



دانشگاه گوارش و منابع طبیعی

نشریه پژوهش‌های حفاظت آب و خاک

جلد بیست و هفتم، شماره اول، ۱۳۹۹

۱۰۹-۱۳۶

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

DOI: 10.22069/jwsc.2020.15741.3095

حذف سرب از محلول‌های آبی با استفاده از بیوچار و بیوماس هسته زیتون با سیستم جذب سطحی: مطالعات هم‌دما و سینتیک

مهناز احمدی^۱، *محمدامیر دلاور^۲، احمد گلچین^۳ و اکبر حسنی^۴

^۱دانش آموخته کارشناسی ارشد گروه علوم خاک، دانشگاه زنجان، ^۲دانشیار گروه علوم خاک، دانشگاه زنجان،

^۳استاد گروه علوم خاک، دانشگاه زنجان، ^۴استادیار گروه علوم خاک، دانشگاه زنجان

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۷/۲۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۶/۲۳

چکیده

سابقه و هدف: امروزه با توجه به تأثیر آلاینده‌ها بر سلامت عمومی موجودات زنده و انسان‌ها، شناسایی روش‌های حذف آلاینده‌های سمی از منابع آبی، امری کاملاً ضروری است. در حال حاضر استفاده از مواد جاذب در دسترس، زائد و ارزان‌قیمت مانند بیوچار، به‌عنوان جایگزینی مناسب در برابر روش‌های پرهزینه برای حذف فلزات سنگین از محیط آب متداول شده است. هدف این پژوهش مطالعه و بررسی جذب سرب از محلول‌های آبی توسط بیوچار تهیه شده از هسته زیتون و مطالعه اثر زمان تماس، پ‌هاس محلول، غلظت اولیه محلول، مقادیر جاذب و بررسی هم‌دماها و سینتیک فرآیند حذف سرب است.

مواد و روش‌ها: بیوچار هسته زیتون در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس به مدت یک ساعت در شرایط بدون اکسیژن با تزریق گاز نیتروژن تولید گردید. ویژگی بیوچار و بیوماس هسته زیتون با میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز تعیین شد. سطح ویژه با روش متیلن‌بلو و مقادیر کربن، هیدروژن و نیتروژن با دستگاه CHN آنالیز تعیین گردید. اثر زمان تماس (۰/۵ تا ۱۶ ساعت)، پ‌هاس محلول از ۲ تا ۸، مقدار جاذب از ۰/۲ تا ۱۰ گرم بر لیتر و غلظت سرب از ۲۵ تا ۲۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر بر کارایی حذف سرب از محلول آبی بررسی شد. هم‌دماهای جذب توسط مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ انجام شد.

یافته‌ها: طبق نتایج، ظرفیت تبادل کاتیونی بیوچار هسته زیتون و بیوماس زیتون به ترتیب برابر با ۵۷/۴۲ و ۸/۱۲۵ سانتی‌مول بار بر کیلوگرم به‌دست آمد. مقدار سطح ویژه در بیوچار و بیوماس هسته زیتون به ترتیب ۱۳/۲ و ۳/۹۲ مترمربع بر گرم بود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تأیید کرد که بیوچار هسته زیتون نسبت به بیوماس هسته زیتون خلل و فرج بیشتری دارد. درصد کربن در بیوچار تهیه شده ۱/۵ برابر بیش‌تر از بیوماس هسته زیتون بود. نتایج جذب نشان داد که مقدار ۳۱ تا ۷۱ درصد از عنصر سرب در طی زمان تماس توسط بیوچار از

* مسئول مکاتبه: amir-delavar@znu.ac.ir

محلول آبی حذف شد. بیش‌ترین میزان جذب بعد از ۸ ساعت مشاهده گردید. مقدار جذب سرب با افزایش پ‌هاش محلول تا حدود پنج افزایش و سپس کاهش نشان داد. میزان بهینه جاذب برای بیوچار زیتون مقدار ۴ گرم بر لیتر به‌دست آمد. نتایج نشان داد که جذب یون سرب توسط بیوچار زیتون از مدل هم‌دمای لانگمویر تبعیت می‌کند. نتایج سینتیک نشان داد که جذب سرب با مدل سینتیک معادله شبه مرتبه دوم ($R^2=0.99$) مطابقت دارد.

نتیجه‌گیری: با توجه به جنبه‌های اقتصادی تولید ترکیب بیوچار زیتون به‌عنوان جاذبی مناسب، کارآمد و ارزان‌قیمت برای حذف سرب توصیه می‌شود. این یافته‌ها می‌تواند اطلاعات مفیدی برای مدیریت زیست‌محیطی در زمینه حذف سرب در اطراف کارخانه‌های تولید سرب و مناطق آلوده استان زنجان ارائه دهد.

واژه‌های کلیدی: آلودگی منابع آب، بیوماس زیتون، لانگمویر، مدل‌های سینتیک، هم‌دمای جذب

مقدمه

و در نهایت مرگ، از نتایج مسمومیت حاد با عنصر سرب است (۳۷). استانداردهای کیفیت آب آشامیدنی برای عنصر سرب در اکثر کشورهای توسعه‌یافته بر اساس معیار سازمان بهداشت جهانی حداکثر ۰/۰۵ میلی‌گرم بر لیتر است (۴۳). بر اساس استاندارد تهیه‌شده توسط سازمان حفاظت محیط‌زیست کشور مقدار مجاز سرب در آب آشامیدنی ۰/۱ میلی‌گرم بر لیتر تعیین شده است (۱۲).

روش‌های مرسوم که برای حذف عناصر بالقوه سمی از محیط‌های آبی استفاده می‌شود شامل روش‌های جذب روی کربن فعال، رسوب، استفاده از رزین‌های تبادل یونی^۳ و تصفیه غشایی^۴ است (۴۱) که امروزه اغلب نامناسب شناخته شده‌اند، زیرا اختلالات قابل توجهی در محیط‌زیست ایجاد کرده و به لحاظ اقتصادی نیز در مقیاس‌های بزرگ غیرممکن می‌باشند (۱۸)؛ بنابراین، استفاده از فناوری‌های مؤثر برای حذف این عنصر آلاینده از محیط‌های آبی قبل از ورود و ذخیره در محیط طبیعی لازم است (۴۸). استفاده از ترکیبات بیوچار یکی از روش‌های مؤثر از نظر هزینه برای حذف عناصر بالقوه سمی به‌خصوص

توسعه سریع فعالیت‌های صنعتی و شهری مقادیر بسیار زیادی از ضایعات صنعتی و عناصر بالقوه سمی را به آب‌های سطحی و زیرزمینی اضافه کرده و باعث بروز مشکلات جدی زیست‌محیطی و بهداشتی فراوان می‌شوند (۶). وجود فلزات سنگین در محیط‌زیست با توجه به عوارض جانبی که بر سلامت انسان، گیاهان آبی و جانوران دارد، یکی از نگرانی‌های اصلی جامعه جهانی است (۳۵ و ۳۶). عناصر سنگین سرب، مس، کادمیم و نیکل غیرقابل تجزیه هستند و در اندام‌های مختلف موجودات زنده تجمع یافته و باعث بروز آسیب‌های جدی بر سلامت انسان‌ها و مشکلات جدی زیست‌محیطی و بهداشتی می‌شوند (۲۵) و به‌دلیل انتشار گسترده در محیط‌های طبیعی سلامت عمومی را تهدید می‌کنند (۲۱).

سرب در محیط‌زیست نه‌تنها از طریق عملیات معدن‌کاوی، فعالیت‌های ذوب فلز، آفت‌کش‌ها، لجن فاضلاب، کودهای دامی و کمپوست به محیط‌زیست اضافه می‌شوند بلکه دود خروجی از وسایل نقلیه نیز عامل افزایش این عنصر در منابع مختلف هوا، آب و خاک است (۲ و ۳۵). اختلال در عملکرد کلیه‌ها، کبد، مغز، سیستم عصبی مرکزی و بروز بیماری‌های مزمن

- 1- Adsorption on activated carbons
- 2- Precipitation
- 3- Ion exchange resins
- 4- Membrane filtration

بالاتر سریع‌تر است (۲۹). آن‌ها سهم نسبی ترکیبات معدنی و گروه‌های عاملی آلی بیوچار در مکانیسم حذف سرب در پ‌هاش برابر با ۲ تا ۵ را مورد مطالعه قرار دادند و نتیجه گرفتند که بیش‌ترین جذب سرب در پ‌هاش برابر با ۵ و به‌صورت سیلیکات فسفات سرب انجام می‌شود.

