردی سخت‌تری قابلیت استفاده و سرویس‌هی دارند (۳ و ۸). این دسته از مواد مهندسی به سبب تخلخل ساختاری سبک بوده و سطح ویژه بالایی دارند؛ در عین حال از پایداری حرارتی بالا، مقاومت به شوک حرارتی مطلوب و نیز هدایت حرارتی کمتر بهره‌مند می‌باشند (۳). همچنین سرامیک‌ها عمدتاً در برابر سایش و خوردگی شیمیایی مقاوم بوده و نسبت چقرمگی به وزن آنها بالا است (۱۶ و ۱۸). از جمله کاربردهای این مواد می‌توان به مواردی نظیر استفاده در ساخت فیلتر فلز مذاب، کاتالیست و پایه کاتالیست، حسگر، بیورآکتور، الکترودهای متخلخل برای پیل‌های سوختی اکسید جامد، غربال‌های مولکولی در فرایندهای شیمیایی، تقویت کننده کامپوزیت ماتریس فلزی، ساختارهای ساندویچی سبک و غیره اشاره نمود (۳ و ۷ و ۱۶).

فرایندهای متنوع ساخت سرامیک‌های متخلخل با هدف برآورد طیف گسترده‌ای از ویژگی‌های کاربردی توسعه یافته‌اند. در روشی ساده جهت ساخت سرامیک متخلخل، ذرات درشت‌تر پودر سرامیک به صورت ناقص پخته شده و ذرات در پی فرایند تف‌جوشی، ساختاری یک‌پارچه و متخلخل را پدید می‌آورند؛ در این روش کنترل اندازه حفره‌ها چندان میسر نبوده و دست‌یابی به تخلخل بیش از ۵۰ درصد بسیار دشوار است (۷ و ۸). در یک دسته‌بندی کلی، روش‌های ساخت سرامیک متخلخل به سه دسته تقسیم می‌شود: شبیه‌سازی^۱ یا الگوبرداری، استفاده از تمپلیت^۲ و نیز فوم‌سازی مستقیم^۳. فوم‌سازی مستقیم روشی انعطاف‌پذیر جهت دست‌یابی به قطعات سرامیکی متخلخل با استفاده از عوامل منفذساز است (۷). در این روش، ذرات آلی با قابلیت پیرولیز شدن به پودر سرامیکی افزوده می‌شوند و در حین فرایند پخت، این ذرات پیرولیز شده و منافذی مطابق با شکل و اندازه خود در

-
- 1- Replica
 - 2- Sacrificial template
 - 3- Direct foaming

ماتریس سرامیکی پدید می‌آورند. میزان تخلخل در این روش را می‌توان از طریق کنترل نسبت ذرات منفذساز نظیر الیاف کربن، الیاف سلولز، موم، نشاسته، برنج، نفتالین، PVC و غیره به بستر سرامیکی کنترل کرد. (۲ و ۱۶)

از دیرباز چوب، به‌عنوان ماده‌ای طبیعی، در دسترس و تجدید شونده نقشی اساسی در توسعه جوامع بشری داشته است (۱۲). همچنین استفاده بهینه از ضایعات چوب مانند قطعات کناربری و پشت لا، ضایعات روکش و لایه، تراشه، خرده‌های ناشی از رنده کاری و غیره همواره مورد توجه کارشناسان صنعت و متخصصان بخش اقتصاد مرتبط با این حوزه بوده است. از جمله این ضایعات می‌توان به خاک اره اشاره نمود که مقدار تولید روزانه آن در کارخانه‌ها و کارگاه‌های بزرگ و کوچک مرتبط با صنایع چوب و کاغذ کشور بسیار قابل ملاحظه است. هرچند که مقدار زیادی از آن در فصول سرد به مصرف سوخت می‌رسد؛ ولی در سایر فصول، فضای زیادی از کارخانه را اشغال کرده و رهاسازی آن‌ها نیز مشکلات بسیاری را به‌همراه دارد (۴).

بر اساس منابع موجود دمای معمول و مناسب پیرولیز مواد لیگنوسلولزی در محدوده ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد است (۱۹)؛ درحالی‌که دمای پخت غالب سرامیک‌ها عموماً بسیار بیش از این میزان و عموماً دمایی بالای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد (۹ و ۱۸). بنابراین، در صورت استفاده از آرد چوب به‌عنوان عامل منفذساز، پیش از پخت کامل سرامیک، آرد چوب به کربن تبدیل شده و می‌تواند موجب ایجاد تخلخل در ماتریس سرامیک شود. هدف انجام این پژوهش بررسی امکان استفاده از آرد چوب به‌عنوان عامل منفذساز در ساخت کامپوزیتی آلی- معدنی از نوع کربن- سرامیکی و بررسی کارایی آن در حذف فلز سنگین کادمیوم از محلول‌های آبی است.

محدود بودن منابع آبی، کمبود بارندگی و خطر بحران آب در جهان، در کنار افزایش میزان آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی به فلزات سنگین و سایر آلاینده‌های حاصل از پساب‌های صنعتی، یافتن راه حلی دوست‌دار محیط‌زیست را جهت حذف این دسته از آلاینده‌ها از منابع آبی ضروری می‌نماید (۱۴).

فلزات سنگین به آن دسته از عناصر شیمیایی گفته می‌شوند که دانسیته آن‌ها بیش از ۵ گرم بر سانتیمتر مکعب است (۱۳). کادمیوم یکی از فلزات سنگین سمی است که از راه‌های مختلف نظیر پساب‌های صنعتی، خانگی و کشاورزی و نیز دفن غیراصولی مواد زاید شهری و صنعتی وارد منابع آبی می‌شود. حداکثر غلظت مجاز کادمیوم در پساب‌های صنعتی تصفیه شده قابل تخلیه در منابع آبی

۵ ppb است. روش‌های متنوعی برای حذف فلزات سنگین ارائه شده که از آن جمله ترسیب شیمیایی، انعقاد و ته‌نشینی، انعقاد الکتریکی، فرآیندهای تبادل یونی، روش‌های غشایی و فرآیند جذب می‌باشند (۶ و ۱۳).

جذب سطحی با انواع جاذب جامد نظیر کربن فعال، یکی از پرکاربردترین روش‌های حذف آلاینده‌ها از محیط‌های آبی است. در عملیات جذب سطحی، انتقال یک جز از فاز گاز یا مایع به سطح جامد صورت می‌گیرد. جذب به‌علت نیروی جاذبه اتم‌ها یا مولکول‌ها، در سطح آن جامد است. این فرایند یک لایه نازک جذب شونده را روی سطح جاذب ایجاد می‌کند (۱۷).

