



دانشگاه ارومیا

نشریه پژوهش‌های حفاظت آب و خاک

جلد بیست و هفتم، شماره اول، ۱۳۹۹

۲۱۳-۲۲۸

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

DOI: 10.22069/jwsc.2020.16743.3206

ویژگی‌های جذب سرب توسط بقایای هرس انگور و بیوچار آن از محلول‌های آبی

رقیه حمزه‌نژاد^۱، * ابراهیم سپهر^۲، عباس صمدی^۳، میرحسین رسولی صدقیانی^۳ و حبیب خداوردیلو^۲

^۱ دانش‌آموخته دکتری گروه علوم خاک، دانشگاه ارومیه، ^۲ دانشیار گروه علوم خاک، دانشگاه ارومیه،

^۳ استاد گروه علوم خاک، دانشگاه ارومیه

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۳/۱۸؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۹/۱۶

چکیده

سابقه و هدف: سرب (Pb) یکی از سمی‌ترین فلزات سنگین و از آلاینده‌های مرسوم در محیط‌های خاکی و محلول‌های آبی است که منشأ عمده آن، زهکشی و تخلیه رواناب‌های سطحی از صنایع می‌باشد. سرب را می‌توان از طریق فرایند جذب توسط جاذب‌های طبیعی به‌طور مؤثری از محیط حذف نمود. بیوچار جاذبی است که از گرماکافت مواد اولیه در شرایط بدون اکسیژن یا شرایط کمبود اکسیژن تولید می‌شود و معمولاً توانایی جذب فلزات سنگین را به‌دلیل سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی بالا دارد. با توجه به فراوانی بقایای هرس سرشاخه‌های انگور در باغات انگور و امکان استفاده از این بقایا به‌عنوان جاذب آلی و کم‌هزینه، هدف از این پژوهش بررسی جذب سرب توسط بقایای هرس انگور بیوچار آن از محلول‌های آبی بود.

مواد و روش‌ها: به‌منظور بررسی رفتار جذب سرب توسط بقایای هرس انگور و بیوچار آن از محلول‌های آبی، آزمایشی به‌صورت پیمانه‌ای با غلظت‌های اولیه سرب (۲۰۰-۰ میلی‌گرم بر لیتر) در سه سطح اسیدیته (۳، ۴ و ۵)، سه قدرت یونی (۰/۰۱، ۰/۰۳، ۰/۱ مولار) در چهار دما (۱۰ تا ۴۰ درجه سانتی‌گراد) با محلول زمینه نیترات سدیم انجام گرفت.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه و pH و کاهش قدرت یونی، ظرفیت جذب سرب افزایش یافت. مدل جذب لانگمیر و دوینین-رادوشکویچ نسبت به مدل‌های فروندلیچ و تمکین بر داده‌های آزمایشی با برازش بهتری داشتند. مقدار پارامترهای ظرفیت جذب (q_D, B, K_F, q_{max}) و شدت جذب (K_T و $K_L, 1/n$) در بیوچار بقایای هرس انگور در مقایسه بقایای هرس انگور بیش‌تر به‌دست آمد. مقدار جذب سرب تحت تأثیر دمای محلول بود و با افزایش دمای محلول، جذب سرب افزایش یافت، به‌طوری‌که بیش‌ترین مقدار جذب در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد به‌دست آمد. مقادیر انرژی آزاد جذب (E) محاسبه‌شده از طریق معادله دوینین-رادوشکویچ (۳/۶ تا ۷/۶ کیلوژول بر مول) و مقادیر منفی انرژی آزاد گیبس (ΔG) (۱۶- تا ۲۱- کیلوژول بر مول) به‌ترتیب بیانگر جذب

* مسئول مکاتبه: e.sepehr@urmia.ac.ir

فیزیکی سرب بر روی جاذب‌ها و خودبه‌خودی واکنش جذب سرب بر روی بقایای هرس انگور و بیوچار حاصل از آن بود. مقادیر آنتروپی (ΔH) و آنتالپی (ΔH) برای بقایای هرس انگور به ترتیب $0/002$ ژول بر مول بر کلوین و $0/31$ کیلوژول بر مول و برای بیوچار بقایای هرس انگور به ترتیب $0/002$ ژول بر مول بر کلوین و $0/40$ کیلوژول بر مول به دست آمد که نشان‌دهنده تمایل جاذب‌های آلی برای جذب سرب و گرماگیر بودن فرآیند جذب بود.

نتیجه‌گیری: این مطالعه نشان داد که برای بهینه‌سازی pH و قدرت یونی برای رسیدن به حداکثر جذب می‌توان از آزمایش‌های هم‌دما و برای یافتن دمای مطلوب برای دستیابی به جذب مؤثر با جاذب از مطالعات ترمودینامیکی بهره جست. هم‌چنین نتایج این پژوهش نشان داد که بقایای هرس انگور و بیوچار آن جاذبی مؤثر، ارزان‌قیمت، فراوان و قابل دسترس برای جذب سرب از منابع آبی آلوده و پساب است.

واژه‌های کلیدی: بقایای هرس انگور، بیوچار، ترمودینامیک جذب، سرب، هم‌دمای جذب

مقدمه

روش‌های مختلفی برای حذف فلزات سنگین از محیط‌های طبیعی معرفی شده‌اند، اما به دلایل مختلف و از جمله هزینه بالا و یا شرایط خاص اجرایی، امکان استفاده از تمامی آن‌ها وجود ندارد. در این میان، روش جذب سطحی به علت بازدهی بالا، ارزان بودن و در دسترس بودن انواع مختلف جاذب‌ها، روشی ساده و نوین در راستای حذف این فلزات است. روش جذب سطحی عبارت از انتقال برخی از اجزاء فاز سیال به سطح یک جاذب است. اجزای فرآیند شامل جاذب، جذب‌شونده و مواد معلق بوده و دما، غلظت، pH محلول و نوع جاذب بر میزان جذب مؤثرند. از آن‌جاکه جاذب مهم‌ترین جزء این فرآیند است، بنابراین تاکنون انواع مختلف جاذب، متناسب با ظرفیت آن‌ها، سازگاری، هزینه و قابلیت تولید مجدد به کار برده شده‌اند (۲۰).

در دو دهه اخیر، با توجه به ارزانی، فراوانی، سهولت دسترسی و یا امکان دفع نهایی پس از مصرف، پژوهش‌های فراوانی بر روی انواع ترکیبات طبیعی صورت گرفته است. این ترکیبات، معمولاً ضایعات بخش کشاورزی و صنعتی هستند (۱۵). از جمله این مواد می‌توان به بیوچار اشاره کرد. بیوچار، محصول

آلودگی فلزات سنگین مشکلی فزاینده در دنیای صنعتی امروز است. فلزات سنگین بر خلاف آلاینده‌های آلی تغییرناپذیر، پایا و غیرقابل تجزیه بوده و به همین دلیل در طبیعت به مدت طولانی باقی می‌مانند و نیمه‌عمر طولانی دارند (۶). سرب از نظر انتشار، گسترده‌ترین عنصر سمی در محیط‌زیست است و از راه بلعیدن یا تنفس برای سلامتی انسان مضر است. از مهم‌ترین پیامدهای آن می‌توان اختلال در سیستم گوارشی و عصبی، صدمه به کلیه‌ها، کم‌خونی و آسیب به سیستم تولیدمثل را نام برد (۲۳). این عنصر به‌طور طبیعی در محیط‌زیست وجود دارد ولی در بیش‌تر موارد در اثر فعالیت‌های بشری از جمله باتری‌سازی، صنایع سرامیک و کاشی، ساخت لاستیک‌ها و حشره‌کش‌ها و غیره به منابع آبی راه می‌یابد (۱۰). براساس استاندارد آژانس حفاظت محیط‌زیست آمریکا حد مجاز سرب در آب آشامیدنی $0/006$ میلی‌گرم بر لیتر تعیین شده است (۵). در پساب‌های صنعتی غلظت سرب بین ۲۵۰-۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر است.