استان زنجان به‌دلیل انجام فعالیت‌های صنعتی، تمرکز واحدهای فرآوری سرب و روی، وجود معدن انگوران، کارخانه‌ها و مراکز صنعتی مرتبط، دارای آلودگی‌های فراوان در منابع آب، خاک و گیاه توسط عناصر سنگین سرب، روی و کادمیم است (۱۱). آلودگی‌ها در بسیاری از موارد به منابع آب مانند رودخانه‌های دائمی و فصلی، چشمه‌ها، قنوات و چاه‌ها منتقل شده است (۳۱). حذف این عناصر آلاینده توسط کاربرد روش‌های ارزان‌قیمت و مؤثر امری کاملاً ضروری به‌نظر می‌رسد. از طرفی، آب و هوای طارم در استان زنجان شرایط مناسبی برای کشت و رشد گونه زیتون ایجاد کرده و کارخانه‌های متعدد روغن‌کشی زیتون در این منطقه مستقر شده است. پسماند این صنایع به فراوانی و با قیمت بسیار کم (عمدتاً رایگان) قابل‌دسترس است. ضمن آن‌که تجمع آن در اطراف صنایع باعث آلودگی محیط‌زیست و شرایط نامساعد این مناطق می‌گردد. پسماند زیتون^۲ ترکیبی از تفاله و هسته زیتون است که طی فرآیند روغن‌کشی تولید و به‌عنوان سوخت زیستی، کود و خوراک دام استفاده می‌شود. ساختار آن شامل ترکیبات آلی، لیگنوسلولزی، پلی‌فنول، آمینواسید و روغن با مکان‌های سطحی برای جذب فلزات سنگین است (۱۶). این پسماند حاوی ۳۵ تا ۷۰ درصد رطوبت است و به‌دلیل تولید شیرابه، انبارداری مناسبی برای آن انجام نمی‌شود. این پسماند حاوی ۲۰ تا ۲۵ درصد چربی خام است که اگر در مجاورت هوای آزاد قرار

در غلظت‌های کم تا متوسط عناصر سنگین در محیط‌های آبی است (۱۹ و ۲۱). بیوچار به‌عنوان یک ماده غنی از کربن، دانه‌ریز و متخلخل تعریف‌شده که محصول تجزیه حرارتی بیوماس در شرایط عدم وجود اکسیژن و دمای پایین است (۲۶). مطالعات بسیار زیادی در خصوص استفاده از بیوچارهای تهیه‌شده از بقایای زائد کشاورزی برای حذف عناصر سنگین به انجام رسیده است (۳۲ و ۴۸). استفاده از این ترکیبات ضمن کاهش هزینه‌ها و دوستدار محیط‌زیست بودن، یکی از راه‌های حذف مؤثر عناصر سنگین است (۴۴). دومر و همکاران (۲۰۱۶) جذب و واجذب فلزات سنگین (کادمیم، مس، سرب و روی) را در بیوچارهای به‌دست آمده از نیشکر، باگاس و کرچک (۳۵۰ درجه سانتی‌گراد)، پسماند جنگل‌های اکالیپتوس و پوست نارگیل سبز (۴۲۰ درجه سانتی‌گراد) در آب را مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها مشاهده کردند که بیوچارهای استفاده شده تا حدود ۹۵ درصد از فلزات مورد مطالعه را از آب آلوده حذف کردند (۱۰). این پژوهشگران گزارش کردند که جذب از مدل فروندلیچ خطی پیروی کرده و گزارش کردند که مقدار واجذب برای عنصر سرب کم‌تر از ۵ درصد بوده و روند جذب عمدتاً غیرقابل‌برگشت است، بنابراین بیوچارها به‌طور بالقوه می‌توانند در اصلاح آلودگی مورد استفاده قرار گیرند. لو و همکاران (۲۰۱۲) جذب سطحی سرب توسط بیوچار مشتق شده از لجن فاضلاب را مورد بررسی قرار داده و گزارش کردند که بیوچار به‌دست آمده از طریق آشکافت لجن فاضلاب به‌طور مؤثری می‌تواند موجب حذف سرب از محلول‌های آبی اسیدی با ظرفیت‌های مختلف شود. همچنین این پژوهشگران مشاهده کردند که فرآیندهای جذب سرب از معادله شبه مرتبه دوم سینتیک^۱ پیروی می‌کند و در پ‌هاش

2- Olive waste

1- Pseudo-second order kinetic

هسته زیتون پودر شده برای تولید بیوچار از طریق روش آتشکافت آرام^۲ در داخل لوله کوارتزی یک کوره الکتریکی دارای نیتروژن با جریان ۲۰۰ میلی‌لیتر در دقیقه و فاقد اکسیژن در حرارت ۶۰۰ درجه سلسیوس با افزایش ۱۷ درجه سلسیوس در هر دقیقه به مدت یک ساعت قرار داده شد (۴۵). نمونه‌های بیوچار تهیه‌شده برای حذف ناخالصی‌ها چندین بار با آب مقطر شستشو و در آن خشک‌شده و برای مراحل بعدی آزمایش نگهداری شدند.

مقادیر کربن، هیدروژن و نیتروژن در بیوچار و بیوماس هسته زیتون با استفاده از دستگاه کربن، هیدروژن و نیتروژن آنالیزر مدل لکو^۳ مرکز پژوهش‌های متالورژی رازی تهران تعیین گردید. سطح ویژه بیوچار و بیوماس با استفاده از روش جذب متیلن‌بلو تعیین گردید (۲۴). مورفولوژی سطح نمونه با استفاده از مطالعات تصویربرداری توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی^۴ مدل وگا تی‌اسکن ال‌ام‌یو^۵ مرکز پژوهش‌های متالورژی رازی تهران تعیین شد. به‌منظور شناسایی بهتر از گروه‌های عامل موجود در بیوماس و بیوچار تولیدشده، طیف‌سنجی به‌روش تبدیل فوریر اشعه مادون‌قرمز ترکیب ذکرشده با استفاده از دستگاه مدل پرکین‌المر^۶ در محدوده عدد موجی 400 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} و توسط پخش شدن نمونه در قرص کلرید باریم انجام شد. پ‌هش نمونه‌ها در سوسپانسیون با نسبت یک به پنج (بیوچار- آب) توسط دستگاه پ‌هش‌متر اندازه‌گیری شد. ظرفیت تبادل کاتیونی و قابلیت هدایت الکتریکی نمونه‌های بیوچار با استفاده از روش گاسکین و همکاران (۲۰۰۸) اندازه‌گیری شد (۱۷).

گیرد، چربی موجود اکسیدشده و تولید بوی نامطبوع می‌کند و به همین دلیل نمی‌تواند مورد استفاده دام قرار گیرد. این ترکیب به‌واسطه داشتن مواد مغذی لازم بستر مناسبی برای کشت میکروارگانیسم‌ها شده و با تولید بوی نامطبوع موجب آلودگی محیط‌زیست می‌شود (۹)، از این رو پسماند زیتون به‌عنوان منبع ارزان و قابل دسترس که به فراوانی یافت می‌شود (۵)، می‌تواند جایگزین مناسبی برای تهیه تولید بیوچار در نظر گرفته شود.

هدف از انجام این پژوهش، بررسی استفاده از ضایعات کارخانه زیتون (هسته زیتون) به‌عنوان یک جاذب ارزان‌قیمت، در جذب و حذف عنصر سنگین سرب از محیط آبی است. در این پژوهش ابتدا به بررسی جذب سرب از محلول آبی توسط بیوچار تهیه‌شده از هسته زیتون پرداخته‌شده و سپس مطالعه اثر عوامل مختلف مانند زمان تماس، پ‌هش محلول، غلظت اولیه محلول، دما و مقادیر جاذب و بررسی هم‌دما و سینتیک فرآیند حذف سرب توسط ترکیب بیوچار بیوماس هسته زیتون مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی مورد استفاده برای تجزیه‌های آزمایشگاهی دارای درجه شیمیایی A بودند. برای تهیه محلول‌های مورد استفاده از آب مقطر دو بار تقطیرشده با قابلیت هدایت الکتریکی $0/2$ میکروزیمنس بر سانتی‌متر استفاده شد. نترات سرب ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)، اسید نیتریک و سود از شرکت شیمیایی کم‌لب^۱ خریداری شد. هسته‌های زیتون از شهرستان طارم جمع‌آوری شد. هسته‌های زیتون با آب شهری شستشو داده‌شده و سپس در دمای ۸۰ درجه سلسیوس خشک و به‌صورت پودر یکنواخت با ابعاد $0/5$ تا 1 میلی‌متر آسیاب شدند.

