

Comparison of the Efficiency of Unmodified and Chemically Modified low-Cost Biosorbents in the Removal of Lead from Aqueous Solutions

J. Abdollahi Garekand¹, E. Sepehr², V. Feiziasl³, M. H. Rasouli-Sadaghiani⁴, A. Samadi⁴

1. PhD Student, Faculty of Agriculture, Urmia University, Urmia, Iran
(Corresponding Author)abdollahij@yahoo.com
2. Assoc. Prof., Faculty of Agriculture, Urmia University, Urmia, Iran
3. Assist. Prof., Dryland Agricultural Research Institute (DARI), Agricultural Research Education and Extension Organization (AREEO), Maragheh, Iran
4. Prof., Faculty of Agriculture, Urmia University, Urmia, Iran

(Received Apr. 5, 2018 Accepted Nov. 14, 2018)

To cite this article:

Abdollahi Garekand, J., Sepehr, E., Feiziasl, V., Rasouli-Sadaghiani, M. H., Samadi, A., 2019, "Comparison of the efficiency of unmodified and chemically modified low-cost biosorbents in the removal of lead from aqueous solutions." Journal of Water and Wastewater, 30(5), 1-15. Doi: 10.22093/wwj.2019.121811.2644. (In Persian)

Abstract

The application of residues of agricultural products as low-cost biosorbents for removing heavy metal from water, is particularly appropriate for developing countries. This study was conducted to compare the removal efficiency of lead (Pb (II)) from aqueous solutions with initial concentration of lead (0-100 mg/L) by some raw (unmodified) biosorbents (sunflower stalks, wheat straw and corn stalks) and chemically modified forms of these biosorbents with NaHCO₃ 0.5 mol/L and NaOH 0.5 mol L. Also in this study, lead adsorption isotherms and lead removal efficiency by these biosorbents were investigated. Biochemical composition analysis of the studied biosorbents showed that sunflower stalks had the highest cellulose, lignin and ash content. Hemicellulose was highest in wheat straw but lowest in sunflower stalks. Langmuir and Freundlich models had better fitness than the Temkin model for removal of lead by unmodified and modified biosorbents. The removal efficiency (RE) for unmodified sunflower stalks, wheat straw and corn stalks was obtained 94-99%, 85-97% and 55-95%, respectively. Also, by modification of biosorbents with NaHCO₃, the removal efficiency (RE) of sunflower stalks, wheat straw and corn stalks was 94-99%, 85-97% and 55-95%, respectively. Maximum mono layer adsorption (q_{max}) of modified sunflower stalks, wheat straw and corn stalks increased 293, 305, 394 and 226, 265 and 363 percent compared to unmodified biosorbents, respectively. Separation factor of Langmuir (RL) increased from 0.014-0.73 (for unmodified biosorbents) to 0.065-0.93 (for modified biosorbents by NaHCO₃) and 0.023-0.56 (for modified biosorbents by NaOH), which indicated that the sorption reaction of lead by studied biosorbents is favorable. Chemical modification of the biosorbents with NaHCO₃ could significantly increase the efficiency and removal capacity of lead from aqueous solutions. The ease of preparation of these chemically modified low-cost biosorbents and the high removal capacity for lead makes these biosorbents a good practical candidate for removal of lead from aqueous solutions.

Keywords: Modified Biosorbents, Lead, Removal Efficiency, NaHCO₃, Aqueous Solutions.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۰، شماره ۵، صفحه: ۱۵-۱

مقایسه کارایی جاذب‌های آلی ارزان قیمت اصلاح نشده و اصلاح شده به روش شیمیایی در حذف سرب از محلول‌های آبی

جواد عبدالمهی قره‌کند^۱، ابراهیم سپهر^۲، ولی فیضی اصل^۳، میرحسن رسولی صدقیانی^۴، عباس صدیقی^۴

۱- دانشجوی دکترا، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران
(نویسنده مسئول) abdollahij@yahoo.com

۲- دانشیار، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

۳- استادیار، موسسه تحقیقات کشاورزی دیم کشور، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، مراغه، ایران

۴- استاده، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

پذیرش ۹۷/۸/۲۳

(دریافت ۹۷/۱/۱۶)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

عبدالمهی قره‌کند، ج.، سپهر، ا.، فیضی اصل، و.، رسولی صدقیانی، م.ح.، صدیقی، ع.، ۱۳۹۸، "مقایسه کارایی جاذب‌های آلی ارزان قیمت اصلاح نشده و اصلاح شده به روش شیمیایی در حذف سرب از محلول‌های آبی" مجله آب و فاضلاب، ۳۰(۵)، ۱۵-۱.