و انگور وجود دارد. با توجه به لزوم هرس سالیانه این باغ‌ها و تولید مقادیر متناهی ضایعات هرس (بیش از ۵۰۰ هزار تن)، استفاده از این ضایعات برای حذف عناصر سنگین از توجیه اقتصادی مناسبی برخوردار می‌باشد و می‌توان با استفاده از روش‌های نوین مانند تولید بیوپچار از این ضایعات استفاده بهتری کرد.

با توجه به گسترش صنایع و معادن و افزایش غلظت سرب در پساب‌ها و آب‌های سطحی و زیرزمینی و لزوم حذف این فلز به دلیل اثرات مضر آلودگی آن‌ها بر سلامت انسان و همچنین با در نظر گرفتن فراوانی بقایای هرس سرشاخه‌های انگور در استان آذربایجان غربی و اهمیت بقایای محصولات کشاورزی به عنوان جاذب‌های آلی و کم‌هزینه، در این پژوهش تأثیر pH، قدرت یونی و دما بر جذب سرب توسط بقایای هرس انگور بیوپچار آن از محلول‌های آبی بررسی شد.

مواد و روش‌ها

تهیه جاذب‌ها: بقایای هرس انگور جمع‌آوری و پس از هوا خشک نمودن به قطعات دو یا سه سانتی‌متری خرد و توسط آون در دمای ۶۵ درجه سانتی‌گراد رطوبت آن‌ها گرفته شد (۲۷). سپس با آسیاب آزمایشگاهی آسیاب شدند. از آنجایی که سطح تماس ذرات در جذب فلزات سنگین مؤثر است، به منظور کنترل اثر این متغیر، ذرات از الک با مش‌های ۳۵ (کم‌تر از نیم میلی‌متر) عبور داده شدند.

برای تهیه بیوپچار بقایای هرس انگور، با ایجاد تغییراتی در یک کوره الکتریکی، شرایط کمبود اکسیژن برای گرم‌ماکافت فراهم گردید. به این منظور محفظه آهنی استوانه‌ای شکل با ابعاد ۷ سانتی‌متر قطر، ۳۱ سانتی‌متر ساخته شد و درون کوره الکتریکی قرار گرفت. در محفظه آهنی دارای یک ورودی گاز و یک خروجی برای فاز گاز و مایع تولیدشده بود. اطراف در

تجزیه حرارتی زیست‌توده طی فرآیند گرم‌ماکافت بوده که به‌عنوان ماده‌ای مؤثر بر کاهش آلودگی فلزات سنگین شناخته شده است. بیوپچار به دلیل داشتن ساختار متخلخل، حضور گروه‌های عامل مختلف، pH سطحی بالا و ظرفیت تبادل کاتیونی بالا، ظرفیت جذب بالایی برای عناصر مس، سرب و کادمیم از محلول‌های آبی دارد (۳۲ و ۳۳).

پژوهش‌هایی بسیاری در زمینه زدودن سرب توسط جاذب‌های آلی در نقاط مختلف جهان صورت گرفته است. زدودن سرب از محلول آبی با کربن فعال به‌دست‌آمده از الیاف نیشکر و خاک‌اره، توسط گیرالدو همکاران (۲۰۰۸) انجام شد که مقدار جذب سرب در pH بهینه ۵ به ترتیب معادل ۶ و ۳/۶ میلی‌گرم سرب بر گرم جاذب در غلظت ۱۲۰ و ۵ میلی‌گرم بر لیتر و زمان تعادل ۶۰ دقیقه به‌دست آمد (۱۴). پارک و همکاران (۲۰۱۶) از بیوپچار سافه کنجد برای حذف عناصر سرب، کروم، روی، کادمیم و مس استفاده نمودند که حداکثر ظرفیت جذب عناصر به‌ترتیب سرب (۱۰۲ میلی‌گرم بر گرم) < کادمیم (۸۶ میلی‌گرم بر گرم) < کروم (۶۵ میلی‌گرم بر گرم) < مس (۵۵ میلی‌گرم بر گرم) < روی (۳۴ میلی‌گرم بر گرم) بود (۲۲). در مطالعه ونگ و همکاران (۲۰۰۲) جذب سرب از پساب صنعتی توسط خاکستر پوسته شلتوک را مورد بررسی قرار داده و نشان دادند که جذب سرب از پساب صنعتی با افزایش غلظت سرب و زمان ماند افزایش می‌یابد (۳۰). حیگمت و همکاران (۲۰۱۴) و احمد (۲۰۱۰) با کاربرد زغال فعال حاصل برگ نخل، جذب بالای سرب از محیط‌های آبی را مشاهده کردند و آن را اقتصادی و سازگار با محیط زیست بیان کردند (۲ و ۱۷).

بنا به گزارش‌های دفتر آمار وزارت جهاد کشاورزی در ایران بالغ بر ۵۰۰ هزار هکتار باغ سیب

۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر با قدرت یونی‌های ۰/۱، ۰/۰۳، ۰/۰۱ مولار نیترات سدیم را بر روی ۰/۰۵ گرم از جاذب‌ها ریخته و به مدت بیست و چهار ساعت شیک شدند تا سوسپانسیون به تعادل برسد. برای جداسازی محلول روئی، نمونه‌ها را به مدت ده دقیقه با دور ۷۰۰۰ دور در دقیقه در سانتریفیوژ کرده و مقدار فلز را در محلول زلال حاصل از سانتریفیوژ با استفاده از دستگاه جذب اتمی (AA- 6300 Shimadzu) اندازه‌گیری شد.

برای بررسی تأثیر pH بر روی جذب، محلول سرب با غلظت‌های ۰، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر با قدرت یونی ۰/۰۳ مولار نیترات سدیم تهیه شده و با اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم در سه سطح اسیدیته (شامل ۳، ۴ و ۵) تنظیم شدند. سپس ۲۵ سی‌سی از محلول‌های فوق بر روی ۰/۰۵ گرم از جاذب‌ها ریخته و نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت شیک شدند تا سوسپانسیون به تعادل برسد. مقدار سرب در محلول زلال حاصل از سانتریفیوژ با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری گردید. برازش غیرخطی داده‌های جذب با معادلات لانگمیر (رابطه ۱)، فروندلیچ (رابطه ۲)، تمکین (رابطه ۳) و دووینین-رادیشکویچ (رابطه ۴) با برنامه Excel-SOLVER انجام گرفت.

$$q_e = q_{max} \frac{K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (1)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

$$q_e = A + K_T \ln C_e \quad (3)$$

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2), \varepsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{C_e}) \quad (4)$$

محفظه دارای عایق حرارتی بود تا هدررفت گرمایی به حداقل برسد. بقایای هرس انگور درون محفظه آهنی (راکتور) قرار داده شدند و سپس محفظه آهنی داخل کوره الکتریکی قرار گرفت. گرماکافت در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و با نرخ افزایش دمای ۳ درجه سانتی‌گراد در هر دقیقه با انجام شد. نمونه‌ها به مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای موردنظر نگه داشته شده و سپس کوره به آرامی با تبادل گرمایی با محیط (۲ درجه سانتی‌گراد کاهش دما در دقیقه) برای رسیدن به دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد یا کم‌تر خنک گردید. سپس با آسیاب آزمایشگاهی آسیاب شده و از الک با مش‌های ۳۵ (کم‌تر از نیم میلی‌متر) عبور داده شدند.