1- Chemlab

2- Slow Pyrolysis
3- CHN elemental analyzer, Leco
2- Scanning electron microscope, SEM
5- VEGA/TESCAN-LMU
6- Fourier transform infrared spectrometer spectrum, FTIR Perkin Elmer

باقی مانده ماده جذب شونده را در محلول در دمای ثابت تعادل مشخص می کند (۲۲). در این مرحله از پژوهش ابتدا محلول هایی با غلظت ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۳۰۰، ۶۰۰، ۱۰۰۰، ۱۵۰۰ و ۲۵۰۰ میلی گرم بر لیتر سرب تهیه و پس از تنظیم پ هاش و مقدار جاذب بهینه به اردن های حاوی ۵۰ میلی لیتر از هر محلول اضافه شده و بر روی شیکر قرار گرفت. پس از گذشت مدت زمان تماس غلظت سرب محلول ها با دستگاه جذب اتمی قرائت شد. آزمایش در سه تکرار انجام و میانگین آن ها گزارش گردید. در تمام آزمایش ها مقدار جذب عنصر سرب با اندازه گیری اختلاف بین غلظت محلول اولیه و غلظت نهایی تعیین و ظرفیت جذب جاذب ها با استفاده از رابطه ۱ اندازه گیری شد.

$$q_e = \left(\frac{C_0 - C_e}{m} \right) V \quad (1)$$

که در آن، q_e ظرفیت جذب سرب توسط جاذب بر حسب میلی گرم بر گرم (mg.g^{-1})، C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی غلظت های اولیه و تعادلی فلز در محلول بر حسب میلی گرم بر گرم، V حجم محلول به لیتر و m جرم جاذب بر حسب گرم است. مقادیر درصد جذب سرب توسط بیوچار با استفاده از رابطه ۲ تعیین گردید.

$$\% \text{ Removal} = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

که در آن، C_0 غلظت های اولیه و C_1 غلظت های نهایی سرب در محلول بر حسب میلی گرم بر گرم است. پس از آن رابطه های لانگمویر^۲ و فروندلیچ^۳ توسط نرم افزار اکسل نسخه ۲۰۱۰ برای توصیف داده های جذب معادلات خطی بر روی داده ها برازش داده شد. معادله های هم دمای به کار رفته و پارامترهای آن ها در جدول ۱ نشان داده شده است.

به منظور بررسی تأثیر زمان و پ هاش بر جذب سرب، ۵۰ میلی لیتر از محلول با غلظت ۱۵۰ میلی گرم در لیتر نترات سرب داخل ارلن با حجم ۱۰۰ میلی لیتر ریخته و به هر یک ۰/۱ گرم (معادل غلظت ۲ گرم بر لیتر) از بیوماس هسته زیتون و بیوچار هسته زیتون اضافه و بر روی شیکر با دور ۳۰۰ دور در دقیقه قرار داده شد. نمونه ها پس از گذشت زمان های ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰، ۴۸۰، ۹۶۰، ۱۴۴۰، ۱۸۰۰ و ۲۴۰۰ دقیقه، سانتریفیوژ و غلظت سرب موجود در محلول ها توسط دستگاه جذب اتمی مدل واریان^۱ قرائت شد.

برای بررسی تأثیر پ هاش بر مقدار جذب سرب از محلول آبی، ابتدا پ هاش محلول با غلظت ۱۵۰ میلی گرم در لیتر سرب، به وسیله اسید نیتریک و سود با غلظت ۰/۱ مولار بین ۲ تا ۸ تنظیم شد. سپس به ۵۰ میلی لیتر از هر محلول مقدار ۰/۱ گرم از بیوماس و بیوچار هسته زیتون اضافه و در مدت زمان بهینه تماس (۴۸۰ دقیقه) که از نتیجه آزمایش مرحله قبل به دست آمده بود بر روی شیکر با دور ۳۰۰ دور در دقیقه قرار داده شده و غلظت سرب موجود در محلول توسط دستگاه جذب اتمی مدل واریان قرائت شد.

به منظور بررسی تأثیر مقدار جاذب بر میزان جذب سرب، ابتدا پ هاش محلول ۱۵۰ میلی گرم بر گرم سرب توسط اسید نیتریک و سود در پ هاش بهینه پنج تنظیم شد. سپس به ارلن های حاوی ۵۰ میلی لیتر از محلول سرب مقادیر ۰/۲، ۰/۵، ۰/۷۵، ۱، ۱/۲۵، ۱/۷۵، ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ گرم بر لیتر از جاذب اضافه و در زمان تماس بهینه به دست آمده هم زده شد. غلظت عنصر سرب موجود در محلول توسط دستگاه جذب اتمی مدل واریان قرائت شد.

مطالعات تعادلی که ظرفیت جاذب و جذب شونده را بیان می کند توسط هم دماهای جذب مشخص می شود که نسبت بین مقادیر جذب شده و مقدار

2- Langmuir
3- Freundlich

1- Atomic Absorption Spectrophotometer Varian

است. جوزف و همکاران (۲۰۰۹) و ماجور و همکاران (۲۰۱۰) در خصوص کاربرد بیوچار در افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی به واسطه ایجاد سطوح دارای بار منفی در نتیجه کاربرد این مواد در خاک اشاره کرده‌اند (۲۳ و ۳۰). افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی می‌تواند به دلیل افزایش در برخی از گروه‌های عاملی دارای اکسیژن در سطوح بیوچار نیز باشد (۲۷). پهاش اندازه‌گیری شده در ترکیب بیوچار هسته زیتون مقدار ۱۰/۲۶ و در ترکیب سوسپانسیون بیوماس هسته زیتون ۶/۵۱ بود. نتایج اندازه‌گیری سطح ویژه جاذب‌ها با استفاده از متیلن‌بلو نشان داد که مقدار این ویژگی در بیوچار هسته زیتون و بیوماس هسته زیتون به ترتیب ۱۳/۲ و ۳/۹۲ مترمربع بر گرم است که به دلیل افزایش سطح جذب‌کننده طی فرآیند آتشکافت است. بالاتر بودن این ویژگی با نتایج سایر پژوهشگران همخوانی دارد (۱۳ و ۲۳). اندازه‌گیری افزایش ظرفیت تبادل کاتیونی با شواهد تصاویر به‌دست‌آمده از میکروسکپ الکترونی روبشی نیز تأیید شد (شکل ۱). همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود بیوچار تهیه‌شده (BO) نسبت به بیوماس هسته زیتون (O) دارای خلل و فرج بیشتری است و این سطح متخلخل یکی از عواملی است که قابلیت جذب در بیوچار را افزایش داده است. خلل و فرج‌های متعدد باعث افزایش نسبت سطح به حجم جاذب شده که در نتیجه می‌تواند سبب افزایش میزان جذب شود. نتایج تجزیه کربن، نیتروژن و هیدروژن در ترکیب بیوماس هسته زیتون (۵۰/۲۱) و بیوچار زیتون (۷۱/۳۱) نشان داد که مقادیر درصد کربن در بیوچار تهیه‌شده تقریباً ۱/۵ برابر بیشتر از کربن موجود در بیوماس هسته زیتون است. مقادیر هیدروژن در بیوماس هسته زیتون ۳/۸ برابر بیشتر از هیدروژن موجود در بیوچار تهیه‌شده و مقادیر نیتروژن در هر دو منبع بسیار پایین است.

علاوه بر مطالعه تعادل، سینتیک جذب نیز در یک فرآیند از اهمیت فراوانی برخوردار است. معادله‌های مختلفی برای بررسی رفتار سینتیکی جذب وجود دارد. پرکاربردترین آن‌ها معادله شبه مرتبه اول^۱ و شبه مرتبه دوم^۲ است (۳۴). در این بخش معادله‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، معادله ساده ایلویچ^۳ و تابع توان^۴ بررسی شدند که معادله‌های مربوط و شرح ویژگی‌های معادله‌ها در جدول ۲ نشان داده شده است. خطای استاندارد^۵ از رابطه ۳ محاسبه شد:

$$SE = \left[\frac{\sum (M - M^*)^2}{n - 2} \right]^{0.5} \quad (3)$$

که در آن، M مقدار فلز اندازه‌گیری شده و M* مقدار فلز برآورد شده از مدل و n تعداد مشاهده‌ها است. مدلی که بیشترین ضریب تبیین و کمترین خطای استاندارد را داشته باشد بهترین مدل توصیف‌کننده داده‌های جذبی است.