جمشیدی و همکاران (۲۰۱۲) به‌منظور ساخت فیلترهای فومی سرامیکی بر پایه کاربید سیلیسیم (SiC)، جهت استفاده در صنایع ریخته‌گری چدن، از روش غوطه‌وری اسفنج پلیمری پلی‌اورتان در دوغاب سرامیک استفاده نمودند. بر اساس نتایج این تحقیق، با افزایش مقدار سیلیس کلئیدی استحکام فیلترهای سرامیکی ساخته شده بیشتر شد (۹). یامان^۱ و همکاران (۲۰۱۰) سرامیک متخلخل SiC را با استفاده از دانه‌های Si و پودر کربن سیاه در حضور بخار سدیم، در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد تهیه نمودند. نتایج حاصل از اندازه‌گیری تخلخل نشان داد فوم سرامیکی تهیه شده ۵۵ تا ۵۹ درصد متخلخل بود و مقاومت خمشی آن در محدوده ۱۴ مگاپاسکال گزارش شد (۱۷). زو^۲ و همکاران (۲۰۱۰) از کاغذ صافی به‌عنوان تمپلیت جهت ساخت سرامیک زیستی Al_2O_3 به روش فرایند سل-ژل استفاده نمودند. سرامیک‌های زیستی ساخته شده، مورفولوژی کاغذ صافی اولیه را حفظ نموده و تخلخل بیشتری نشان دادند. استحکام ژل Al_2O_3 با افزایش درجه حرارت پخت افزایش یافت؛ همچنین هنگامی که درجه حرارت پخت تا ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت، از γAl_2O_3 (فاز شبه انتقالی) به αAl_2O_3 (فاز پایدار) تبدیل شد. به‌دلیل پیرولیز الیاف سلولزی کاغذ صافی، کاهش حجم در فرایند پخت به‌صورت آشکار مشهود بود؛ به‌طوری‌که قطر کاغذ صافی اصلی ۲۰-۳۰ میکرومتر بود و پس از پخت به ۱۰-۳ میکرومتر کاهش یافت. سطح ویژه نمونه‌های ساخته‌شده بیشتر از Al_2O_3 تهیه شده بدون استفاده از تمپلیت گزارش شد (۲۰). گاریلا^۳ و همکاران (۲۰۰۹) با اختلاط نانوذرات رس و مواد پلیمری در آب مقطر و استفاده از روش خشک کردن انجمادی فوم هیبریدی-

1- Yamane

2- Zuo

3- Gawryla

سرامیکی دارای خاصیت جذب مواد محلول در آب تولید نمودند. براساس گزارش منتشر شده نمونه‌ها دارای چگالی کم و در عین حال قابلیت جذب سریع در مایعات بودند (۵).

مواد و روش‌ها

به‌منظور انجام این پژوهش از چوب گونه پالونیا استفاده شد. جهت تهیه آرد چوب، نخست پوشال چوب با استفاده از رنده تهیه و سپس با استفاده از آسیاب آزمایشگاهی به آرد چوب تبدیل شد. آرد چوب به‌دست آمده پس از عبور از الک به دو کلاسه ابعادی ۴۰ و ۸۰ مش تفکیک شد. پودر سرامیک مورد استفاده در این تحقیق از نوع صنعتی بوده و از کارخانه صبا کاشی عسگران (تیران، اصفهان) تهیه گردید.

وزن پودر سرامیک موردنیاز جهت ساخت سرامیک بدون افزودن آرد چوب (به‌عنوان شاهد)، طبق رابطه (۱) محاسبه شد.

$$D = \frac{m}{V} \quad \text{رابطه (۱)}$$

در این رابطه، D دانسیته پودر سرامیک (۱/۴ گرم بر سانتی‌مترمکعب) و V حجم نهایی قطعه سرامیک است که متناسب با ابعاد قالب به‌دست می‌آید. طبق رابطه ذکر شده، ۱۵ میلی‌لیتر آب مقطر به ۳۳/۶ گرم پودر سرامیک افزوده و به کمک همزن کاملاً مخلوط شد. آرد چوب با اندازه ابعادی ۴۰ و ۸۰ مش، هرکدام به‌صورت جداگانه با نسبت‌های متفاوت ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی به پودر سرامیک افزوده و پس از اضافه کردن آب مقطر به‌خوبی با یکدیگر مخلوط شدند. دوغاب به‌دست آمده درون قالب‌های چوبی با ابعاد ۶*۲*۲ سانتی‌متر قالب‌ریزی شد و قالب‌ها برای مدت یک هفته در محیط آزمایشگاه قرار داده شدند تا هوا خشک شوند. پس از این زمان، نمونه‌های سرامیکی هوا خشک شده از قالب جدا و به کوره الکتریکی منتقل شدند؛ عملیات پخت در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، برای مدت زمان ۵۰ دقیقه انجام شد. در جدول (۱) کدبندی قراردادی استفاده شده برای تفکیک تیمارها، متناسب با متغیرهای ساخت نشان داده شده است.

جدول ۱- کدگذاری تیمارها بر اساس فاکتورهای متغیر ساخت.

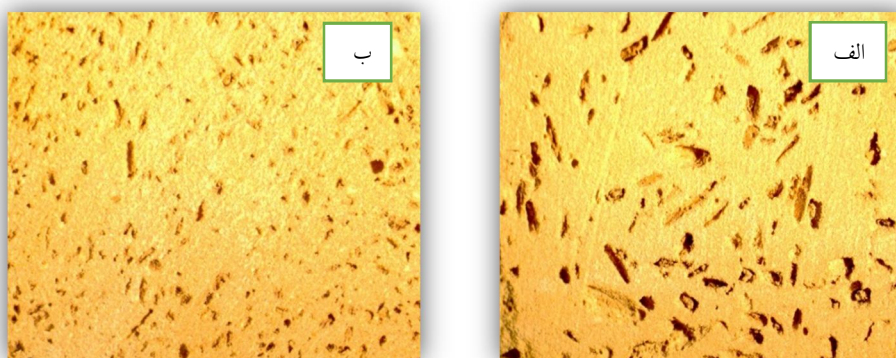
Table 1. Coding of treatments based on fabrication variable factors.