ویژگی‌های جاذب‌ها: سطح ویژه جاذب‌ها به روش تیتراسیون با هیدروکسید سدیم (۸) و ساختار ذرات با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) اندازه‌گیری شد. برای تعیین pH_{PZC} جاذب‌های آلی (pH-ای که در آن بارهای سطحی جاذب برابر صفر می‌باشد)، سری محلول‌های NaCl ۰/۱ نرمال با pH اولیه ۱ تا ۱۰ را تهیه کرده، سپس بر روی ۰/۱ گرم نانوذره، ۵۰ میلی‌لیتر محلول NaCl ۰/۱ نرمال با میزان مختلف اسیدیته داخل ۱۰ لوله فالکن مجزا افزوده و درون شیکر با سرعت ۳۰۰ دور در دقیقه قرار داده و pH محلول‌ها به‌طور متوالی قرائت شد تا زمانی که ۲ قرائت متوالی pH محلول‌های فوق یکسان شود. pH تعادلی محلول‌ها یادداشت شده و نمودار pH تعادلی (pH_{final}) در برابر pH اولیه ($pH_{initial}$) رسم گردید. PZC از بخش افقی نمودار $pH_{initial}$ در برابر pH_{final} با محور $pH_{initial}$ به دست آمد (۸).

آزمایش جذب: برای بررسی تأثیر قدرت یونی بر روی جذب، ۲۵ میلی‌لیتر از محلول سرب (تهیه‌شده از نمک نیترات سرب) با غلظت‌های ۰، ۱۰، ۲۰، ۴۰،

هم‌چنین انرژی آزاد گیبس (ΔG) از رابطه ۷ به‌دست آمد:

$$\Delta G = RT \ln \left(\frac{q_e}{C_e} \right) \quad (7)$$

ظرفیت جذب سرب (q_e) با استفاده از رابطه ۸ به‌دست آمد:

$$q_e = (C_i - C_e) \times \left(\frac{V}{m} \right) \quad (8)$$

که در آن، C_i و C_e به‌ترتیب غلظت اولیه و غلظت نهایی سرب (میلی‌گرم در لیتر)، q مقدار سرب جذب شده (میلی‌گرم بر گرم)، m جرم جاذب (گرم) و V حجم محلول (لیتر) است. برای برآزش بهتر بین نتایج حاصل از آزمایش و نتایج تخمینی توسط مدل، از اشتباه استاندارد (رابطه ۹) استفاده شد:

$$SE = \left(\frac{(q_e - q_m)^2}{n-2} \right)^{0.5} \quad (9)$$

که در آن، q_e و q_m به‌ترتیب مقدار سرب جذب شده (میلی‌گرم بر گرم) بر اساس داده‌های حاصل از آزمایش و داده‌های تخمینی حاصل از مدل و n تعداد سری غلظتی می‌باشد.

نتایج و بحث

شکل ۱ تصویر بقایای هرس انگور و بیوچار آن با میکروسکوپ الکترونی روبشی را نشان می‌دهد. با توجه به تصویر SEM، جاذب‌ها دارای شکل نامنظم با ساختار متخلخل بودند و میزان تخلخل بیوچار بیش‌تر از بقایای هرس انگور بود. سطح ویژه بقایای هرس انگور و بیوچار آن به‌ترتیب ۱۹۳ و ۲۷۷ مترمربع بر گرم به‌دست آمد (جدول ۳). سطح ویژه بیوچار ساقه کنجد ۲۸۹ مترمربع بر گرم و سطح ویژه

که در آن، q_e مقدار ماده جذب شده بر روی جاذب در حالت تعادل (mg g^{-1})، q_{\max} حداکثر ظرفیت جذب توسط جاذب (mg g^{-1})، C_e غلظت تعادلی محلول (mg L^{-1})، K_L ثابت تعادل معادله لانگمیر (مربوط به انرژی جذب) (L mg^{-1})، K_F ثابت معادله فروندلیچ (مربوط به ظرفیت جذب) (L mg^{-1})، n پارامتر شدت جذب معادله فروندلیچ، A و K_T به‌ترتیب برابر است با عرض از مبدأ و شیب معادله تمکین، β ثابت دوپینین-رادیشکویچ مربوط به انرژی جذب ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$)، ε پتانسیل (پولانی) polanyi، R ثابت گازها ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)، T دما (298 K)، متوسط انرژی آزاد فرآیند جذب (E) بر حسب (kJ mol^{-1}) از طریق رابطه ۵ تعیین شد.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (5)$$

ترمودینامیک جذب: به‌منظور بررسی تأثیر دما بر میزان جذب و گرمازا و یا گرماگیر بودن فرآیند جذب، مطالعات ترمودینامیکی بر روی ۰/۰۵ گرم از جاذب‌ها و ۲۵ میلی‌لیتر از محلول‌های سرب با غلظت اولیه ۰، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر در $\text{pH} = 5$ با قدرت یونی ۰/۰۳ مولار نیترات سدیم در دماهای مختلف (۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد) انجام گردید.

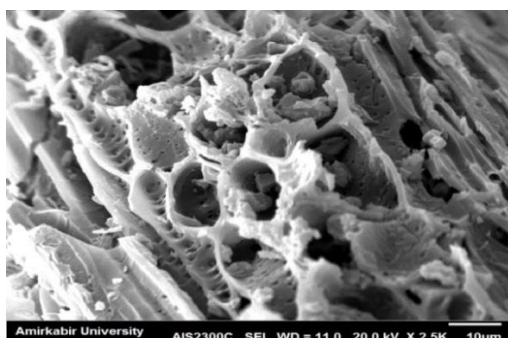
پارامترهای ترمودینامیکی فرآیند از رسم منحنی $\ln(q_e/C_e)$ در مقابل $1/T$ محاسبه شد (رابطه ۶).

$$\ln \left(\frac{q_e}{C_e} \right) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (6)$$

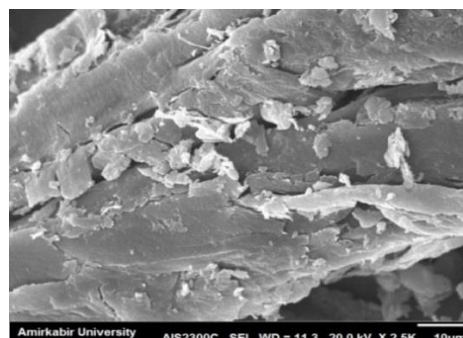
که در آن، ΔH آنتالپی‌آیند برحسب کیلوژول بر مول، ΔS آنتروپی فرآیند جذب برحسب ژول بر کلوین‌مول است. شیب‌خط حاصل، نشان‌دهنده مقدار ΔH و عرض از مبدأ، نشان‌دهنده پارامتر ΔS است.

توانایی بالایی در نامتحرک‌سازی فلزات سنگین دارد (۳۳). pH_{PZC} جاذب‌های بقایای هرس انگور و بیوچار آن به ترتیب ۵/۷ و ۹/۶ به دست آمد (شکل ۲).

کاه و کلش برنج ۳۷ مترمربع بر گرم به ترتیب توسط پارک و همکاران (۲۰۱۶) و لو و همکاران (۲۰۱۶) به دست آمد (۱۹ و ۲۲). جاذب با سطح ویژه بالا،



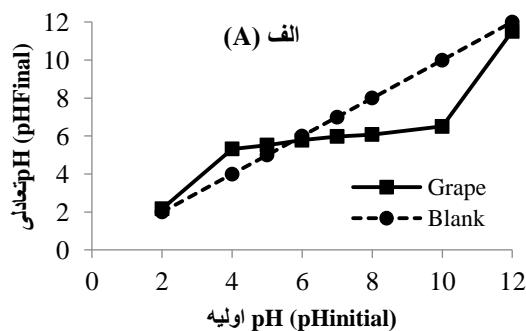
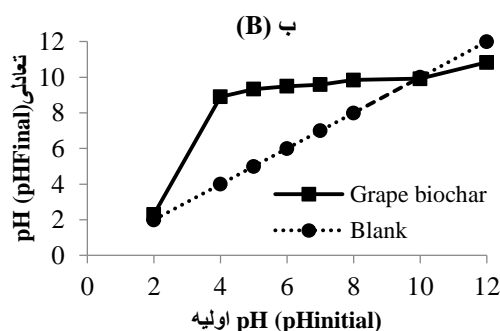
ب (B)



الف (A)

شکل ۱- تصویر بقایای هرس انگور (الف) و بیوچار آن (ب) با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).