نتایج و بحث

مقادیر ویژگی‌های مختلف پهاش، قابلیت هدایت الکتریکی، سطح ویژه و مقدار درصد کربن، نیتروژن و هیدروژن در بیوماس و بیوچار تهیه‌شده هسته زیتون در جدول ۳ نشان داده شده است. بر اساس نتایج به‌دست‌آمده ظرفیت تبادل کاتیونی بیوچار هسته زیتون و بیوماس زیتون به ترتیب برابر با ۵۷/۴۲ و ۸/۱۲۵ سانتی‌مول بار بر کیلوگرم اندازه‌گیری شد. ترکیب بیوچار هسته زیتون به واسطه فرآیند آتشکافت حفرات فراوانی در سطح بیوماس زیتون به وجود آورده که در نتیجه دارای مقادیر ظرفیت جذب بیشتری شده

- 1- Pseudo-first order kinetic model
- 2- Pseudo-second order kinetic model
- 3- Simple elovich model
- 4- Power function equation model
- 5- Standard Error

جدول ۱- هم‌دماها و روابط خطی آنها.

Table 1. Isotherms and their linear relationships.

| پارامترها Parameter | معادله هم‌دما Isotherm equations | هم‌دما Isotherm |
|---|---|------------------------|
| C_e : غلظت فلز در حالت تعادل ($mg\ l^{-1}$), مقدار ماده جذب‌شده به‌ازای یک واحد جرم جاذب در حالت تعادل ($mg\ g^{-1}$), ظرفیت جذب ($mg\ g^{-1}$) و b : ثابت لانگمیر مربوط به انرژی جذب ($l\ mg^{-1}$). | $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} b} + \frac{C_e}{q_{max}}$ | لانگمیر Langmuir |
| K_f : شاخصی برای ظرفیت جذب، l/n : شدت جذب. | $\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$ | فروندلیچ Freundlich |

جدول ۲- معادله‌های سینتیکی جذب.

Table 2. Adsorption kinetic equations.

| پارامترها Parameter | معادله سینتیک Kinetic equations | سینتیک Kinetics |
|---|--|--|
| q_t : مقدار جذب در زمان t , q_e : مقدار جذب در زمان تعادل، k_1 : ثابت سرعت جذب و t : زمان | $\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_{1ads}}{2.303} t$ | شبه مرتبه اول Pseudo-first order kinetic |
| k_2 : ثابت سرعت جذب | $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_{2ads} q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$ | شبه مرتبه دوم Pseudo-second order kinetic |
| a : نرخ جذب اولیه و b : ثابت واجذب | $q_t = a + 2.303b \log t$ | معادله ساده ایلویچ Simple elovich model |
| a : نرخ جذب اولیه و b : ثابت واجذب و qt : مقدار جذب در زمان t | $\log q_t = \log a + b \log t$ | تابع توان Power function equation |

جدول ۳- ویژگی‌های اندازه‌گیری شده در بیوماس هسته زیتون و بیوچار.

Table 3. Measured parameters in olive biomass and biochar.

| ظرفیت تبادل کاتیونی | پ‌هاش | قابلیت هدایت الکتریکی | مساحت سطح | کربن | هیدروژن | نیتروژن | |
|------------------------------|-------------|-----------------------|-----------------------------------|----------|----------|----------|-------------------------------|
| CEC ($Cmol(+) Kg^{-1}$) | pH (1:5) | EC (dSm^{-1}) | Surface area ($m^2\ g^{-1}$) | C (%) | H (%) | N (%) | |
| 8.13 | 6.51 | 0.13 | 3.92 | 50.21 | 6.53 | <0.05 | بیوماس زیتون Olive Biomass |
| 57.42 | 10.26 | 0.08 | 13.20 | 73.31 | 1.78 | <0.05 | بیوچار زیتون Olive Biochar |

گروه‌های عاملی در انواع جاذب‌ها است (۸).
پیک‌های طیف‌سنجی به‌روش تبدیل فوریه اشعه
مادون‌قرمز بیوماس هسته زیتون و بیوچار هسته زیتون
(ترکیب غنی از کربن و گروه‌های آروماتیک) برای

اطلاع از وضعیت ساختار شیمیایی جاذب برای
درک پروسه‌های جذب اهمیت فراوان دارد (۱۷).
استفاده از تکنیک طیف‌سنجی به‌روش تبدیل فوریه
اشعه مادون‌قرمز روشی مناسب برای تشخیص

۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و میزان جذب دو گرم بر لیتر مطالعه شد. نتایج تأثیر پ‌هاش بر جذب سرب توسط بیوچار هسته زیتون در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود ظرفیت حذف با افزایش پ‌هاش از ۲ تا ۵ روند افزایشی داشته و در پ‌هاش معادل ۵ به حداکثر مقدار خود می‌رسد. در این پ‌هاش درصد حذف سرب برای بیوچار ۵۸/۶ درصد بود. با افزایش پ‌هاش از ۵ تا ۸ در صد میزان جذب مجدداً کاهش یافت. پایین بودن مقادیر درصد حذف سرب در پ‌هاش پایین به دلیل رقابت بین یون‌های هیدروژن با عنصر سرب برای تصرف مکان‌های جذبی است (۴۲). با افزایش پ‌هاش بارهای منفی سطحی جاذب‌ها افزایش یافته که این شرایط باعث افزایش مقدار در صد جذب عنصر سرب می‌شود. در پ‌هاش بالاتر از ۵ نیز به دلیل تشکیل هیدروکسید سرب، یون‌های فلزی عنصر سرب رسوب کرده و مقدار جذب کاهش می‌یابد (۴ و ۲۸). نتایج به دست آمده در این پژوهش با نتایج لیو و ژانگ (۲۰۰۹) مطابقت دارد.

مطالعه تأثیر مقدار جاذب بر فرآیند جذب یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های مطالعات جذبی محسوب می‌شود. با افزایش مقدار جاذب مکان‌های در دسترس برای جذب افزایش یافته و کارایی جذب بیش‌تر می‌گردد (۱۳). نتایج به دست آمده از اثر جاذب بر جذب یون‌های سرب در غلظت ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر و پ‌هاش پنج در شکل ۵ نشان داده شده است. بر اساس نتایج به دست آمده با افزایش مقدار جاذب از ۰/۲ تا ۱۰ گرم در لیتر میزان جذب افزایش یافته است. حداکثر مقدار جذب برای بیوچار هسته زیتون ۴ گرم بر لیتر به دست آمد که در این مقدار جذب به حداکثر مقدار خود رسیده و بعد از این مقدار جذب کاهش و سپس به مقدار ثابتی می‌رسد. از طرف دیگر، با افزایش مقادیر جاذب از مقدار بهینه، تغییر