Doi: 10.22093/wwj.2019.121811.2644

چکیده

استفاده از بقایای محصولات کشاورزی به عنوان جاذب‌های آلی ارزان قیمت برای حذف فلزات سنگین از آب، به خصوص در کشورهای در حال توسعه بسیار مناسب است. این پژوهش با هدف مقایسه میزان حذف سرب از محلول‌های آبی (۰ تا ۱۰۰ میلی گرم در لیتر) توسط جاذب‌های آلی (ساقه آفتابگردان، کاه گندم و ساقه ذرت) اصلاح نشده (خام) و اصلاح شده با بیکربنات سدیم ۰/۵ مولار و هیدروکسید سدیم ۰/۵ مولار انجام شد. همچنین در این پژوهش، همدماهای جذب سرب و کارایی حذف سرب توسط این جاذب‌های آلی بررسی شد. نتایج بررسی ترکیب بیوشیمیایی جاذب‌های آلی نشان داد که ساقه آفتابگردان دارای بیشترین مقدار سلولز، لیگنین و خاکستر، و کاه گندم و ساقه آفتابگردان به ترتیب بیشترین و کمترین مقدار همی سلولز را دارند. برازش داده‌های آزمایشی جاذب‌های اصلاح نشده و اصلاح شده با مدل‌های جذب نشان داد که مدل‌های لانگمیر و فروندلیچ نسبت به مدل تمکین برازش بهتری با داده‌های آزمایش داشتند. کارایی حذف سرب برای جاذب‌های اصلاح نشده به ترتیب برای ساقه آفتابگردان ۹۴ تا ۹۹ درصد، برای کاه گندم ۸۵ تا ۹۷ درصد و برای ساقه ذرت ۵۵ تا ۹۵ درصد به دست آمد. همچنین با اصلاح شیمیایی جاذب‌های آلی با بیکربنات سدیم، کارایی حذف سرب برای ساقه آفتابگردان ۹۷ تا ۹۹ درصد، برای کاه گندم ۹۶ تا ۹۸ درصد و برای ساقه ذرت ۹۵ تا ۹۷ درصد حاصل شد. حداکثر جذب تک لایه‌ای لانگمیر ساقه آفتابگردان، کاه گندم و ساقه ذرت اصلاح شده با بیکربنات سدیم ۰/۵ مولار و هیدروکسید سدیم ۰/۵ مولار نسبت به نوع اصلاح نشده آنها به ترتیب حدود ۲۹۳، ۳۰۵ و ۳۹۴ درصد و ۲۲۶، ۲۶۵ و ۳۶۳ درصد بیشتر بود. با اصلاح جاذب‌های آلی، فاکتور جداسازی از ۰/۷۳-۰/۱۴ تا ۰/۱۴-۰/۰۶۵ برای جاذب‌های اصلاح نشده به ترتیب به ۰/۹۳-۰/۰۶۵ برای جاذب‌های اصلاح شده با بیکربنات سدیم و ۰/۵۶-۰/۲۳ برای جاذب‌های اصلاح شده با هیدروکسید سدیم رسید که نشان‌دهنده جذب مطلوب سرب بر روی جاذب‌های اصلاح شده و اصلاح نشده است. اصلاح شیمیایی جاذب‌های آلی با بیکربنات سدیم نسبت به هیدروکسید سدیم توانست کارایی و ظرفیت جاذب‌های آلی را بیشتر افزایش دهد. در کل، با توجه به روش تهیه آسان جاذب‌های آلی ارزان قیمت اصلاح شده به روش شیمیایی و راندمان بالای آنها در حذف سرب از محلول‌های آبی، می‌توان این نمونه جاذب‌های ارزان قیمت را برای مصارف کاربردی پیشنهاد داد.

واژه‌های کلیدی: جاذب‌های آلی اصلاح شده، سرب، کارایی حذف، بی‌کربنات سدیم، محلول‌های آبی

۱- مقدمه

فعال‌سازی شیمیایی یا اصلاح شیمیایی بقایای گیاهی استفاده می‌شود. در این روش، ضمن افزایش ظرفیت جذب و کاهش زمان تعادل، هزینه‌های فعال‌سازی به مراتب کمتر از روش فعال‌سازی فیزیکی است (Ajmal et al., 2003). همچنین بقایای گیاهی اصلاح شده به صورت شیمیایی نسبت به بقایای گیاهی خام از ظرفیت و کارایی جذب بیشتری برای عناصر سنگین برخوردار هستند (Kumar and Bandyopadhyay, 2006).