Figure 1. Scanning electron microscopy (SEM) images of grape pruning residue (A) and its biochar (B).



شکل ۲- pH_{PZC} بقایای هرس انگور (الف) و بیوچار آن (ب) (تقاطع دو منحنی شاهد و نمونه برابر با pH_{PZC} می‌باشد).

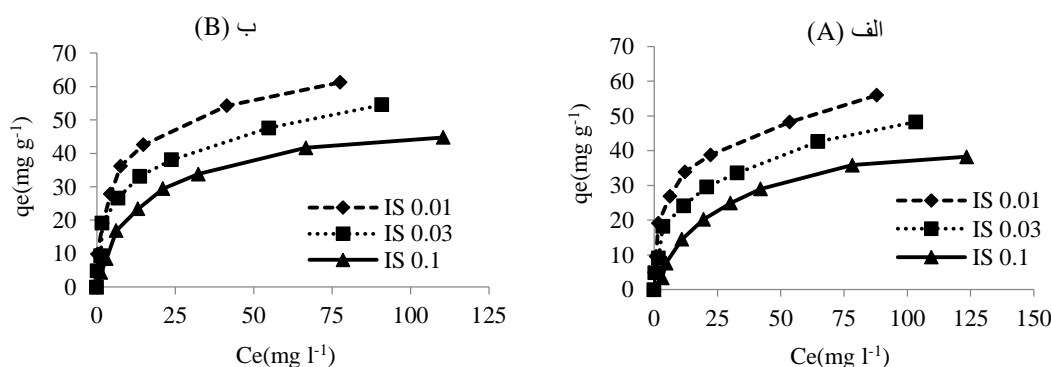
Figure 2. pH_{PZC} of grape pruning residue (A) and its biochar (B). (The intersection of the blank and sample curves is pH_{PZC}).

از ۰/۰۱ به ۰/۱ مولار، میزان سرب جذب شده در غلظت اولیه ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر از ۵۶/۰ به ۳۳/۳ میلی‌گرم برگرم در بقایای هرس انگور و از ۶۱/۲ به ۴۴/۸ میلی‌گرم برگرم در بیوچار بقایای هرس انگور کاهش یافت که به دلیل رقابت یون‌های الکترولیت با یون‌های فلزی در سایت‌های جذبی و همچنین افزایش غلظت محلول و در نتیجه تشکیل جفت یونی و تشکیل رسوب است (۲۶). در آزمایشی که توسط انبرودهان و اسریکوماری (۲۰۱۱) بر روی جذب

تأثیر قدرت یونی بر میزان جذب سرب: با افزایش غلظت سرب در محلول، میزان جذب افزایش یافت و هم‌دمای جذب سرب بر اساس منحنی گیلز و همکاران (۱۹۷۴) از نوع L شکل بود، در این حالت با افزایش غلظت میزان جذب با شیب ثابت افزایش می‌یابد و ماده جذب‌شونده بین فاز جامد و فاز محلول توزیع می‌شود (۱۳). همچنین با افزایش قدرت یونی میزان جذب سرب در هر دو جاذب کاهش یافت (شکل ۳)، به طوری که با افزایش قدرت یونی محلول

کمپلکس برون کره‌ای به دلیل جذب رقابتی بین یون‌های هم‌بار به‌طور قابل‌توجهی تحت‌تأثیر تغییرات قدرت یونی محلول قرار می‌گیرد. لی و همکاران (۲۰۰۹) تأثیر pH و قدرت یونی را در جذب مس توسط بنتونایت از محلول آبی در سه قدرت یونی ۰/۰۰۱، ۰/۰۱ و ۰/۱ مولار نیترات سدیم را موردبررسی قرار دادند و نشان دادند که با افزایش قدرت یونی، میزان جذب کاهش یافته که دلیل این امر را کمپلکس برون‌کره‌ای و جذب الکترواستاتیک مس بر روی جاذب دانستند (۱۸).

عناصر سرب، جیوه و مس توسط کربن فعال در قدرت‌های یونی ۰/۰۰۱ تا ۰/۱ مولار کلرید سدیم انجام گرفت، نشان دادند که با افزایش قدرت یونی، درصد حذف سرب از ۹۹ درصد به ۷۰ درصد، جیوه از ۹۵ درصد به ۶۰ درصد و مس از ۹۱ درصد به ۴۹ درصد در غلظت اولیه ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر کاهش یافت که دلیل این کاهش را رقابت یون‌های Na^+ نمک مورد استفاده با یون‌های فلزات سنگین بر جذب روی سایت‌های تبادلی کربن فعال نسبت دادند و نوع جذب را کمپلکس برون‌کره‌ای بیان کردند (۴).



شکل ۳- مقدار سرب جذب‌شده توسط بقایای هرس انگور (الف) و بیوچار آن (ب) در قدرت یونی مختلف.

Figure 3. Lead adsorption of grape pruning residue (A) and its biochar (B) at different ionic strengths.

در بقایای هرس انگور و از ۶۰/۴ به ۵۰/۱ میلی‌گرم بر گرم در بیوچار انگور کاهش یافت. ضریب q_{max} در هر سه قدرت یونی برای بیوچار انگور بیشتر از بقایای هرس انگور بود که می‌توان به سطح ویژه بالا و ساختار متخلخل بیوچار نسبت داد. از دیگر ضرایب مدل تجربی لانگمیر، K_L ($L mg^{-1}$) است که بستگی به انرژی جذب دارد مقادیر K_L نیز با افزایش قدرت یونی محلول، کاهش یافت که نشان‌دهنده کاهش تمایل و نزدیکی بین سایت‌های فعال و یون‌های سرب با افزایش قدرت یونی می‌باشد (جدول ۱).

مدل‌های هم‌دمای جذب سرب در قدرت‌های یونی مختلف: مقایسه ضریب تبیین (R^2) معادلات جذب لانگمیر، فروندلیچ، تمکین و دوینین-رادوشکویچ نشان داد که مدل‌های لانگمیر ($R^2=0.97-1/0.0$) و دوینین-رادوشکویچ ($R^2=0.97-1/0.0$) برآزش بهتری بر داده‌های جذب در مقایسه با مدل‌های فروندلیچ ($R^2=0.82-0.97$) و تمکین ($R^2=0.88-0.98$) داشتند (جدول ۱). مقایسه حداکثر جذب تک‌لایه‌ای لانگمیر (q_{max}) در قدرت‌های یونی مختلف نشان داد که با افزایش قدرت یونی محلول از ۰/۰۱ به ۰/۱ مولار، مقدار q_{max} از ۵۳/۷ به ۴۰/۹ میلی‌گرم بر گرم

جدول ۱- پارامترهای مدل‌های هم‌دمای لانگمیر، فروندلیچ، تمکین و دوینین-رادوشکویچ برای جذب سرب توسط بقایای هرس انگور (Grape) و بیوچار آن (Grape Biochar) در سطوح مختلف قدرت یونی.

Table 1. Langmuir, Freundlich, Temkin, and D-R isotherm model parameters for adsorption of lead on grape pruning residue and its biochar at different ionic strengths.