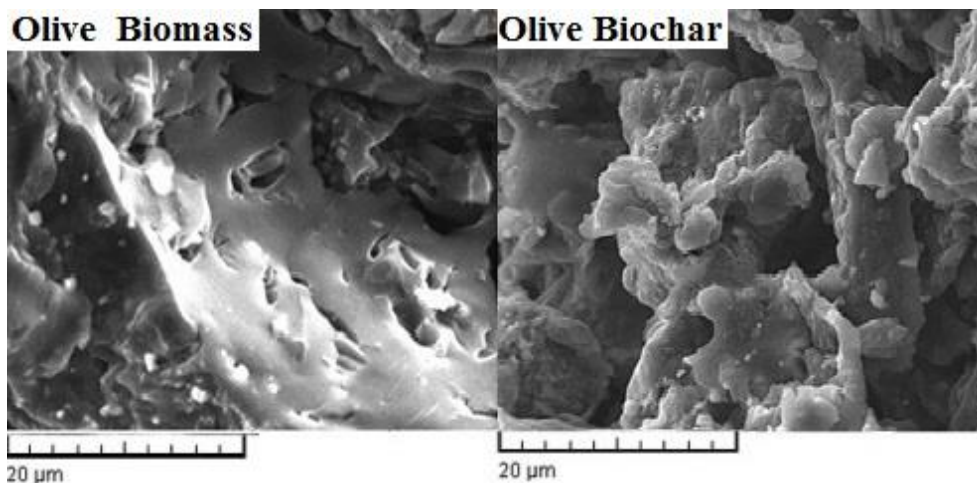
شناسایی گروه‌های عاملی استفاده شد. اطلاعات باندها نشان می‌دهند که در طی عمل آتشکافت به واسطه حرارت در میزان گروه‌های عاملی بیوماس خام هسته زیتون تغییرات شیمیایی روی داده است (شکل ۲). پیک مشاهده شده در ناحیه 3400 cm^{-1} بیانگر وجود گروه NH و OH است. پیک موجود در ناحیه 2921 cm^{-1} مربوط به گروه C-H است. پیک ناحیه 2851 cm^{-1} مربوط به گروه C-H و پیک 1634 cm^{-1} مربوط به C=C و حلقه آروماتیک و پیک 1736 cm^{-1} نشان‌دهنده گروه C=O و پیک 1384 cm^{-1} مربوط به گروه C-O است. حضور این طیف‌ها تأییدی بر حضور گروه‌های عاملی در پسماند زیتون است که می‌تواند در فرآیند جذب یون‌های فلزی مؤثر باشند (۳۹).

تأثیر زمان تماس بر روی کارایی جذب با تغییر زمان از زمان ۳۰ دقیقه تا ۱۶ ساعت بررسی شد. شکل ۳ تأثیر زمان تماس را بر کارایی حذف سرب نشان می‌دهد. با توجه به نمودار فوق مشاهده می‌شود که زمان بهینه تماس برای بیوماس هسته زیتون و بیوچار ۴۸۰ دقیقه است. مقدار جذب در زمان‌های اولیه بسیار سریع و دارای شیب افزایشی است و با افزایش زمان تماس از ۳۰ دقیقه تا ۴۸۰ دقیقه راندمان جذب از ۳۱/۴ درصد تا ۷۱/۶ درصد افزایش می‌یابد. مقدار جذب در بیوچار در زمان‌های ابتدایی به دلیل جذب فیزیکی جاذب‌ها خیلی سریع و در مراحل بعدی آهسته‌تر است. در زمان‌های اولیه تعداد زیادی از مکان‌های خالی سطح برای جذب در دسترس بوده و بعد از مدتی با اشغال مکان‌های خالی سطح به دلیل نیروهای دافعه شیب نمودار جذب کاهش یافته و در نهایت جذب به حالت اشباع می‌رسد (۷).

پ‌هاش یکی از ویژگی‌های مهم در فرآیند جذب است. پ‌هاش محلول به عنوان یکی از ویژگی‌های جذب در محدوده دو تا هشت با غلظت یون سرب

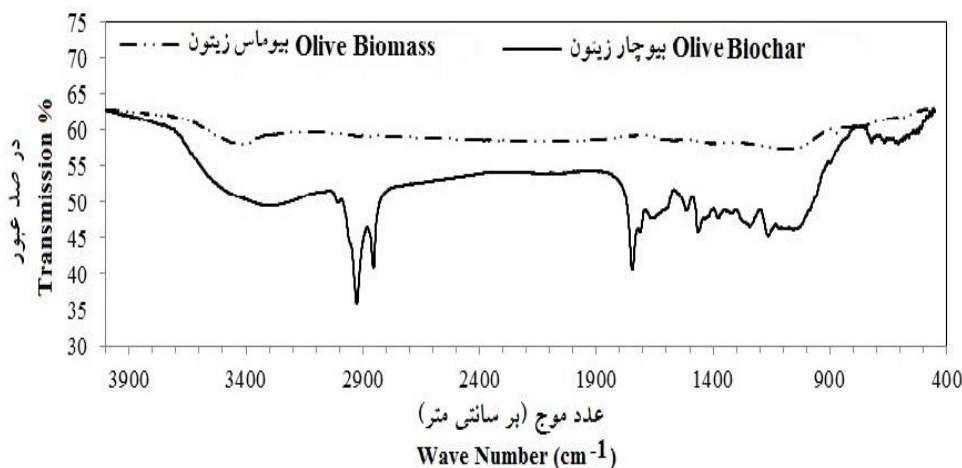
همکاران (۲۰۱۰) در پژوهشی نتیجه گرفتند که با افزایش مقدار جاذب، تغییر فراوانی در میزان جذب مشاهده شده که این افزایش به دلیل افزایش تعداد مکان‌های جذبی است (۱).

محسوسی در مقدار جذب مشاهده نمی‌شود. با افزایش مقدار جاذب مکان‌های فعال در سطح جاذب افزایش یافته و فضای سطحی بیشتری برای جذب وجود خواهد داشت که در نتیجه نفوذ یون‌های فلزی به مکان‌های جذب بیشتر خواهد شد (۲۰). افخمی و



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی بیوماس زیتون، بیوچار زیتون.

Figure 1. Scanning electron microscope images of olive biomass and olive biochar.



شکل ۲- طیف‌سنجی تبدیل فوری.

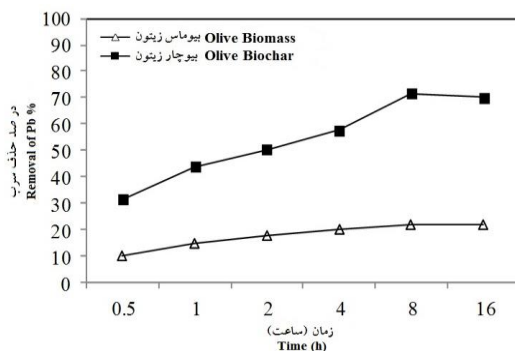
Figure 2. Fourier transform spectroscopy.

می‌باید. فدایی و همکاران (۲۰۱۳) در پژوهشی نتیجه گرفتند که با افزایش غلظت اولیه و با توجه به ثابت بودن مقدار جاذب، نسبت یون‌ها در محلول به جاذب

نتایج تأثیر غلظت سرب بر جذب در شکل ۶ نشان داده شده است. نتایج تجزیه و تحلیل نشان داد که با کاهش غلظت اولیه محلول مقدار جذب افزایش

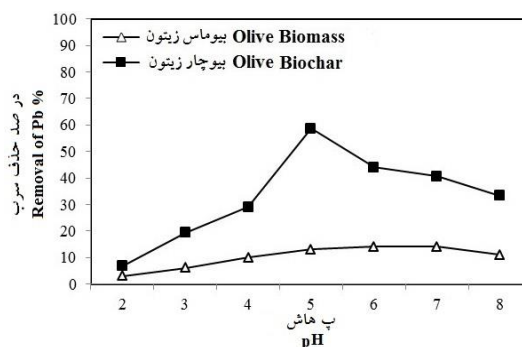
که با افزایش مواد جذب‌شونده روی جاذب مکان‌های جذب به سرعت اشباع‌شده و در نتیجه راندمان حذف کاهش می‌یابد (۴۶).

افزایش می‌یابد و در نتیجه مکان‌های کم‌تری برای جذب در اختیار یون‌ها قرار می‌گیرد (۱۴)، در نتیجه درصد جذب کاهش می‌یابد که با نتایج این پژوهش مطابقت دارد. ظفر و همکاران (۲۰۰۷) گزارش کردند



شکل ۳- تأثیر زمان بر حذف سرب.

Figure 3. The effect of time on the removal of lead.



شکل ۴- تأثیر pH بر میزان حذف یون‌های سرب.

Figure 4. Effect of pH on the removal of lead ions.