نوع تیمار	کد
شاهد (سرامیک بدون افزودن آرد چوب)	t
کامپوزیت کربن-سرامیک با افزودن 5 درصد وزنی آرد چوب مش 40	b 40-5
کامپوزیت کربن-سرامیک با افزودن 10 درصد وزنی آرد چوب مش 40	b 40-10
کامپوزیت کربن-سرامیک با افزودن 15 درصد وزنی آرد چوب مش 40	b 40-15
کامپوزیت کربن-سرامیک با افزودن 5 درصد وزنی آرد چوب مش 80	b 80-5
کامپوزیت کربن-سرامیک با افزودن 10 درصد وزنی آرد چوب مش 80	b 80-10
کامپوزیت کربن-سرامیک با افزودن 15 درصد وزنی آرد چوب مش 80	b 80-15

جهت بررسی ریزساختار کامپوزیت‌های ساخته شده، از استریوسکوپ (اولیمپوس، مدل SZX16) و میکروسکوپ الکترونی پوششی گسیل میدان^۱ (FE-SEM) مدل Hitachi S-4800 استفاده شد. دانسیته کامپوزیت‌های کربن-سرامیک ساخته شده با استفاده از رابطه (۱) محاسبه شد. وزن نمونه‌ها به وسیله ترازوی دیجیتالی با دقت ۰/۰۰۱ گرم تعیین گردید. جهت حجم‌سنجی دقیق آزمون‌ها، با توجه عدم تقارن وجوه آن‌ها از روشی ابتکاری استفاده شد. در این روش تصویر سه‌بعدی حجم نمونه با فشردن آن بر روی قالبی پر شده از خمیر مجسمه‌سازی تهیه و پس از خارج نمودن اصل نمونه، محل فرورفتگی ایجاد شده در قالب با آب پر شد که با وزن‌سنجی مقدار آب لازم جهت پر نمودن اثر سرامیک در خمیر، حجم نمونه‌ها با سطح اطمینان قابل قبول محاسبه گردید. برای ارزیابی چگونگی توزیع فاز کربن درون بستر سرامیکی کامپوزیت‌های ساخته شده، از سطح شکست نمونه‌ها به کمک استریوسکوپ تصویربرداری و با استفاده از نرم‌افزار پردازشگر تصویر (Image J) مشاهدات کیفی کمی شد.

جهت بررسی کارایی جذب فلز کادمیوم توسط فیلترهای کامپوزیتی کربن-سرامیک، میزان کادمیوم باقی‌مانده در محلول استاندارد تهیه شده، پس از تماس مستقیم با کامپوزیت کربن-سرامیک ساخته شده 80-15 b و نمونه شاهد t در شرایط مختلف آزمون، اندازه‌گیری و نتایج مورد تحلیل و مقایسه قرار گرفت.

1. Field Emission Scanning Electron Microscopy



شکل ۱- تصاویر استریومیکروسکوپ از سطح شکست کامپوزیت‌های کربن-سرامیک ساخته شده از اختلاط ۱۵ درصد وزنی آردچوب اولیه با اندازه ذرات الف- ۴۰ و ب- ۸۰ مش.

Figure 1. Stereomicroscope images of the fracture surface of the fabricated carbon-ceramic composites made by mixing 15 wt. % initial wood flour in two different particle sizes (mesh); a) 40 and b) 80.

محلول استاندارد^۱ فلز کادمیوم (1000 mg/L) از انحلال نمک کادمیوم $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ در آب دیونیزه تهیه شد. با داشتن جرم ملکولی کادمیوم ($112/41$ گرم)، جرم ملکولی نمک کادمیوم ($308/47$ گرم) و نیز درصد خلوص نمک کادمیوم (99%)، میزان نمک کادمیوم مورد نیاز برای ساخت محلول محاسبه گردید و محلول مادری تهیه شد. جهت بررسی اثر متغیرهای pH، زمان، دما، دوز جاذب و غلظت اولیه فلز کادمیوم بر درصد حذف کادمیوم از محلول آبی، 100 میلی‌گرم محلول فلز کادمیوم در بالنی 250 میلی‌لیتری آماده و مقدار مشخصی از جاذب به هر بالن اضافه شد و بالن مذکور روی شیکر قرار گرفت. پس از اتمام زمان واکنش، فاز مایع ظرف با روش فیلتراسیون جدا و برای تعیین مقدار فلز جذب شده از دستگاه جذب اتمی، استفاده شد. جدول (۲) سطوح متغیرهای مورد بررسی را نشان می‌دهد.

درصد حذف فلز کادمیوم در هر آزمایش با استفاده از رابطه (۲) به‌دست آمد:

$$\text{درصد حذف} = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100 \quad \text{رابطه (۲)}$$

در این رابطه c_0 و c_e به‌ترتیب بیان‌گر، غلظت اولیه و غلظت نهایی فلز کادمیوم بر حسب میلی‌گرم بر لیتر می‌باشند.

1- Stock solution

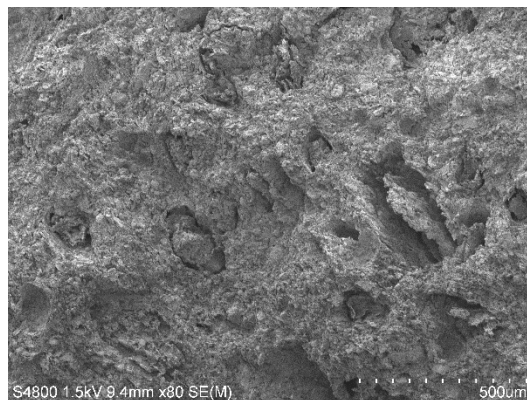
جدول ۲- فاکتورهای متغیر در آزمون جذب کادمیوم

Table 2- Variable factors in cadmium adsorption testing

متغیر	pH	غلظت اولیه کادمیوم (mg/L)	دما (°C)	زمان (min)	دوز جاذب (g)
pH	4-8	10	25	60	0.1
غلظت اولیه کادمیوم	5	5-50	25	60	0.1
دما	5	10	18-45	60	0.1
زمان	5	10	25	15-120	0.1
دوز جاذب	5	10	25	60	0.1-0.4

نتایج

شکل (۲) میکروگراف FE-SEM تهیه شده از سطح شکست نمونه‌ای از کامپوزیت کربن-سرامیک ساخته شده را نشان می‌دهد. توزیع مناسب ذرات آرد چوب پیرولیز شده و کربن به‌جای مانده درون بستر سرامیکی به‌خوبی مشهود است.