بیوچار انگور (Grape Biochar)			انگور (Grape)			ضرایب مدل parameters	مدل هم‌دمای Isotherm model
IS=0.1	IS=0.03	IS=0.01	IS=0.1	IS=0.03	IS=0.01		
50	53	60	41	47	54	$q_{max} (mg\ g^{-1})$	
0.07	0.16	0.22	0.06	0.12	0.18	$K_L (L\ mg^{-1})$	لانگمیر
0.98	0.98	0.98	0.98	0.99	0.97	R^2	Langmuir
0.8	1.2	1.7	1.1	2.6	2.1	SE	
11	15	19	8	12	15	$K_F (mg^{1-1/n} L^{1/n} g^{-1})$	
0.29	0.28	0.27	0.31	0.29	0.29	1/n	فروندلیچ
0.91	0.97	0.98	0.88	0.97	0.98	R^2	Freundlich
4.5	3.2	3.4	4.4	2.8	2.8	SE	
7.7	8.5	8.7	6.6	7.8	8.4	B	
2.4	4.7	9.3	1.6	2.8	5.5	$K_T (L\ mg^{-1})$	تمکین
0.92	0.96	0.97	0.82	0.96	0.97	R^2	Temkin
3.8	3.9	3.6	5.7	3.1	2.9	SE	
0.24	0.27	0.31	0.21	0.24	0.27	$q_D (mmol\ g^{-1})$	
0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	$\beta (mol^2\ J^{-2})$	
5.7	7.2	7.6	4.9	6.5	7.4	$E (KJmol^{-1})$	دوینین- رادوشکویچ
1.00	0.98	0.99	1.00	0.97	0.98	R^2	D-R
0.07	0.09	0.10	0.04	0.08	0.09	SE	

تمکین مربوط به ثابت پیوند تعادلی می‌باشد که هرچه مقدار K_T بیش‌تر باشد، مقدار جذب بالاتر خواهد بود. مقدار K_T با افزایش قدرت یونی کاهش یافت. معیار دیگری که در توصیف فرایند جذب اهمیت ویژه‌ای دارد، تعیین متوسط انرژی آزاد جذب (E) است که از رابطه دوینین-رادوشکویچ به دست می‌آید (۲۵). معمولاً از طریق محاسبه E برای تعیین ماهیت

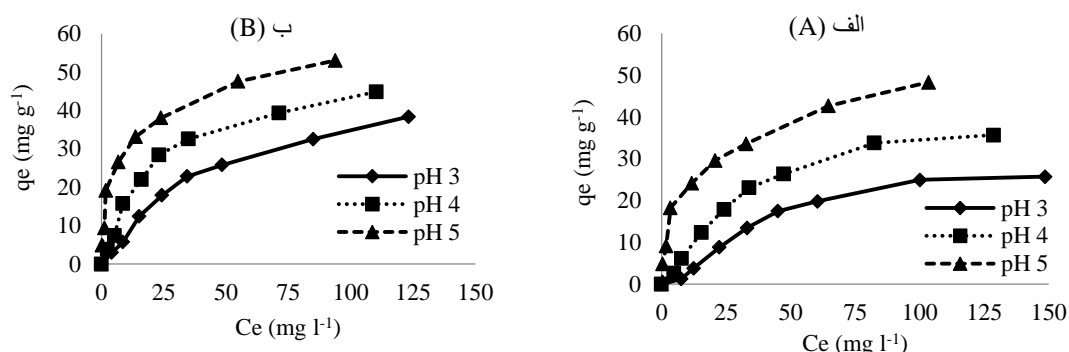
ضرایب مدل فروندلیچ K_F و n به ترتیب ظرفیت جذب جاذب و تمایل ماده جاذب برای جذب یون‌های فلزی می‌باشند. هرچه مقادیر K_F و $1/n$ بیش‌تر باشد، به ترتیب بیانگر شدت بالای جذب و مقدار جذب بالاتر خواهد بود که در هر سه قدرت یونی مقادیر K_F و $1/n$ برای بیوچار بیش‌تر از بقایای هرس به دست آمد. هم‌چنین پارامتر K_T در معادله

جذب شده در غلظت اولیه ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر به ترتیب از ۳۴/۰ و ۴۶/۰ میلی‌گرم بر گرم به ۳۲/۱ و ۳۹/۶ میلی‌گرم بر گرم در بقایای هرس انگور و بیوچار آن افزایش پیدا کرد. در pH کم‌تر از pHPzc، یون‌های سرب با بار مثبت به راحتی نمی‌توانند از طریق تبادل یونی بر روی سطح جاذب جذب شوند، بنابراین کمپلکس یا رسوب سطحی می‌تواند مکانیسم اصلی جذب باشد. با این حال حداکثر جذب سرب در pH ۵ رخ داد. این نتیجه نشان می‌دهد که سایر مکانیسم‌های پیوند فلز منجر به جذب مؤثر سرب بر روی سطح بیوچار می‌شوند. نتایج مشابهی در مطالعات قبلی گزارش شده است (۲۹). هم‌چنین در pH های پایین غلظت یون‌های هیدروژن در محلول زیاد است که باعث ایجاد رقابت بین یون‌های هیدروژن و یون‌های فلزی بر سر جذب روی مکان‌های تبدیلی می‌گردد و مکان‌های فعال پروتونه شده قادر به اتصال یون‌های فلزی نیستند و منجر به باقی ماندن یون‌های آزاد در محلول می‌شوند. (۲۴). اگرچه جذب یون‌های فلزی با افزایش pH محلول بالا می‌رود ولی در pH خیلی بالا جذب متوقف شده و یون‌های فلزی به صورت هیدروکسید شروع به رسوب می‌نمایند (۲۱). ابدل- غانی و همکاران (۲۰۰۷) در آزمایشی با بررسی حذف سرب به وسیله جاذب‌های مختلف (سبوس برنج، چوب بلال ذرت و خاکاره) نشان دادند که با افزایش pH در بازه ۲/۵ تا ۶/۵ میزان جذب توسط جاذب‌ها افزایش پیدا کرد (۱). Yao و همکاران با بررسی جذب کادمیم بر روی پوست بلوط دریافتند (۳۱) که با افزایش pH، مقدار جذب افزایش یافت، به طوری که با افزایش pH از ۲ به ۵ میزان حذف کادمیم از ۲۰/۴٪ به ۹۲/۴٪ رسید.

جذب استفاده می‌شود که به صورت جذب فیزیکی یا شیمیایی است (۹). در صورتی که در فرایند جذب مقدار E بین ۸ تا ۱۶ کیلوژول بر مول باشد، چنین استنباط می‌شود که جذب از فرایند شیمیایی پیروی می‌کند و در صورتی که مقدار E کم‌تر از ۸ کیلوژول بر مول باشد، جذب فیزیکی فرآیند غالب در جذب محسوب می‌شود (۱۶)؛ بنابراین جذب سرب توسط بیوجاذب‌های مورد مطالعه تحت تأثیر مکانیسم جذب فیزیکی انجام گرفت.

تأثیر pH بر میزان جذب سرب: pHPzc جاذب‌های بقایای هرس انگور و بیوچار آن به ترتیب ۵/۷ و ۹/۶ به دست آمد (شکل ۲). اهمیت مشخص کردن این نقطه به جهت تعیین خصوصیات سطح جاذب است، pHPzc بیوچار به ویژگی‌های شیمیایی و الکترونی گروه‌های عاملی سطحی آن بستگی دارد. pHPzc بالای بیوچار به دلیل حضور گروه‌های عاملی بازی بر سطح بیوچار است. زمانی که pH محلول کم‌تر از pHPzc باشد بار سطحی جاذب به دلیل پروتونه شدن گروه‌های عاملی اسیدی مثبت است و جذب فلز به دلیل دفع الکترواستاتیکی بین یون‌های فلزی و گروه‌های عاملی مهار می‌شود. در مقابل، زمانی که pH محلول بیش‌تر از pHPzc باشد، بار سطحی جاذب به دلیل یونیزاسیون یا تفکیک گروه‌های سطحی اکسیژن اسیدی (کربوکسیل و فنولیک) منفی است. بنابراین برای جذب یون‌های کاتیونی در محلول مطلوب است (۲۹).

جذب سرب توسط هر دو جاذب تابع pH محلول بود و با افزایش pH میزان جذب سرب توسط بیوجاذب‌ها به طور معنی‌داری افزایش یافت (شکل ۴)، به طوری که با افزایش pH از ۳ به ۵ مقدار سرب



شکل ۴- مقدار سرب جذب‌شده بقایای هرس انگور (الف) و بیوجار آن (ب) در pH مختلف.