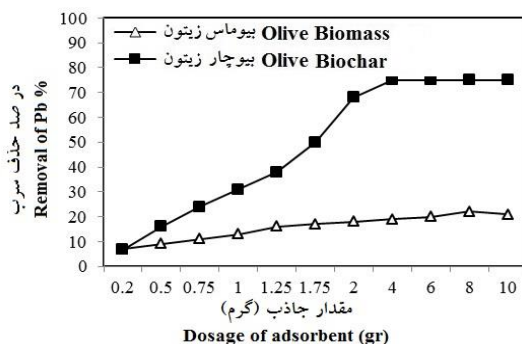
توزیع می‌شوند (۴۰). بالا بودن مقدار b مدل لانگمیر برای جذب سرب توسط بیوجار هسته زیتون نشان‌دهنده تمایل بیشتر بیوجار هسته زیتون برای جذب سرب است. برای جاذب استفاده‌شده در این مطالعه مقدار ضریب تبیین مدل لانگمیر بالاتر از مدل فرندولیچ بود که نشان‌دهنده تناسب خوب مدل تک‌لایه‌ای برای جذب سرب در این جاذب و تطابق بیشتر با نتایج آزمایشگاهی است. مدل لانگمیر نشان‌دهنده همگون بودن احتمالی مکان‌های جذب بر

مدل‌های لانگمیر و فرندولیچ برای برآزش داده‌های تجربی هم‌دمای مورد استفاده قرار گرفت ضرایب مدل‌ها و ضرایب همبستگی مدل‌ها در جدول ۴ و شکل ۷ نشان داده شده است. حداکثر جذب سرب پیش‌بینی شده از مدل لانگمیر برای بیوجار هسته زیتون ۳/۴۵ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. هم‌دمای از نوع C بودند در این نوع هم‌دمای یون‌های جذب سطحی‌شونده بین فاز مشترک و فاز محلول بدون هیچ‌گونه پیوند خاصی بین جاذب و جذب‌شونده

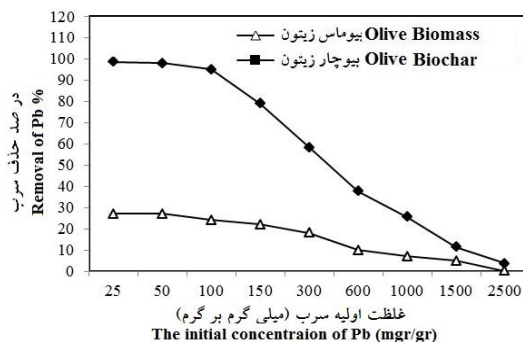
زیاد است و از یک روند خطی تبعیت می‌کند. ژانگ و همکاران (۲۰۱۳) جذب فلز سنگین سرب و کروم در محلول‌های آبی با استفاده از بیوچار مشتق شده از لجن فاضلاب شهری را بررسی کرده و گزارش کردند که سیستیک جذب از معادله شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند. لیو و ژانگ (۲۰۰۹) جذب سرب را توسط بیوچار مشتق شده از هیدروترمال مایع بیوماس پوسته برنج و چوب کاج بررسی کردند و بیان کردند که سیستیک جذب از معادله شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند.

روی جاذب است. در جدول ۵ نتایج استفاده از ترکیب‌های مختلف برای حذف سرب از محیط‌های آبی و مقایسه آن‌ها با جاذب‌های مطالعه شده در این پژوهش را نشان می‌دهد.

نتایج ضرایب همبستگی و معادله‌های سیستیک جذب برای بیوچار هسته زیتون در جدول ۶ و شکل ۸ نمایش داده شده است. برای این جاذب معادله‌های سیستیک جذب با معادله شبه مرتبه دوم برازش بهتری نشان دادند. نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس از صفر تا ۴۸۰ دقیقه برای این جاذب سرعت جذب



شکل ۵- تأثیر مقدار جاذب بر جذب یون‌های سرب در غلظت ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و pH ۵. **Figure 5. Absorbing the effects of lead ions at a concentration of 150 ppm and pH 5.**



شکل ۶- تأثیر غلظت اولیه محلول سرب بر حذف سرب. **Figure 6. The effect of initial concentrations of lead in lead removal.**

جدول ۴- پارامترها و ضرایب همبستگی مدل‌های هم‌دما جذب سرب.

Table 4. Parameters and correlation coefficients adsorption isotherm models of lead.

| فروندلیچ Freundlich | | | | لانگمیر Langmuir | | | | جاذب (Absorb) |
|-------------------------|------|-------|------|---------------------|------------------------|-------|------|-------------------------------|
| K_f (Lmg^{-1}) | n | R^2 | SE | b (lmg^{-1}) | qmax (mgg^{-1}) | R^2 | SE | |
| 0.2 | 1.69 | 0.94 | 3.35 | 0.005 | 10.83 | 0.99 | 2.11 | بیوماس زیتون Olive Biomass |
| 5.53 | 3.55 | 0.95 | 4.49 | 0.04 | 32.15 | 0.99 | 2.96 | بیوچار زیتون Olive Biochar |

جدول ۵- مقایسه ظرفیت جاذب‌های پژوهش حاضر با سایر جاذب‌ها در جذب سرب.

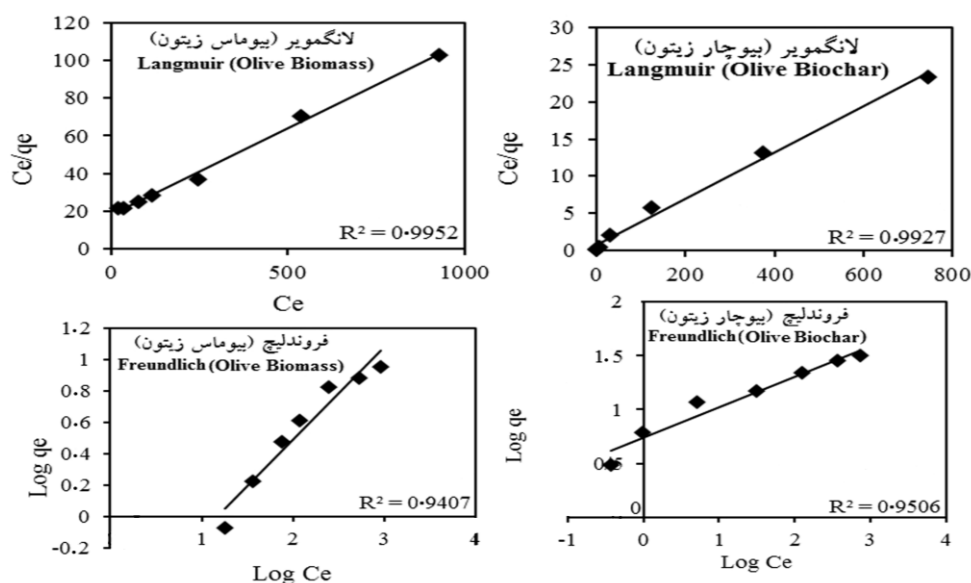
Table 5. Comparison with other adsorbent capacity of the adsorbents of the present study Lead adsorption.

| منبع Reference | ظرفیت جذب (میلی‌گرم بر گرم) Adsorbent capacity, $mg.g^{-1}$ | جاذب Adsorbent |
|---------------------|--|-----------------------------|
| Rao et al., 2009 | 4.6 | خاک‌اره Sawdust |
| Liu and Zhang, 2009 | 4.25 | چوب کاج Pinewood |
| Liu and Zhang, 2009 | 2.40 | پوسته برنج Rice husk |
| Mohan et al., 2014 | 30.2 | پوست درخت بلوط Oak wood |
| Lu et al., 2012 | 30.88 | لجن فاضلاب Sewage sludge |

جدول ۶- پارامترهای مدل‌های سینتیک جذب بیوماس و بیوچار هسته زیتون.