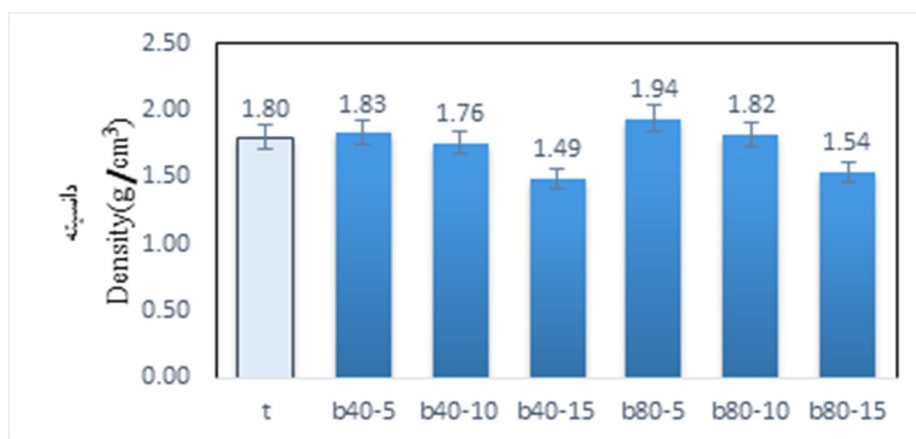


شکل ۲- ریزنگاره‌ی FE-SEM از سطح شکست کامپوزیت کربن-سرامیک ساخته شده.

Figure 2. FE-SEM micrograph from a fracture surface of the fabricated carbon-ceramic composite.

شکل (۳) نمودار ستونی مقایسه دانسیته سرامیک شاهد و کامپوزیت‌های کربن-سرامیک ساخته شده را نشان می‌دهد. روند کلی تغییرات نشان داد که با افزایش نسبت درصد وزنی آرد چوب ترکیبی با پودر سرامیک، دانسیته کامپوزیت کربن-سرامیک ساخته شده به‌صورت معنادار کاهش یافت. همچنین آزمون مقایسه میانگین‌ها در سطح اطمینان ۹۵ درصد نشان داد، اثر اندازه ذرات آرد چوب

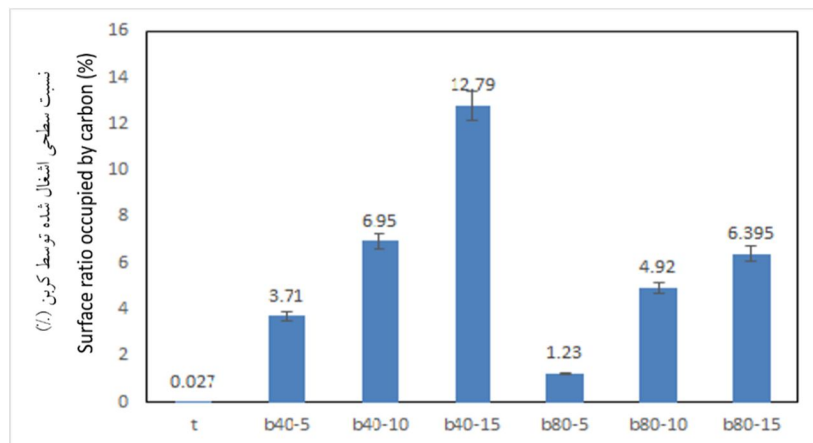
اولیه استفاده شده در ترکیب با پودر سرامیک، بر دانسیته کامپوزیت‌های کربن-سرامیک ساخته شده معنادار بود؛ به طوری که می‌توان بیان نمود، در نسبت درصد وزنی برابر اختلاط آرد چوب با پودر سرامیک، کامپوزیت‌های کربن-سرامیک ساخته شده از اختلاط ذرات آرد چوب درشت‌تر، دانسیته کمتری داشتند.



شکل ۳- تأثیر ابعاد و مقدار درصد وزنی آرد چوب بر دانسیته کامپوزیت‌های کربن-سرامیک ساخته شده.

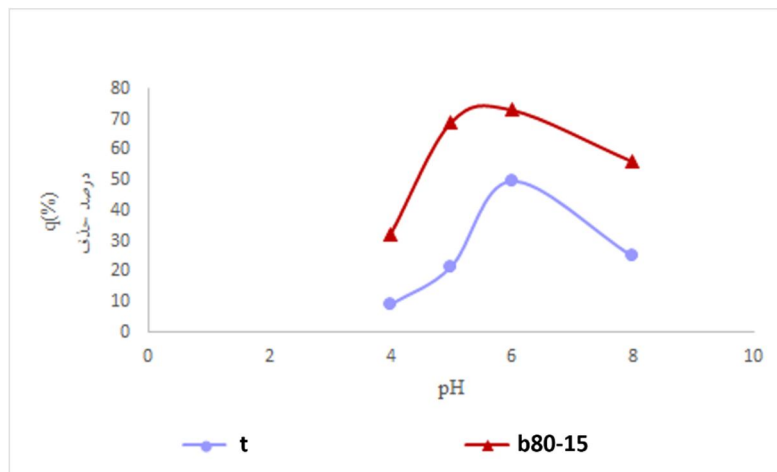
Figure 3. Effect of wood flour particle size and content (wt. %) on density of the fabricated carbon-ceramic composites.

نتایج حاصل از برآورد سطح اشغال شده توسط جزء کربنی در سطح شکست کامپوزیت‌های ساخته شده، به‌عنوان شاخصی از توزیع حجمی فاز کربن حاصل از پیرولیز، در شکل (۴) ارائه شده است. تحلیل ریزنگاره‌های استریومیکروسکوپ به‌دست آمده از سطح شکست کامپوزیت‌های سرامیکی ساخته شده دلالت بر آن داشت که بقایای کربنیزه ناشی از حضور ذرات آرد چوب مش ۴۰ در مقایسه با مش ۸۰ سطح اشغال بزرگتری را در فاز ماتریس سرامیکی پدید آوردند که این تفاوت در سطح اطمینان ۹۵ درصد معنادار بود. این بدان معناست که حجم اشغالی فاز کربن به‌جای مانده از پیرولیز ذرات آرد چوب بزرگ‌تر درون ماتریس سرامیکی بیشتر است.