تارلی و همکاران استفاده از پوسته سیوس اصلاح شده را به عنوان یک جاذب طبیعی برای فلزات کادمیم و سرب مورد بررسی قرار دادند و مشاهده کردند که پوسته سیوس اصلاح شده با هیدروکسید سدیم ۰/۷۵ مولار در مقایسه با سیوس خام از ظرفیت جذب بیشتری برای هر دو کاتیون برخوردار است (Teixeira Tarley et al., 2004).

کومار و بنیوپادیا جذب کادمیم توسط سیوس برنج اصلاح شده با کلروهیدرین، هیدروکسید سدیم و بیکرینات سدیم را بررسی کردند و بیکرینات سدیم را به دلیل کارایی بالا در اصلاح شیمیایی سیوس و هزینه کم، به عنوان محلول اصلاحی ارجح پیشنهاد دادند (Kumar and Bandyopadhyay, 2006).

این پژوهش با هدف اصلاح شیمیایی انواع جاذب‌های آلی توسط بیکرینات سدیم و همچنین مقایسه میزان حذف سرب از محلول‌های آبی توسط این جاذب‌ها و فرم اصلاح نشده (خام) آنها و بررسی رابطه کارایی حذف سرب با ترکیب بیوشیمیایی این جاذب‌های آلی انجام پذیرفت و رفتار جذب سرب در این جاذب‌ها با استفاده از مدل‌های مختلف همدم‌های جذب مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

ابتدا بقایای گیاهی شامل کاه گندم، ساقه ذرت و ساقه آفتابگردان جمع‌آوری و پس از هوا خشک نمودن به قطعات یک سانتی‌متری خرد و آسیاب شدند. پودر حاصل از الک‌های ۰/۵ میلی‌متری (مش ۳۵) و ۱ میلی‌متری (مش ۱۸) عبور داده شد و پس از سه بار شستشو با آب مقطر و خشک شدن در آون به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۵ درجه سلسیوس به عنوان جاذب اصلاح نشده مورد استفاده قرار گرفت. ابتدا پارامترهای بیوشیمیایی و شیمیایی این

آلودگی محیط زیست با انواع ترکیبات شیمیایی، آلی و معدنی به دلیل افزایش فعالیت‌های صنعتی و کشاورزی و همچنین توسعه روزافزون شهرنشینی، مشکلات زیادی را از لحاظ آلودگی‌های منابع آب و خاک ایجاد کرده است. عناصر سنگین قابلیت تحرک زیادی دارند و در بافت‌های موجودات زنده تجمع می‌کنند (Quintelas et al., 2009). در سال‌های اخیر سرب به عنوان یک فلز سنگین سمی مورد توجه زیادی قرار گرفته است. سرب در صنایع مختلفی از جمله صنایع تولید باتری، فعالیت‌های معدنی، تولید رنگ، رادیاتورسازی و بلورسازی به کار می‌رود و به همین دلیل مقدار زیادی از آن از طریق پساب این واحدها به محیط زیست وارد می‌شود (Babarinde et al., 2006).

روش‌های مختلفی مانند ته‌نشینی با آهک، اسمز معکوس، تبادل یونی، ترسیب، انعقاد و جذب توسط کربن فعال برای کاهش میزان سرب و نیکل از محلول‌های آبی وجود دارد (Al-Shannag et al., 2015).

اما استفاده از این روش‌ها در سطح وسیع، هزینه‌های زیادی دارد. به همین دلیل، استفاده از ترکیبات ارزان قیمت به ویژه بقایای محصولات کشاورزی در سال‌های اخیر مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است (Kumar, 2006, Maleki and Zarasvand, 2008).

در سال‌های اخیر جاذب‌های طبیعی مختلفی از ضایعات کشاورزی از جمله ساقه آفتابگردان، پوست اکالیپتوس، سیوس ذرت، پوسته نارگیل، ضایعات چای، کاه برنج، برگ درخت، پوسته بادام زمینی و پوست گردو برای حذف مؤثر فلزات سنگین مورد آزمایش قرار گرفته است (Malik et al., 2017).