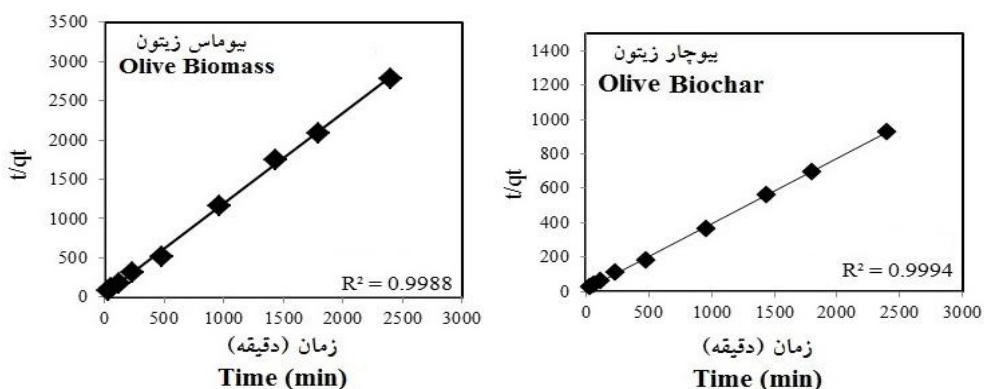
Table 6. Models of sorption kinetics parameters of olive biomass and biochar.

| تابع توان Power function | | | | الویچ ساده Simple Elovich | | | | شبه مرتبه دوم Pseudo-second order kinetic | | | شبه مرتبه اول Pseudo-first order kinetic | | | |
|-----------------------------|------|-------|------|------------------------------|------|-------|------|--|-------|------|---|-------|-------|-------------------------------------|
| b | a | R^2 | SE | b | a | R^2 | SE | K_2 | R^2 | SE | K_1 | R^2 | SE | |
| 0.16 | 0.28 | 0.75 | 3.02 | 0.099 | 0.15 | 0.78 | 2.34 | 0.039 | 0.99 | 0.86 | 6.9×10^5 | 0.31 | 20.32 | بیوماس زیتون Olive Biomass |
| 0.17 | 0.95 | 0.71 | 6.41 | 0.37 | 0.48 | 0.79 | 2.56 | 0.012 | 0.99 | 0.53 | 9.2×10^4 | 0.19 | 40.82 | بیوچار زیتون Olive Biochar |



شکل ۷- هم‌دمای جذب لانگمیر و فروندلیچ سرب توسط بیوماس و بیوچار هسته زیتون سرب.

Figure 7. Lead sorption Langmuir and Freundlich isotherms on olive biomass and biochar.



شکل ۸- سینتیک جذب بیوماس و بیوچار هسته زیتون.

Figure 8. Sorption kinetics on olive biomass and biochar.

۳۱ تا ۷۱ درصد از سرب در ۴۸۰ دقیقه از زمان شروع آزمایش توسط بیوچار حذف می‌گردد. نتایج این مطالعه نشان داد که استفاده از بیوچار تولیدشده از هسته زیتون می‌تواند منجر به حذف سرب از آب‌های آلوده شود که این مهم با توجه به کم بودن هزینه تهیه بیوچار هسته زیتون یکی از روش‌های مؤثر در حذف فلز سنگین از آب‌های آلوده است. بیوچار تولیدشده از بیوماس زیتون با داشتن سطح ویژه بالا و با توجه به هزینه پایین آماده‌سازی می‌تواند جایگزین مناسبی

نتیجه‌گیری کلی

بررسی نتایج ویژگی‌های سطوح جاذب توسط آنالیز میکروسکپ الکترونی روبشی بیانگر خلل و فرج دار بودن سطوح جاذب و نسبت سطح و حجم بیشتر در بیوچار هسته زیتون نسبت به هسته زیتون بود. نتایج نشان داد که فرآیند جذب سطحی توسط بیوچار هسته زیتون به مدت‌زمان تماس، اسیدیته، مقدار جاذب و غلظت اولیه سرب وابسته است. نتایج مدت‌زمان بهینه حداکثر جذب نشان داد که در حدود

سیاسگزاری

از دانشگاه زنجان به‌خاطر حمایت‌های مالی این پژوهش سیاسگزاری می‌گردد.

نسبت به مواد پرهزینه‌ای مانند کربن فعال برای استفاده از این ماده مؤثر برای حذف سرب از منابع آب آلوده باشد، بدون آن‌که منجر به تولید فرآورده‌های جانبی خطرناک در محیط شود.

منابع

1. Afkhami, A., Saber-Tehrani, M., and Bagheri, H. 2010. Simultaneous removal of heavy-metal ions in wastewater samples using nano-alumina modified with 2, 4-dinitrophenylhydrazine. *J. Hazard. Mater.* 181: 836-844.
2. Ahmad, M., Rajapaksha, A.U., Lim, J.E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S.S., and Ok, Y.S. 2014. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. *Chemosphere.* 99: 19-33.
3. Almeida, C., Debacher, N., Downs, A., Cottet, L., and Mello, C. 2009. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. *J. Coll. Interface Sci.* 332: 46-53.
4. Baes, C.F., and Mesmer, R.E. 1976. *The Hydrolysis of Cations.* John Wiley and Sons, New York.
5. Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M., and Adrian, D.D. 1999. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water research.* 33: 2469-2479.
6. Barakat, M. 2011. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabi. J. Chem.* 4: 361-377.
7. Bishnoi, N.R., Bajaj, M., Sharma, N., and Gupta, A. 2004. Adsorption of Cr. VI on activated rice husk carbon and activated alumina. *Bioresource Technology.* 91: 305-307.
8. Chia, C.H., Gong, B., Joseph, S.D., Marjo, C.E., Munroe, P., and Rich, A. M. 2012. Imaging of mineral-enriched biochar by FTIR, Raman and SEM-EDX. *Vibrational Spectroscopy.* 62: 248-257.
9. Chiofalo, B., Liotta, L., Zumbo, A., and Chiofalo, V. 2004. Administration of olive cake for ewe feeding: effect on milk yield and composition. *Small Ruminant Research.* 55: 1. 169-176.
10. Doumer, M., Rigol, A., Vidal, M., and Mangrich, A. 2016. Removal of Cd, Cu, Pb and Zn from aqueous solutions by biochars. *Environmental Science and Pollution Research.* 23: 3. 2684-2692.
11. Delavar, M.A., and Safari, Y. 2015. Source Identification of Heavy Metals in Soils Surrounding the Zanjan Zinc Town by Multivariate Statistical Techniques. *Iran. J. Water Soil.* 29: 3. 627-637. (In Persian with English Abstract)
12. Department of Environment, Islamic Republic of Iran. 2013. *Soil Resources Quality Standards and its Directions.* (In Persian)
13. Divband, L., Behzad, M., Boroomand nasab, S., and Divband, S. 2012. Investigation of Nano Particles Efficiency Prepared from Cedar Fly Ash (*Zizyphus Spinachristi*) for Lead (Pb^{+2}) Removal from Aqueous Solution. *Iran. J. Health Environ.* 5: 1. 51-62. (In Persian with English Abstract)
14. Fadaie, E., Poor Khabbaz, A., Nabi Bidahandi, G.H., Amiri, M.J., Jamshidi, A., and Valehi, H. 2013. Capacity chromium removal from aqueous solutions by carbon core measure, and jujube and to compare them with granular activated carbon. *Iran. J. Ecol.* 39: 3. 13-22. (In Persian)
15. Feng, A.Z., Cheng, K., Pang, X., Zheng, J.W., Li, L.Q., Zhang, X.H., Du, Y.L., and Han, X.J. 2011. An Approach for Measurement the Carbon Sequestration and Mitigation of Straw Biochar Amendment. *J. Agro. Environ. Sci.* 9: 1811-1815.
16. García, A.M., Moumen, A., Ruiz, D.Y., and Alcaide, E.M. 2003. Chemical composition and nutrients availability for goats and sheep of two-stage olive cake and olive leaves. *Animal Feed Science and Technology.* 107: 1. 61-74.