شکل ۴- اثر ابعاد و نسبت درصد وزنی آرد چوب بر نسبت سطحی اشغال شده توسط کربن درون بستر سرامیکی.
Figure 4. Effect of wood flour particle size and content (wt. %) on surface ratio occupied by carbon in ceramic matrix.

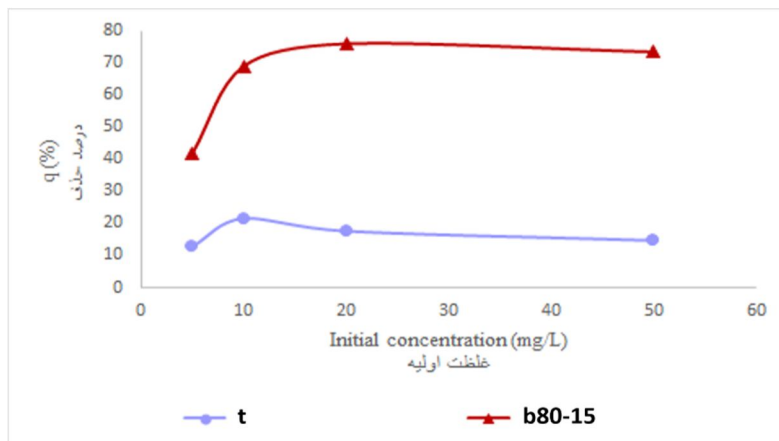
تعیین pH بهینه جهت حذف فلز کادمیوم از محلول آبی: در شکل (۵)، نمودار ارتباط درصد حذف فلز کادمیوم با تغییرات pH محلول آبی نشان داده شده است. حداقل درصد حذف برای سرامیک و کامپوزیت کربن- سرامیک حاصل از افزودن ۱۵ درصد وزنی آرد چوب، به ترتیب برابر ۹/۱ و ۳۲/۳ درصد، در pH برابر ۴ به دست آمد. با افزایش pH درصد حذف کادمیوم افزایش یافت، به طوری که در pH برابر ۶ به حداکثر مقدار خود، به ترتیب ۴۹/۷ و ۷۳/۱ درصد، رسید. با افزایش pH از ۶ به ۸، درصد حذف با روندی متفاوت از قبل کاهش یافت. داده‌ها نشان می‌دهند، جذب سطحی کادمیوم کاملاً متأثر از pH محیط جذب است؛ چرا که احتمالاً pH بر ویژگی‌های سطح جاذب و راندمان جذب تأثیرگذار است. همچنین درصد حذف آلاینده با حضور فاز کربن در بستر سرامیک افزایش یافت. در سطوح pH پایین غلظت یون H^+ در محلول بالا بوده و این کاتیون با کاتیون‌های کادمیوم برای نشستن روی مکان‌های جذب رقابت می‌کند و به علت غلظت بالای یون H^+ ، جذب کادمیوم توسط جاذب کاهش می‌یابد. در pH بالاتر و در محیط قلیایی، غلظت OH^- بالا بوده و رسوب کادمیوم رخ می‌دهد (غفوریان و همکاران، ۲۰۱۱). الور^۱ و همکاران نیز pH برابر ۶ را به عنوان pH بهینه جهت حذف کادمیوم توسط خاکستر زیتون معرفی نمودند (۲).



شکل ۵- اثر pH بر جذب سطحی کادمیوم.
Figure 5. Effect of pH on adsorption of cadmium.

تعیین غلظت بهینه کادمیوم جهت حذف آن از محلول آبی: اثر غلظت اولیه کادمیوم بر درصد حذف آن توسط سرامیک و کامپوزیت کربن-سرامیک در شکل (۶) نشان داده شده است. اثر تغییرات غلظت کادمیوم در چهار سطح (۵ تا ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) مورد بررسی قرار گرفت. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت اولیه کادمیوم از ۵ به ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، درصد حذف ابتدا افزایش یافت و سپس ثابت شد. به‌طوری که بیشترین بازده حذف کادمیوم مربوط به غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر برای نمونه سرامیک خالص و ۲۰ میلی‌گرم در لیتر برای کامپوزیت کربن-سرامیک بود که به ترتیب برابر ۲۱/۶ و ۷۶/۰۵ درصد محاسبه گردید. احتمالاً در غلظت‌های پایین‌تر جایگاه‌های جذب بیشتری برای جذب کاتیون‌های فلز کادمیوم در دسترس است و یون‌های کادمیوم قادراند با مکان‌های جذب موجود بر سطح جاذب واکنش داده و در نتیجه بازده جذب افزایش می‌یابد. کاردام^۱ و همکاران (۲۰۱۴) از نانوفیبر سلولز به‌عنوان جاذب برای حذف کادمیوم، نیکل و سرب از محلول‌های آبی استفاده کردند. ایشان بیان نمودند که افزایش غلظت اولیه کادمیوم بر روی بازده حذف تأثیر منفی دارد (۱۰). در تحقیق حاضر، با توجه به نتایج به‌دست آمده، غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر به‌عنوان حداکثر مقدار بهینه سطح غلظت کاتیون فلز آلاینده کادمیوم مشخص گردید.

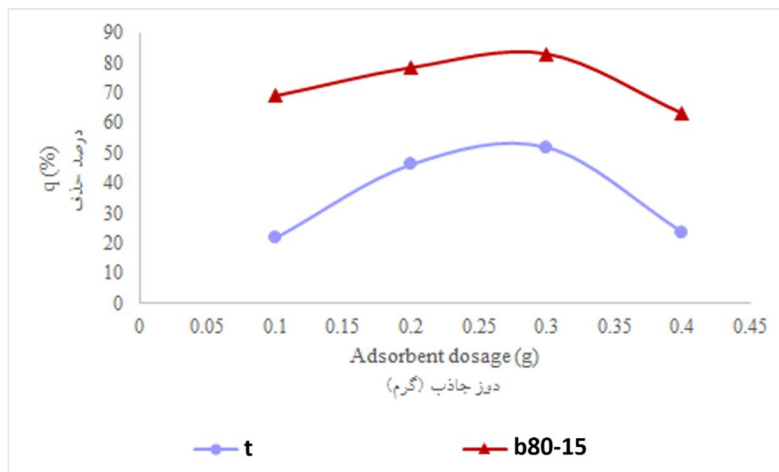
1- Kardam



شکل ۶- اثر غلظت اولیه فلز کادمیوم بر جذب سطحی کادمیوم.

Figure 6. Effect of initial cadmium concentration on adsorption of cadmium.