Figure 4. Lead adsorption of grape pruning residue (A) and its biochar (B) at different pH.

گابر و همکاران (۲۰۱۲) نوعی جلبک سبز به نام *Chorella Vulgaris* را برای حذف کادمیم و سرب از سیستم محلول در pH ۷ را مورد بررسی قرار دادند، برای کادمیم و سرب به ترتیب q_{max} (۶۷۹، ۱۴/۹۳ میلی‌گرم بر گرم)، K_L (۰/۰۶۱۷، ۰/۰۱۸۱ لیتر بر میلی‌گرم)، K_F (۰/۵۳، ۰/۴۳ لیتر بر گرم)، K_T (۱/۱۹)، n (۱/۳۹۱، ۱/۵۳۶) و (۱/۰۴۴ لیتر بر گرم) به دست آمد (۱۱).

تأثیر دما بر میزان جذب سرب: شکل ۵ میزان جذب سرب توسط بیوجاذب‌ها در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. با افزایش دمای محیط میزان جذب سرب در هر دو جاذب افزایش یافت که این امر نشان‌دهنده گرماگیر بودن واکنش است. با افزایش دمای محیط از ۱۰ به ۴۰ درجه سانتی‌گراد میزان جذب سرب از ۴۱/۱ تا ۵۶/۷۶ در بقایای هرس انگور و از ۶۷/۴ به ۶۴/۵ در بیوجار بقایای هرس انگور افزایش یافت. بیش‌ترین جذب سرب در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد صورت گرفت. با افزایش دما، تعداد برخوردهای بین ذرات و سطح جاذب زیاد شده و میزان جذب زیاد می‌شود (۲۸).

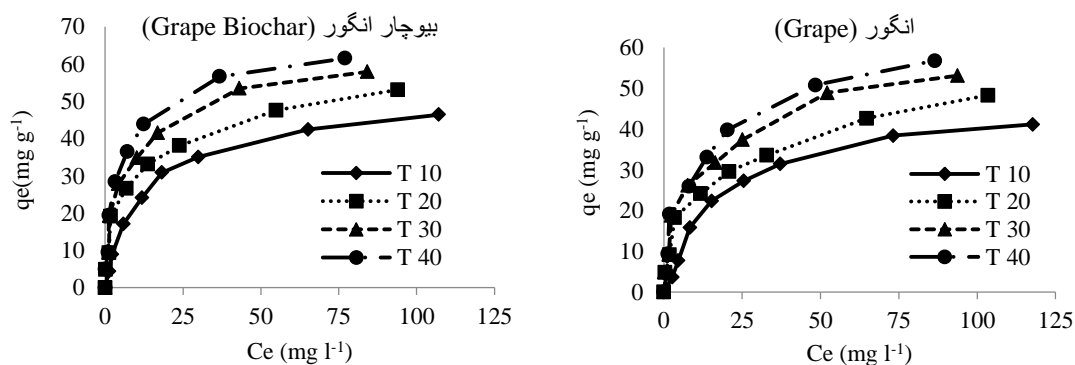
مدل‌های همدمای جذب سرب در pH های مختلف: برازش شکل غیرخطی معادلات جذب لانگمیر، فروندلیچ، تمکین و دوینین-رادوشکویچ بر داده‌های آزمایشی در pH های مختلف انجام گرفت. مدل‌های لانگمیر و دوینین-رادوشکویچ با داشتن ضریب تبیین (R^2) بالا و خطای استاندارد (SE) کم نسبت به مدل‌های فروندلیچ و تمکین برازش بهتری یافتند (جدول ۲).

مقدار ضریب q_{max} در pH های مختلف با افزایش pH، در هر دو جاذب افزایش پیدا کرد و بیوجار انگور در هر سه سطح pH (۳، ۴ و ۵) بیش‌تری نسبت به بقایای هرس انگور داشت. مقادیر K_L نیز با افزایش pH افزایش یافت. مقادیر ضرایب فروندلیچ (n و K_F) و تمکین (B و K_T) نیز با افزایش pH افزایش یافت که در هر سه pH این مقادیر برای بیوجار انگور بیش‌تر از بقایای هرس انگور به دست آمد. با توجه به متوسط انرژی آزاد جذب (E) حاصل از رابطه دوینین-رادوشکویچ، مقدار E کم‌تر از ۸ کیلوژول بر مول به دست آمد که بیانگر جذب فیزیکی سرب توسط بیوجاذب‌ها در pH های مختلف است.

جدول ۲- پارامترهای مدل‌های همدمای لانگمیر، فروندلیچ، تمکین و دوپینین- رادوشکویچ برای جذب سرب توسط بقایای هرس انگور و بیوجار آن در سطوح مختلف pH.

Table 2. Langmuir, Freundlich, Temkin, and D-R isotherm model parameters for adsorption of lead on grape pruning residue and its biochar at different pH.

(Grape Biochar) بیوجار انگور			(Grape) انگور			ضرایب مدل parameters	مدل همدمای Isotherm model
pH=5	pH=4	pH=3	pH=5	pH=4	pH=3		
59	56	54	52	50	41	$q_{max}(mg\ g^{-1})$	
0.11	0.04	0.02	0.08	0.02	0.01	$K_L (L\ mg^{-1})$	لانگمیر
0.98	0.99	0.99	0.97	.990	0.98	R_2	Langmuir
4.6	1.4	1.1	3.6	1.3	1.7	SE	
13.9	6.0	2.8	10.0	3.2	1.6	$K_F (mg\ l^{-1/n}\ L^{1/n}\ g^{-1})$	
0.30	0.44	0.55	0.34	0.52	0.58	1/n	فروندلیچ
0.98	0.95	0.97	0.99	0.94	0.92	R_2	Freundlich
3.0	3.7	2.4	1.9	3.1	2.8	SE	
11.5	11.3	10.8	11.3	10.7	9.1	B	
1.8	0.48	0.24	0.99	0.24	0.17	$K_T (L\ mg^{-1})$	تمکین
0.90	0.99	0.98	0.90	0.99	0.98	R_2	Temkin
8.5	1.5	1.7	7.4	1.2	1.2	SE	
0.26	0.25	0.21	0.24	0.21	0.16	$q_D (mmol\ g^{-1})$	
0.01	0.02	0.03	0.01	0.03	0.04	$\beta (mol^2\ J^{-2})$	دوپینین-
7.3	5.0	4.1	6.5	4.2	3.6	$E (KJmol^{-1})$	رادوشکویچ
0.98	0.99	1.00	0.97	1.00	0.99	R_2	D-R
0.09	0.05	0.06	0.08	0.06	0.04	SE	



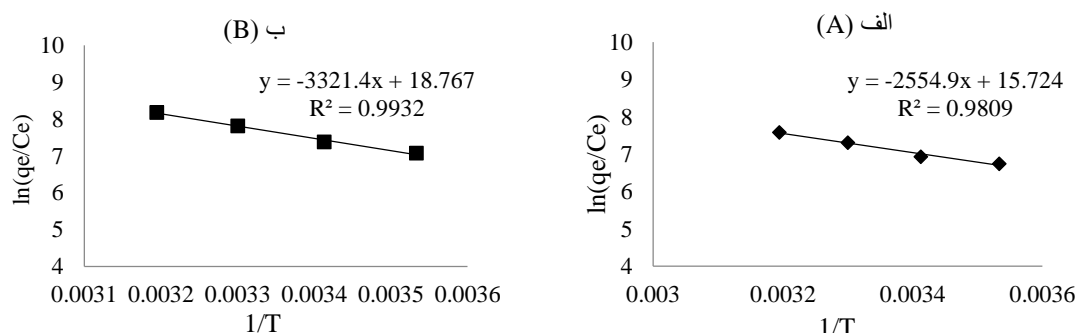
شکل ۵- مقدار سرب جذب شده توسط بقایای هرس انگور (الف) و بیوجار آن (ب) در دماهای مختلف.