جذب فلزات سنگین توسط این مواد لیگنوسلولوزی ممکن است به علت وجود کربوهیدرات‌ها و ترکیبات فنلی باشد که با داشتن گروه‌های کربوکسیل، هیدروکسیل، سولفات، فسفات و آمین در ساختار خود با یون‌های فلزی پیوند تشکیل می‌دهند و منجر به حذف این عناصر از پساب می‌شوند (Bulut and Tez, 2007). پژوهش‌های مربوط به جذب فلزات سنگین با استفاده از بقایای گیاهی خام و زغال آن از دهه ۱۹۷۰ شروع شد (Larsen and Schierup, 1981).

در حال حاضر به جای استفاده از روش فعال‌سازی فیزیکی، از



مولار نیترات کلسیم به‌طور همزمان بر روی ۰/۲ گرم از این سه جاذب آلی اصلاح شده و اصلاح نشده انجام گرفت. در انتهای آزمایش غلظت سرب باقیمانده در محلول با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد. مقدار سرب جذب شده بر روی جاذب از معادله ۱ محاسبه شد

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{m} \times V \quad (1)$$

که در این معادله C_e و C_i به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی سرب بر حسب میلی‌گرم در لیتر، m وزن جاذب بر حسب گرم، V حجم محلول بر حسب لیتر و q_e میزان جذب سرب در واحد وزن جذب کننده بر حسب میلی‌گرم بر گرم است. معادلات جذب از طریق نرم‌افزار CurvrExpert 1.4 با داده‌های حاصل از آزمایش برآش شدند. معادلات لانگمیر، فروندلیچ، تمکین و ردلیچ-پترسون به ترتیب در معادلات ۲ تا ۵ قابل مشاهده است

$$q_e = \frac{K_L \times C_e \times q_{\max}}{1 + (K_L \times C_e)} \quad (2)$$

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (3)$$

$$q_e = (1 + K_T \times C_e) \quad (4)$$

$$q_e = \frac{K_r \times C_e}{1 + a_r \times C_e^{b_r}} \quad (5)$$

که در این معادلات q_{\max} حداکثر جذب تک لایه‌ای بر حسب میلی‌گرم بر کیلوگرم و نشانگر قدرت اتصال جذب شونده به ماده جاذب است، K_L ضریب لانگمیر، K_F و n ضرایب معادله فروندلیچ که به ترتیب نمایانگر ظرفیت و شدت جذب است، K_T ضرایب معادله تمکین است. در معادله ردلیچ-پترسون K_r بر حسب لیتر بر گرم، a_r بر حسب لیتر بر میلی‌گرم و b_r بدون بعد، ضرایب ثابت هستند. اگر ضریب b_r مساوی ۱ باشد، این معادله از معادله لانگمیر پیروی می‌کند و زمانی که ضریب b_r مساوی صفر باشد، این معادله از معادله

بقایای گیاهی اندازه‌گیری شد. برای این کار مقدار خاکستر^۱ نمونه‌های گیاهی به‌روش سوزاندن در کوره، کربن آلی به روش اکسیداسیون مرطوب در مجاورت بی‌کرومات پتاسیم و اسید سولفوریک غلیظ (Nelson and Sommers, 1982) و نیتروژن کل پس از هضم به روش کلدال^۲ (Bremner and Mulvaney, 1982). اندازه‌گیری شد. در سه گام متوالی با افزودن دترجنت خنثی (ND)، دترجنت اسیدی (AD) و سپس اسید سولفوریک ۷۲ درصد به ترتیب مقدار همی‌سلولز، سلولز و لیگنین به روش وزنی اندازه‌گیری شد (Goering and Van Soest, 1970).

برای تهیه جاذب‌های اصلاح شده با بیکربنات سدیم و هیدروکسید سدیم، مقدار ۱۰۰ گرم از جاذب‌های اصلاح نشده به‌طور جداگانه به ۲ لیتر محلول بیکربنات سدیم ۰/۵ مولار و ۲ لیتر محلول هیدروکسید سدیم ۰/۵ مولار اضافه و به مدت ۴ ساعت مخلوط شد. بعد از اتمام زمان فعال‌سازی، برای حذف مازاد بیکربنات سدیم و هیدروکسید سدیم از جاذب‌های اصلاح شده، این جاذب‌ها چندین بار با آب مقطر بدون یون شستشو شدند و سپس جاذب‌های به‌دست آمده در دمای ۹۰ درجه سلسیوس به مدت ۵ ساعت خشک شدند و تحت عنوان جاذب‌های اصلاح شده در ظرف شیشه‌ای در بسته نگهداری شدند (Kumar and Bandyopadhyay, 2006).