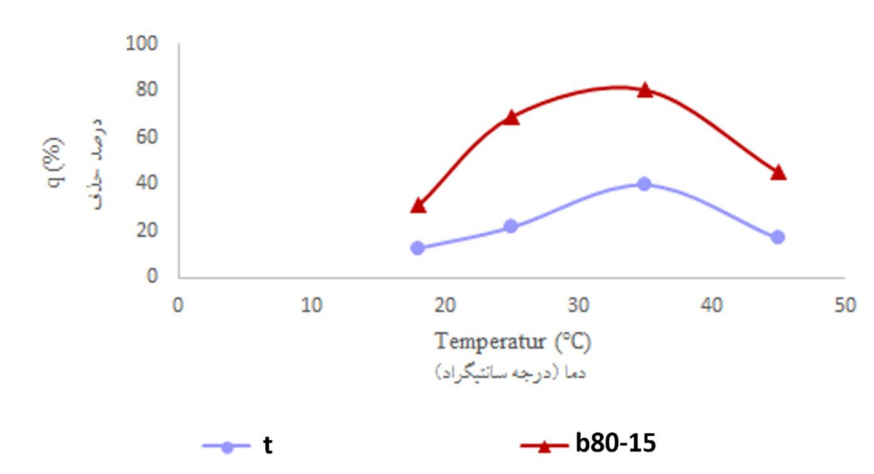
بررسی اثر دوز جاذب بر بازده حذف فلز سنگین کادمیوم: شکل (۷) بازده حذف کادمیوم را متأثر از میزان دوز جاذب نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش میزان جاذب از ۰/۱ تا ۰/۳ گرم بر لیتر، بازده جذب از ۲۱/۶ و ۴۱/۸ درصد به ترتیب برای نمونه سرامیک و کامپوزیت کربن-سرامیک به ۵۱/۹ و ۸۳ درصد افزایش و سپس کاهش یافت. با افزایش دوز جاذب، تعداد جایگاه‌های جذب قابل دسترس افزایش یافته و کارایی جاذب برای حذف کادمیوم افزایش می‌یابد. از طرفی افزایش مقدار جاذب، احتمال برخورد جاذب با کاتیون‌های کادمیوم را افزایش داده و سبب افزایش جذب کادمیوم می‌شود تا زمانی که با افزایش جاذب دیگر تغییر عمده‌ای در میزان جذب مشاهده نشده و فرایند جذب به تعادل برسد. در این بررسی، با افزایش میزان دوز جاذب از ۰/۳ تا ۱ گرم بر لیتر، تغییر چندانی در بازده جذب کادمیوم مشاهده نگردید و لذا مقدار ۰/۳ گرم بر لیتر به‌عنوان دوز بهینه جاذب برای حذف کادمیوم تشخیص داده شد. نیا^۱ و همکاران (۲۰۰۹) قابلیت آلومینای فعال را در جذب سطحی فلزات سنگین سرب و کادمیوم از محلول‌های آبی بررسی نمودند. بر اساس نتایج بخشی از تحقیق، ایشان اعلام نمودند که با افزایش مقدار دوز جاذب از ۱ به ۵ گرم بر لیتر، حذف فلز کادمیوم بسیار سریع انجام شد؛ در حالی که با افزایش دوز جاذب از ۵ به ۱۰ گرم بر لیتر سرعت حذف کادمیوم کاهش یافت و در مقادیر بیشتر از ۱۰ گرم بر لیتر میزان حذف کادمیوم بدون تغییر ثابت ماند (۱۳).



شکل ۷- اثر دوز جاذب بر جذب سطحی کادمیوم.

Figure 7. Effect of adsorbent dose on adsorption of cadmium.

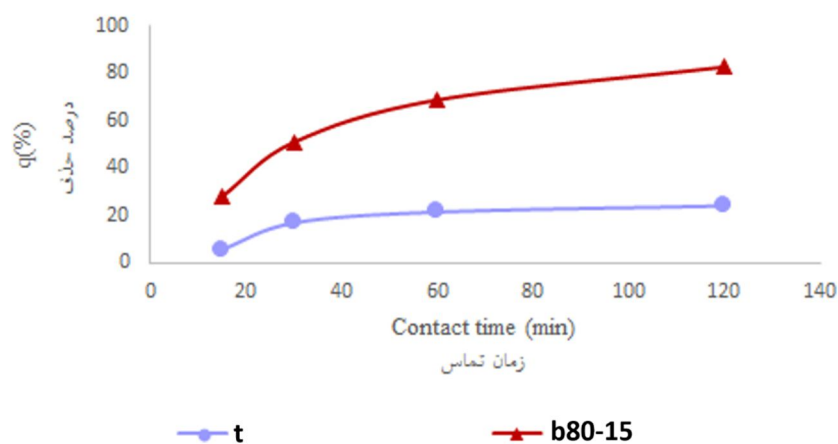
تعیین دمای بهینه جهت حذف فلز کادمیوم از محلول آبی: در شکل (۸) روند تغییرات درصد حذف فلز کادمیوم با تغییرات دما نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزایش دمای محیط آبی با بازده حذف نسبت مستقیم دارد. با افزایش دما از ۱۵ تا ۳۵ درجه سانتی‌گراد، میزان بازده حذف به ترتیب برای نمونه سرامیک و کامپوزیت کربن-سرامیک از ۱۲/۶ و ۳۰/۹ درصد به ۳۹/۷ و ۸۰/۵ درصد افزایش یافت. بیشترین میزان بازده حذف در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد مشاهده شد. افزایش دما منجر به افزایش سرعت جذب سطحی کادمیوم در جاذب می‌شود که این امر به سبب بالا رفتن سرعت برخورد یون‌های کادمیوم به سطح جاذب است. دمای بالاتر از ۳۵ درجه سانتی‌گراد باعث تغییر در ساختار جاذب، کاهش سرعت نفوذ یون کادمیوم در لایه‌های جاذب و بنابراین کاهش توانایی جذب کادمیوم می‌گردد (۱). کریمی تکانلو و همکاران (۲۰۱۵) از نانوذرات مغناطیسی آهن جهت حذف فلز کادمیوم استفاده نمودند. ایشان پس از بررسی اثر تغییرات دما بر میزان جذب کادمیوم بیان نمودند که با افزایش دما میزان جذب تا دمای ۳۰ درجه افزایش یافت (۱۱).



شکل ۸- اثر دمای جذب بر جذب سطحی کادمیوم.