Figure 5. Lead adsorption of grape pruning residue (A) and its biochar (B) at different temperatures.

از محلول آبی توسط بیوچار حاصل از تجزیه حرارتی چوب جنگلی و ساقه ذرت انجام گرفت، مقدار انرژی آزاد گیبس منفی به دست آمد که بیانگر خودبه‌خودی بودن واکنش جذب است (۷).

هم‌چنین در صورتی که در یک فرآیند جذب مقدار ΔG بین ۰ و -۲۰ کیلوژول بر مول باشد، چنین استنباط می‌گردد که جذب از یک فرآیند فیزیکی پیروی می‌کند و در صورتی که مقدار ΔG بین -۸۰ و -۴۰۰ کیلوژول بر مول باشد، جذب شیمیایی فرآیند غالب در جذب محسوب می‌شود. مقادیر انرژی آزاد گیبس مابین صفر و -۲۰ کیلوژول بر مول بود که بیانگر جذب فیزیکی عناصر بر روی جاذب‌های آلی است (۲۸). علینور (۲۰۰۷) نیز طی مطالعه‌ای تأثیر دما را بر میزان جذب سرب و مس از محلول‌های آبی توسط خاکستر فعال بررسی و نشان داد که میزان برداشت یون‌های فلزی با افزایش دما به دلیل افزایش متوسط انرژی جنبشی یون‌های فلزی کاهش یافته است (۳).

شکل ۶ نمودار $\ln(q_e/C_e)$ در مقابل $1/T$ در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر سرب را نشان می‌دهد که تغییرات آنتالپی (ΔH) و آنتروپی (ΔS) به ترتیب شیب‌خط و عرض از مبدأ منحنی هستند. مقادیر ΔH برای بقایای هرس انگور ۰/۳۱ و برای بیوچار بقایای هرس انگور ۰/۴۰ به دست آمد، مقدار مثبت ΔH نشان‌دهنده گرماگیر بودن فرآیند جذب و مکان اتصال محکم بین یون فلزی و جاذب است، در حالی که مقدار منفی ΔH بیانگر گرمازا بودن فرآیند جذب یون فلزی توسط جاذب است. هم‌چنین مقدار مثبت ΔS نمایانگر تمایل جاذب به ماده جذب‌شونده در محلول و برخی تغییرات ساختاری در جاذب و جذب‌شونده است. مقادیر منفی انرژی آزاد گیبس (ΔG) ماهیت خودبه‌خودی بودن فرآیند جذب را نشان می‌دهد (۱۲). تغییرات انرژی آزاد گیبس واکنش نشان داد که واکنش جذب سرب توسط هر دو جاذب آلی به صورت خودبه‌خودی است و با افزایش دما انرژی آزاد گیبس منفی‌تر شده است. در بررسی که توسط چن و همکاران (۲۰۱۲) بر روی جذب مس و روی



شکل ۶- نمودار $\ln q_e/c_e$ در مقابل دما در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر سرب برای بقایای هرس انگور (الف) و بیوچار آن (ب).

Figure 6. Plots of $\ln \frac{q_e}{C_e}$ vs. $\frac{1}{T}$ for adsorption of lead on grape pruning residue (A) and its biochar (B).

جدول ۳- پارامترهای ترمودینامیکی جذب سرب توسط جاذب‌های آلی.

Table 3. Thermodynamics parameters of lead adsorption onto bioadsorbents.

ΔG (kJ mol ⁻¹)				ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	جاذب adsorbents
40°C	30°C	20°C	10°C			
-20	-18	-17	-16	0.002	0.31	بقایای هرس انگور Grape pruning residue
-21	-20	-18	-17	0.002	0.40	بیوجار بقایای هرس انگور Grape pruning residue biochar

بالا و خطای استاندارد (SE) کم برازش بهتری با داده‌های جذب نشان داند و پارامترهای ظرفیت جذب (K_T , K_L , $1/n$) و شدت جذب (q_{max} , A , K_F) بیوجار بقایای هرس انگور در مقایسه با بقایای هرس انگور بیش‌تر به‌دست آمد. در نهایت می‌توان نتیجه گرفت که بقایای هرس انگور و بیوجار آن می‌توانند به‌عنوان جاذب آلی قابل‌دسترس، در سرب از منابع آبی آلوده و فاضلاب‌های صنعتی مؤثر باشند.

نتیجه‌گیری کلی

هر دو جاذب کارایی نسبتاً بالایی در حذف سرب از محلول‌های آبی را داشتند و جذب سطحی سرب تابع pH، قدرت یونی و دما بود و با افزایش دما و pH و کاهش قدرت یونی ظرفیت جذب و کارایی حذف سرب از محلول افزایش یافت، بنابراین، در تصفیه آب و فاضلاب اقدامات اولیه مانند کاهش قدرت یونی محلول یا افزایش دما و pH می‌تواند بر کارایی تصفیه بیفزاید. هم‌دماهای جذب لانگمیر و دوینین-رادشکویچ با داشتن ضریب تبیین (R^2)

منابع

1. Abdel-Ghani, N.T., Hefny, M., and El-Chaghaby, G.A.F. 2007. Removal of lead from aqueous solution using low cost abundantly available adsorbents. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 4: 1. 67-73.
2. Ahmed, L.A.A. 2010. Removal of heavy metals from waste water by date palm tree wastes. *Eng. Technol. J.* 28: 1. 119-125.
3. Allinor, I.J. 2007. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by fly ash. *Fuel.* 86: 853-857.
4. Anirudhan, T.S., and Sreekumari, S.S. 2011. Adsorptive removal of heavy metal ions from industrial effluents using activated carbon derived from waste coconut buttons. *J. Environ. Sci.* 23: 12. 1989-1998.
5. Barakat, M.A. 2011. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arab. J. Chem.* 4: 4. 361-77.
6. Chen, Y., Xie, T., Liang, Q., Liu, M., Zhao, M., Wang, M., and Wang, G. 2016. Effectiveness of lime and peat applications on cadmium availability in a paddy soil under various moisture regimes, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23: 7757-7766.
7. Chen, Z., Chen, B., Zhou, D., and Chen, W. 2012. Bisolute sorption and thermodynamic behavior of organic pollutants to biomass-derived biochars at two pyrolytic temperatures. *Environ. Sci. Technol.* 46: 22. 12476-12483.
8. Debnath, S., and Ghos, U.C. 2009. Nanostructured hydrous titanium (IV) oxide: Synthesis, characterization and Ni (II) adsorption behavior. *Chem. Eng. J.* 152: 2. 480-491.
9. Dubinin, M.M., Zaverina, E.D., and Radushkevich, L.V. 1947. Sorption and Structure of Active Carbons: Adsorption of Organic Vapors. *J. Phys. Chem.* 21: 1351-1362.