17. Gaskin, J., Steiner, C., Harris, K., Das, K., and Bibens, B. 2008. Effect of low-temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use. *Transactions of the ASABE*. 51: 2061-2069.
18. Houben, D., Evrard, L., and Sonnet, P. 2013. Mobility, bioavailability and pH-dependent leaching of cadmium, zinc and lead in a contaminated soil amended with biochar. *Chemosphere*. 92: 1450-1457.
19. Hu, X., Ding, Z., Zimmerman, A.R., Wang, S., and Gao, B. 2015. Batch and column sorption of arsenic onto iron-impregnated biochar synthesized through hydrolysis. *Water research*. 68: 206-216.
20. Huang, S.H., and Chen, D.H. 2009. Rapid removal of heavy metal cations and anions from aqueous solutions by an amino-functionalized magnetic nano-adsorbent. *J. Hazard. Mater.* 163: 1. 174-179.
21. Inyang, M., Gao, B., Yao, Y., Xue, Y., Zimmerman, A.R., Pullammanappallil, P., and Cao, X. 2012. Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass. *Bioresource technology*. 110: 50-56.
22. Jalali, R., Ghafourian, H., Asef, Y., Davarpanah, S., and Sepehr, S. 2002. Removal and recovery of lead using nonliving biomass of marine algae. *J. Hazard. Mater.* 92: 253-262.
23. Joseph, S., Peacocke, C., Lehmann, J., and Munroe, P. 2009. Developing a biochar classification and test methods. *Biochar for environmental management. Science and technology*. Pp: 107-126.
24. Kaewprasit, C., Hequet, E., Abidi, N., and Gourlot, J.P. 1998. Quality measurements. *J. Cotton Sci.* 2: 164-173.
25. Kumar, R., Rani, M., Gupta, H., and Gupta, B. 2014. Trace metal fractionation in water and sediments of an urban river stretch. *Chemical Speciation and Bioavailability*. 26: 200-209.
26. Lehmann, J. 2007. A handful of carbon. *Nature*. 447: 143-144.
27. Lehmann, J., and Joseph, S. 2015. *Biochar for environmental management: science, technology and implementation*, Routledge.
28. Liu, Z., and Zhang, F.S. 2009. Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass. *J. Hazard. Mater.* 167: 933-939.
29. Lu, H., Zhang, W., Yang, Y., Huang, X., Wang, S., and Qiu, R. 2012. Relative distribution of Pb²⁺ sorption mechanisms by sludge-derived biochar. *Water research*. 46: 854-862.
30. Major, J., Rondon, M., Molina, D., Riha, S.J., and Lehmann, J. 2010. Maize yield and nutrition during 4 years after biochar application to a Colombian savanna oxisol. *Plant and soil*. 333: 1-2. 117-128.
31. Mohammadian, M., Nouri, J., Afshari, N., Nassiri, J., and Nourani, M. 2008. Investigation of Heavy Metals Concentrations in the Water Wells Close to Zanjan Zinc and Lead Smelting Plant. *Iran. J. Health Environ.* 1: 1. 51-56. (In Persian with English Abstract)
32. Mohan, D., Kumar, A., and Pittman, C.U. 2016. *Sustainable Biochar-A Tool for Climate Change Mitigation, Soil Management and Water and Wastewater Treatment. Geostatistical and Geospatial Approaches for the Characterization of Natural Resources in the Environment*. Springer. Pp: 949-952.
33. Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y.S., and Pittman, C.U. 2014. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent-a critical review. *Bioresource Technology*. 160: 191-202.
34. Namdeo, M., and Bajpai, S. 2008. Chitosan-magnetite nanocomposites. CMNs as magnetic carrier particles for removal of Fe. III from aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 320: 161-168.
35. Noorian, M., Delavar, M.A., Shekari, P., and Abdolahi, S. 2014. Study of distribution of soil pollution by heavy metals with geostatistics and fuzzy clustering in Dizajabad area, Zanjan Province. *Iran. J. Water Soil Cons.* 21: 1. 125-143. (In Persian with English Abstract)

36. Nriagu, J.O., and Pacyna, J.M. 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*. 333: 134-139.
37. Odum, H.T. 2000. Heavy metals in the environment: using wetlands for their removal, CRC Press.
38. Rao, M.M., Ramana, D.K., Sessaiah, K., Wang, M.C., and Chien, S.C. 2009. Removal of some metal ions by activated carbon prepared from *Phaseolus aureus* hulls. *J. Hazard. Mater.* 166: 2. 1006-1013.
39. Sahu, J.N., Acharya, J., and Meikap, B.C. 2010. Optimization of production conditions for activated carbons from Tamarind wood by zinc chloride using response surface methodology. *Bioresource Technology*, 101: 1. 1974-1982.
40. Sparks, D.L. 2003. Environmental soil chemistry, 2nd edition. Academic Press, San Diego, CA, USA.
41. Srivastava, S., and Thakur, I.S. 2006. Biosorption potency of *Aspergillus niger* for removal of chromium. VI. *Current microbiology*. 53: 232-237.
42. Sud, D., Mahajan, G., and Kaur, M. 2008. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions—A review. *Bioresource Technology*. 99: 14. 6017-6027.
43. Van der Leeden, F. 1990. The water encyclopedia, CRC Press.
44. Wang, H., Gao, B., Wang, S., Fang, J., Xue, Y., and Yang, K. 2015. Removal of Pb. II, Cu. II, and Cd. II from aqueous solutions by biochar derived from KMnO₄ treated hickory wood. *Bioresource Technology*. 197: 356-362.
45. Yao, Y., Gao, B., Fang, J., Zhang, M., Chen, H., Zhou, Y., Creamer, A.E., Sun, Y., and Yang, L. 2014. Characterization and environmental applications of clay-biochar composites. *Chem. Engin. J.* 242: 136-143.
46. Zafar, M.N., Nadeem, R., and Hanif, M.A. 2007. Biosorption of nickel from protonated rice bran. *J. Hazard. Mater.* 143: 1. 478-485.
47. Zhang, Z., Solaiman, Z.M., Meney, K., Murphy, D.V., and Rengel, Z. 2013. Biochars immobilize soil cadmium, but do not improve growth of emergent wetland species *Juncus subsecundus* in cadmium-contaminated soil. *J. Soil Sed.* 13: 140-151.
48. Zhou, Y., Gao, B., Zimmerman, A.R., Chen, H., Zhang, M., and Cao, X. 2014. Biochar-supported zerovalent iron for removal of various contaminants from aqueous solutions. *Bioresource Technology*. 152: 538-542.

Gorgan University of Agricultural
Sciences and Natural Resources*J. of Water and Soil Conservation, Vol. 27(1), 2020**http://jwsc.gau.ac.ir**DOI: 10.22069/jwsc.2020.15741.3095*

Lead removal from contaminated water using biochar and biomass of olive wast in bath adsorption systems: isotherms and kinetic studies

M. Ahmadi¹, *M.A. Delavar², A. Golchin³ and A. Hasani⁴

¹M.Sc. Graduate, Dept. of Soil Science, University of Zanjan,

²Associate Prof., Dept. of Soil Science, University of Zanjan,

³Professor, Dept. of Soil Science, University of Zanjan,

⁴Assistant Prof., Dept. of Soil Science, University of Zanjan

Received: 10.21.2018; Accepted: 09.14.2019

Abstract

Background and Objectives: Nowadays, due to the impact of contaminants on the general health of living organisms and humans, it is essential to identify toxic pollutants removal from water sources. At present, using low-cost locally-available wastes such as biochar has become commonplace as a cost-effective alternative to costly methods to remove heavy metals from the water environment. The main objectives of this study were to assess the Pb sorption from water solutions by the biochar derived from olive kernel, the effect of contact time, solution reaction, the initial solution concentration, the sorbent levels, the isotherms and the kinetic of Pb removal process.

Materials and methods: The biochar was produced from olive kernel produced by injecting nitrogen gas at a temperature of 600 °C for one hour under oxygen-free conditions. The biochar properties were determined using Scanning Electron Microscope (SEM), Fourier Transform Infra-Red Spectrometer Spectrum. The carbon, nitrogen and hydrogen contents and specific area were determined using CHN Elemental Analyzer and Methylene-blue, respectively. The effects of contact time (from 0.5 to 16 hours), solution pH (from 2 to 8), sorbent contents (from 0.2 to 10 g.lit⁻¹) and Pb concentration (from 25 to 2500 mg.lit⁻¹) on Pb removal from water solution were studied. The sorption isotherms was studied using Langmuir and Freundlich isotherms.

Results: Based on results, cation exchange capacity of olive kernel biochar and olive biomass were 57.42 and 8.12 Cmol kg⁻¹, respectively. Specific surface for olive kernel biochar and olive kernel biomass were 13.2 and 3.92 m² g⁻¹, respectively. The results obtained from SEM confirmed that the produced biochar had more pores than olive kernel biomass. Carbon percentage in the produced biochar was 1.5 times higher than that of olive core biomass. It was observed that 31 to 71% of total Pb was removed from water solution by amended biochar during the time. The maximum sorption was observed after 8 hours. The amount of lead adsorption increased by increasing the pH of the solution to about five and then decreased. The optimum sorbent content for used biochar was 4 g lit⁻¹. The results showed that biochar adsorption of lead ions follows Langmuir isothermal model. The results of kinetic models showed that, the adsorption of lead corresponded to the kinetic model of the pseudo-second-order equation (R² = 0.99).

* Corresponding Author; Email: amir-delavar@znu.ac.ir

Conclusion: Considering Considering the economic aspects of olive kernel biochar production, it is recommended as a suitable, efficient and inexpensive adsorbent for lead removal. These findings can provide useful information for environmental management with respect to Pb removal, especially around Pb-processing factories and polluted areas of Zanjan province.

Keywords: Adsorption isotherm, Contamination water resources, Kinetic models, Langmuir, Olive biomass