Figure 8. Effect of adsorption temperature on adsorption of cadmium.

تعیین زمان بهینه جهت حذف فلز کادمیوم از محلول آبی: شکل (۹) بیانگر اثر مدت زمان تماس جاذب و محلول آبی محتوی آلاینده کادمیوم بر حذف این فلز سنگین است. این آزمون برای بازه زمانی ۱۵ تا ۱۲۰ دقیقه انجام شد. همان‌طور که نمودار نشان می‌دهد، با افزایش مدت زمان تماس جاذب با محلول، درصد حذف فلز افزایش یافت. این نتایج نشان می‌دهد با گذشت زمان سایت‌های جذب همچنان دارای ظرفیت جذب فلز کادمیوم از محلول آبی بوده است؛ اما به تدریج سایت‌های اشغال نشده کمتری برای جذب یون کادمیوم وجود خواهد داشت. بنابراین می‌توان گفت جذب کادمیوم در دو مرحله تند و کند صورت می‌گیرد (۶). کریمی تکانلو و همکاران (۲۰۱۴) در مطالعه روی امکان استفاده از نانوذرات مغناطیسی آهن جهت حذف فلز کادمیوم، اثر تغییرات زمان بر میزان جذب تا ۶۰ دقیقه را مورد بررسی قرار دادند و مشخص شد با افزایش زمان تماس تا ۱۰ دقیقه اول میزان جذب افزایش یافت و پس از ۱۰ دقیقه، افزایش زمان تماس تأثیر چندانی در افزایش میزان جذب یون‌های کادمیوم نداشت (۱۱). این در حالی است که در پژوهش حاضر، ۷۰ درصد جذب در ۶۰ دقیقه اول تماس جاذب با محلول اتفاق افتاد.



شکل ۹- اثر زمان تماس در جذب سطحی کادمیوم.

Figure 9. Effect of contact time on adsorption of cadmium.

نتیجه‌گیری

ترکیب آرد چوب با اندازه ذرات و نسبت درصدهای وزنی متفاوت با پودر سرامیک و پخت تحت شرایط کنترل شده تا تف‌جوشی جزئی می‌تواند منجر به ساخت خانواده جدیدی از کامپوزیت‌های ماتریس سرامیکی حاوی پرکننده کربنی گردد که دامنه کاربردی سرامیک‌ها را توسعه می‌دهد. نتایج این تحقیق نشان داد، افزودن ۱۵ درصد آرد چوب در پودر سرامیک، دانسته محصول نهایی را به صورت معنادار کاهش داد. همچنین اثر اختلاف اندازه ذرات آرد چوب (مش ۴۰ و ۸۰) روی دانسته کامپوزیت کربن- سرامیک ساخته شده معنادار بود. ریزنگاره‌های FE-SEM و استریومیکروسکوپ به وضوح حضور فاز کربن در بستر سرامیکی کامپوزیت‌های ساخته شده را تأیید نموده و پراکنش مناسب فاز کربن درون ماتریس سرامیکی را نشان دادند. با توجه به نتایج فاز یک، کامپوزیت کربن- سرامیک حاوی ۱۵ درصد آرد چوب مش ۸۰ برای آزمون کارایی در حذف فلز سنگین کادمیوم انتخاب شد؛ چرا که بر اساس تئوری با کاهش اندازه ذرات، سطح ویژه افزایش می‌یابد که این مسأله در عملکرد فیلتر کامپوزیتی- سرامیکی ساخته شده از اهمیت بسزایی برخوردار بود. در مقایسه، فیلتر کامپوزیتی کربن- سرامیک به صورت معنادار عملکرد بهتری را در بازده حذف و جذب کادمیوم از محیط آبی نسبت به سرامیک خالص نشان داد. آزمون‌های صورت گرفته بر روی عوامل مؤثر بر جذب کادمیوم توسط کامپوزیت کربن- سرامیک ساخته شده، بهترین بازده حذف را در pH برابر ۶، غلظت

کاتیون کادمیوم برابر ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار دوز جاذب ۰/۳ گرم بر لیتر، دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد و زمان ۶۰ دقیقه نشان داد. به‌عنوان یک نتیجه‌گیری کلی می‌توان بیان نمود که کامپوزیت کربن-سرامیک ساخته شده با توجه به هزینه پایین مواد اولیه و سهولت فرایند ساخت و نیز بازده حذف بالا، به‌عنوان یک فیلتر کارآمد جهت حذف فلز سنگین کادمیوم از محلول‌های آبی قابل توصیه است.

منابع

1. Alizadeh, R., Abedini, S., Nabi bidhendi, Gh., Amou abedini, Gh. 2011. Removal of lead from battery industry wastewater using magnetic nanoparticles. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 34(1): 71-77. (In Persian)
2. Elouear, Z., Bouzid, J., Boujelben, N., Feki, M., and Montiel, A. 2008. The use of exhausted olive cake ash (EOCA) as a low cost adsorbent for the removal of toxic metal ions from aqueous solutions. *Fuel*, 87(12): 2582-2589.
3. Colombo, P. 2008. Engineering porosity in polymer-derived ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(7): 1389-1395.
4. Enayati, A.A., Nazerani Hooshmand, H., Doosthoseini, K., Jahan Latibari, A., and Rahimi S. 2012. Evaluation of the properties of wood sawdust-cement perforated blocks. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 27(2): 294-305. (In Persian)
5. Gawryla, M.D., and Schiraldi, D.A. 2009. Novel absorbent materials created via ice templating. *Macromolecular Materials and Engineering*, 294(9): 570-574.
6. Ghafourian, H., Ahmadi, F., and Malekian, F. 2010. Separation of cadmium using multi wall carbon nanotube and powder activated carbon new adsorber, GA-2009. *Journal of Marine Science and Technology Research*, 14(4): 1-8. (In Persian)
7. Hammel, E.C., Ighodaro, O.R., and Okoli, O.I. 2014. Processing and properties of advanced porous ceramics: An application based review. *Ceramics International*. 40(10): 15351-15370.
8. Ishizaki, K., Komarneui, S., and Nanko, M. 1998 *Porous Materials, Process Technology and Application*, KluwerAcademic Publishers.
9. Jamshidi, A.H., Najafi, A., Arab, N., and Ghahhari, M. 2012. The effect of the most important factors in the manufacture of ceramic foam filters based on silicon carbide for use in the iron casting industry. *Journal of New Materials*. 3(2): 69-78. (In Persian)
10. Kardam, A., Raj, K.R., Srivastava, S., and Srivastava, M.M. 2014. Nanocellulose fibers for biosorption of cadmium, nickel, and lead ions from