10. Ekpo, K.E., Asia, L.O., Amayo, K.O., and Jegede, D.A. 2008. Determination of lead, cadmium and mercury in surrounding water and organs of some species of fish from Ikpobariver in Benin City, Nigeria. *Int. J. Phys. Sci.* 3: 11. 289-292.
11. Gaber, E., Yahia, A., and Abdulrahim, A. 2012. Cadmium and Lead Biosorption by *Chlorella Vulgaris*. Sixteenth International Water Technology Conference, IWTC 16, Istanbul, Turkey.
12. Gautam, R.K., Mudhoo, A., Lofrano, G., and Chattopadhyaya, M.C. 2014. Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. *J. Environ. Chem. Eng.* 2: 1. 239-259.
13. Giles, C.H., Smith, D., and Huitson, A. 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *J. Coll. Interface Sci.* 47: 755-765.
14. Giraldo, L., and Moreno, J.C. 2008. Pb and Cr adsorption from aqueous solution on activated carbons obtained from sugar cane husk and sawdust. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 81: 278-284.
15. Gray, C.W., Dunham, S.J., Dennis, P.G., Zhao, F.J., and McGrath, S.P. 2006. Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red-mud. *Environ. Pollut.* 142: 530-539.
16. Gupta, V.K., Gupta, M., and Sharma, S. 2001. Process Development for the Removal of Lead and Chromium from Aqueous Solution Using Red "Mud- An Aluminum Industry Waste". *J. Water Res.* 35: 5. 1125-1134.
17. Hikmat, N.A., Qassim, B.B., and Khethi, M.T. 2014. Thermodynamic and Kinetic Studies of Lead Adsorption from Aqueous Solution onto Petiole and Fiber of Palm Tree. *Am. J. Chem.* 4: 4. 116-124.
18. Li, J.X., Hu, J., Sheng, G.D., Zhao, G.X., and Huang, Q. 2009. Effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature on the adsorption of Cu (II) from aqueous solution to GMZ bentonite. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 349: 195-20.
19. Lu, K., Yang, X., Gielen, G., Bolan, N., Ok, Y.S., Niazi, N.K., Xu, S., Yuan, G., Chen, X., Zhang, X., and Liu, D. 2016. Effect of bamboo and rice straw biochars on the mobility and redistribution of heavy metals (Cd, Cu, Pb and Zn) in contaminated soil. *J. Environ. Manage.* 186: 285-292.
20. Mohammadi, M., Fotovat, A., and Haghnia, Gh.H. 2009. Heavy metals removal from industrial wastewater by sand, soil and organic matter. *Water and Wastewater.* 4: 71-81. (In Persian)
21. Nguyen, T.A.H., Ngo, H.H., Guo, W.S., Zhang, J., Liang, S., Yue, Q.Y., and Nguyen, T.V. 2013. Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater. *Bioresour. Technol.* 148: 574-585.
22. Park, J.H., Ok, Y.S., Kim, S.H., Cho, J.S., Heo, J.S., Delaune, R.D., and Seo, D.C. 2016. Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions. *Chemosphere.* 31: 142. 77-83.
23. Paulino, A.T., Santos, L.B., and Nozaki, J. 2008. Removal of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Fe^{3+} from battery manufacture wastewater by chitosan produced from silkworm chrysalides as a low-cost adsorbent. *React. Funct. Polym.* 68: 2. 634-42.
24. Pehlivan, E., Altun, T., and Parlayici, Ş. 2012. Modified barley straw as a potential biosorbent for removal of copper ions from aqueous solution. *Food chem.* 135: 4. 2229-2234.
25. Romero-Gonzalez, J., Peralta-Videa, J.R., Rodríguez, E., Delgado, M., and Gardea-Torresdey, J.L. 2006. Potential of Agave lechuguilla biomass for Cr (III) removal from aqueous solutions: Thermodynamic studies. *Bioresour. Technol.* 97: 1. 178-182.
26. Sepehr, E., and Tosan, A. 2015. Influence of pH and ionic strength on cadmium sorption by some bioadsorbents. *Iran. J. Soil Water Res.* 46: 1. 133-140. (In Persian)

27. Sepehr, E., and Tosan, A. 2016. Removal efficiency of some bioadsorbents in removal of cadmium from aqueous solutions. *J. Natur. Environ. (Iran. J. Natur. Recour.)*, 68: 4. 583-594. (In Persian)
28. Sun, J., Lian, F., Liu, Z., Zhu, L., and Song, Z. 2014. Biochars derived from various crop straws: characterization and Cd removal potential. *Ecotoxicol. Environ. Safety*. 106: 226-231.
29. Tran, H.N., You, S.J., and Chao, H.P. 2016. Effect of pyrolysis temperatures and times on the adsorption of cadmium onto orange peel derived biochar. *Waste Manag. Res.* 34: 2. 129-138.
30. Wong, K.K., Lee, C.K., Low, K.S., and Haron, M.J. 2002. Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solution. *Chemospher.* 50: 23-28.
31. Yao, Z.Y., Qi, J.H., Wang, L.H. 2010. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the biosorption of Cu (II) onto chestnut shell. *J. Hazard. Mater.* 174: 1. 137-143.
32. Zhang, X., He, L., Sarmah, A., Lin, K., Liu, Y., Li, J., and Wang, H. 2014. Retention and release of diethyl phthalate in biochar-amended vegetable garden soils. *J. Soils Sed.* 14: 1790-1799.
33. Zhang, X., Wang, H., He, L., Lu, K., Sarmah, A., Li, J., Bolan, N.S., Pei, J., and Huang, H. 2013. Using biochar for remediation of soils contaminated with heavy metals and organic pollutants. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20: 12. 8472-8483.



Adsorption characteristics of lead (Pb) from aqueous solutions by grape pruning residues and their biochar

R. Hamzenejad¹, *E. Sepehr², A. Samadi³, M.H. Rasouli-Sadaghiani³
and H. Khodaverdiloo²

¹Ph.D. Graduate, Dept. of Soil Science, Urmia University,

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

³Professor, Dept. of Soil Science, Urmia University

Received: 06.08.2019; Accepted: 12.07.2019

Abstract

Background and Objectives: Lead (Pb) is a toxic heavy metal and is a ubiquitous contaminant in terrestrial and aquatic environments. The major inputs of Pb in aquatic systems come from drainage and surface runoffs effluent discharges from industries. Lead could be removed effectively by adsorption on a range of natural adsorbents. Biochar is a relatively novel sorbent produced by the pyrolysis of a feedstock under oxygen-limited or anaerobic conditions and usually has adsorption ability for heavy metals due to its higher surface area and cation exchange capacity. Agricultural residues, especially grape pruning residues, being produced in large quantities in the vineyards, are inexpensive and efficient biosorbents for Pb removal, hence, this study aimed to examine the potential mechanisms of Pb removal from aqueous solution by grape pruning residues and its biochars.

Materials and Methods: In order to study the lead (Pb) adsorption behavior by grape pruning residue and its biochar, batch experiments carried out with different initial concentration of Pb (0 to 200 mg/L) with 0.03 M NaNO₃ as a background solution. The effect of pH (4, 5, 6), ionic strengths (0.01, 0.03, 0.1 M) and temperature (10, 20, 30, 40 °C) were investigated.

Results: The results showed that the adsorption capacity of adsorbents increased with increasing initial concentration, pH and decreasing ionic strengths. The adsorption data were well fitted with Langmuir and Dubinin-Radushkevich models compared to Freundlich and Temkin models. Sorption capacity factors (q_{max} , K_F , B , q_D) and sorption energy factors (n , K_L , K_T) of grape pruning residue biochar was more than grape pruning residue. Temperature of background solution significantly affected Pb adsorption and the highest adsorption capacity was obtained at 40 °C. The sorption energy parameter (E) of Dubinin-Radushkevich isotherm (3.6 to 7.6 kJ mol⁻¹) and negative Gibbs free energy (ΔG) values (-16 to -21 kJ mol⁻¹) revealed the physical adsorption and spontaneous of Pb adsorption on the grape pruning residue and its biochar, respectively. The entropy (ΔS) and change in enthalpy (ΔH) were found to be 0.002 J mol⁻¹ K⁻¹ and 0.31 kJ mol⁻¹ for grape pruning residue and 0.002 J mol⁻¹ K⁻¹ and 0.40 kJ mol⁻¹ for grape pruning residue biochar, reflecting an affinity of Pb on the bioadsorbents and endothermic nature of Pb adsorption reaction.

Conclusion: This study revealed that the optimized pH and ionic strengths to reach the maximum sorption could be obtained based on the isotherm experiments, while the thermodynamic investigations could be of help to find the optimum temperature to achieve the most effective sorption by given adsorbent. Results from this study suggested that grape pruning residue and its biochar are effective adsorbent for the removal of Pb from wastewater, since it is a low-cost, abundant and locally available.

Keywords: Adsorption isotherm, Adsorption thermodynamic, Biochar, Grape pruning residue, Lead

* Corresponding Author; Email: e.sepehr@urmia.ac.ir