- aqueous solution. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 16(2): 385-393.
11. Karimi Takanlu, L., Farzadkia, M., Mahvi, A.H., Esrafiy, A., Golshan, M. 2013. Optimization of adsorption process of Cadmium ions from synthetic wastewater using synthesized iron magnetic nanoparticles (Fe₃O₄). *Iranian Journal of Health and Environment*. 7(2): 171-184. (In Persian)
 12. Miri1, S.M.M., Masteri Farahani, M.R., and Rasouli, D. 2015. The surface properties of poplar (*Populus deltoids*) wood treated with nano copper oxide. *Journal of Wood and Forest Science and Technology*, 22(3): 207-220. (In Persian)
 13. Naiya, T.K., Bhattacharya, A.K., and Das, S.K. 2009. Adsorption of Cd (II) and Pb (II) from aqueous solutions on activated alumina. *Journal of colloid and interface science*, 333(1): 14-26.
 14. Ren, G., Jin, Y., Zhang, C., Gu, H., and Qu, J. 2015. Characteristics of *Bacillus* sp. PZ-1 and its biosorption to Pb (II). *Ecotoxicology and environmental safety*, 117: 141-148.
 15. Sadighzadeh, A., Nedaie, B., Bagheri, M., and Fathi, D. 2009. Constructing High Temperature Resistant Membranes Separating Molecules and Particles. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 47: 38-42.
 16. Sharifi, H., Divandarri, M., and Khavandi, A.R. 2010. Porous ceramics: production methods, properties and applications. Tenth Conference on Manufacturing Engineering Iran. (In Persian)
 17. Shokouhi, R., Ehsani, H.R., and Tarlani Azar, M. 2014. Evaluation of the efficiency of lead and cadmium metals from aqueous solution by calcareous coral granules. *Journal of Environmental Science and Technology*. 16(60): 109-121. (In Persian)
 18. Yamane, H., Shirai, T., Morito, H., Yamada, T., Hasegawa, Y., and Ikeda, T. 2011. Fabrication of porous SiC ceramics having pores shaped with Si grain templates. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(3): 409-413.
 19. Yanik, J., Kornmayer, C., Saglam, M., Yüksel, M. 2007. Fast pyrolysis of agricultural wastes: Characterization of pyrolysis products. *Fuel Processing Technology*, 88(10): 942-947.
 20. Zuo, C.Y., Li, Q.S., Peng, G.R., and Xing, G.Z. 2011. Manufacture of biomorphic Al₂O₃ ceramics using filter paper as template. *Progress in Natural Science: Materials International*, 21(6): 455-459.



Gorgan University of Agricultural
Sciences and Natural Resources

J. of Wood & Forest Science and Technology, Vol. 23 (3), 2016

<http://jwfst.gau.ac.ir>

Utilization of Wood Flour in Fabricating a Carbon-Ceramic Composite and Its Evaluation for Cadmium Adsorption from Aqueous Solutions

M. Aghababaei Komshehche¹, *M. Mashkour², H. Yousefi² and H. Rezaei³

¹M.Sc. Student, Dept., of Wood Engineering and Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, ²Assistant Prof., Dept., of Wood Engineering and Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources,

³Assistant Prof., Dept., of Environmental Science, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources

Received: 01/09/2016 ; Accepted: 05/27/2016

Abstract

Background and objectives: Because of some unique features such as high thermal stability, low heat transfer coefficient, desirable resistance to wear and corrosion, and catalytic activity, composites and ceramic porous substrates can be used under more difficult conditions compared to metals, glass, and porous polymers. Due to these features, ceramics have found a broad spectrum of industrial applications including the production of industrial filters. This article deals with production and evaluation of the efficiency of ceramic filters that contain pyrolyzed particles of wood flour with the purpose of removing the heavy metal cadmium from aqueous environments. Separate utilization of ceramic materials and lignocellulosic materials in removal of heavy metals, given the positive environmental features of these materials, has become the focus of attention of researchers for several years. Use of these materials in combination with each other in the form of composite filters can increase their efficiency and length of useful life and expand the range of their applications. This article introduces a simple and cost-effective method for manufacturing ceramic-composite filters that contain a discontinuous carbon phase and were very capable in removing the heavy metal cadmium from aqueous environments because they utilize the synergistic effect of an organic and a mineral phase.

Materials and methods: 40 and 80 mesh Paulownia wood flour was prepared as the source for the carbonized lignocellulosic filler phase and was mixed with ceramic powder obtained from a ceramic manufacturing factory with the weight

*Corresponding author: mashkour@gau.ac.ir

ratios of 5, 10, and 15% (dry weight basis). Water was added to the mixture to prepare ceramic grout, which was cast in wooden molds designed beforehand. After several days, the air-dried ceramic samples were removed from the molds and transferred to an induction furnace for pyroprocessing. The ceramic substrates were pyroprocessed at 1100°C for 50 minutes for partial sintering. During the pyroprocessing process, particles of wood flour added inside the ceramic matrix substrate were carbonized under the influence of increased temperature and insufficient oxygen supply. A field emission scanning electron microscope (FE-SEM) and density determination were used to evaluate the distribution of the organic phase and the porosity of the structure of the carbon-ceramic composite that was made. Furthermore, the effects of the parameters of pH, contact time, temperature, cadmium concentration, and the adsorbent dose on the degree of cadmium adsorption by the manufactured composite were studied.

Results: Adding wood flour to the ceramic substrate made it porous and decreased its density. Results showed the effects of the weight ratio and of the size of wood flour particles on the density of the manufactured carbon-ceramic composite were significant. Stereomicroscopic and EF-SEM micrographs indicated the presence and uniform distribution of the carbon phase inside the ceramic substrate of the manufactured composite. Moreover, results showed the maximum cadmium removal from the aqueous solution happened at pH 6, cadmium concentration of 10 mg/l, adsorbent dose of 0.3 g/l, temperature of 35°C, and contact time of 60 minutes.

Conclusions: As a general conclusion, we can say that, considering the low cost of the raw materials and the easy manufacturing process and the high removal efficiency, the manufactured carbon-ceramic composite can be recommended as an efficient filter for removing the heavy metal cadmium from aqueous solutions.

Keywords: Carbon-ceramic composite, Wood flour, Cadmium, Removal efficiency, Density