برای بررسی تأثیر pH محلول بر کارایی حذف سرب، مقدار ۰/۲ گرم از جاذب‌های آلی انتخاب شده بر روی محلول‌هایی با غلظت ۲۰ میلی‌گرم در لیتر سرب ریخته شد و pH آنها در ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶ و ۰/۷ تنظیم شد. محلول‌ها بر روی شیکر به مدت ۳ ساعت قرار گرفتند. زمان ماند ۳ ساعت برای جذب سطحی فلزات با جاذب‌های آلی طبیعی توسط بسیاری از پژوهشگران در آزمایش‌های مختلف، مناسب تشخیص داده شده است (Sciban et al., 2007). سپس نمونه‌ها از صافی عبور داده شدند و غلظت سرب باقیمانده در محلول با استفاده از دستگاه جذب اتمی مدل شیمادزو AA-6300^۳ اندازه‌گیری شد.

آزمایش جذب به‌صورت سیستم ناپیوسته در غلظت‌های مختلف سرب (۰ تا ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر) در قدرت یونی ۰/۰۳

¹ Ash
² Kjeldal
³ Shimadzu AA- 6300

اختلاف نیتروژن موجود در گیاهان بوده و اختلاف در درصد کربن در این بقایا، نقش چندانی در تفاوت نسبت C/N آنها نداشتند.

مهم‌ترین عوامل مؤثر بر تغییرات ترکیبات بیوشیمیایی، مواد مغذی و میزان خاکستر در بقایای محصولات کشاورزی شامل تفاوت‌های مربوط به گونه و رقم گیاه، تفاوت در قسمت‌های مختلف گیاه (مانند برگ، ساقه، میوه و...)، مرحله برداشت گیاه، حاصلخیزی و خصوصیات خاک، تغییرات در حین فرایند نگهداری و انبار کردن آنها است (Acock and Ward, 1978).

پایین بودن مقدار خاکستر در بقایای ساقه ذرت علوفه‌ای مورد استفاده در این آزمایش به دلیل پایین بودن عناصر غذایی مخصوصاً پتاسیم در این بقایاست زیرا ساقه ذرت مورد استفاده در این آزمایش دارای ۲ درصد پتاسیم و ساقه آفتابگردان دارای ۵/۲ درصد پتاسیم است.

۳-۲- تاثیر pH در میزان حذف سرب توسط جاذب‌های آلی خام

با افزایش pH از ۲ به ۶، کارایی حذف سرب برای هر سه جاذب آلی اصلاح نشده تقریباً با شیب مشابهی افزایش یافت. در $pH >$ شیب هر سه جاذب آلی کاهش یافت، اما این کاهش برای ساقه آفتابگردان بسیار کمتر از کاه گندم و ساقه ذرت بود. حداقل کارایی حذف سرب برای هر سه جاذب آلی در pH معادل ۲ و حداکثر آن در pH حدود ۶ به دست آمد. بیشترین کارایی حذف سرب مربوط به ساقه آفتابگردان (۹۸/۷ درصد) بود که نسبت به کاه گندم (۹۳/۵) و ساقه ذرت (۸۳/۴) به ترتیب حدود ۵/۲ و ۱۵/۳ درصد بیشتر بود (شکل ۱).

در pH های پایین، یون‌های H^+ با یون‌های فلزی برای جذب در جایگاه‌های جذبی رقابت می‌کنند و با اشغال جایگاه‌های جذبی باعث کمتر شدن ظرفیت جاذب در جذب فلز می‌شوند (Taty-Costodes et al., 2003). در این پژوهش با افزایش pH تا ۶، جذب سرب به صورت معنی‌داری در هر سه جاذب افزایش یافت و پس از آن تفاوت قابل ملاحظه‌ای مشاهده نشد، اگرچه رفتار جاذب‌ها متفاوت بود. بر طبق تئوری کمپلکس شدن سطحی، افزایش جذب با افزایش pH می‌تواند به علت کاهش رقابت بین پروتون و گونه‌های فلزی برای مکان‌های فعال و افزایش بار منفی سطح جاذب باشد و کاهش جزئی در pH بالای ۶ ممکن است

فروندلیج پیروی می‌کند. ضریب br معمولاً بین ۱ و صفر قرار می‌گیرد.

کارایی روش (RE) و فاکتور جداسازی لانگمیر (RL) با استفاده از معادله زیر محاسبه شد

$$RE = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100 \quad (۶)$$

به کمک معادله لانگمیر می‌توان مشخص کرد که سیستم جذبی، سیستمی مطلوب یا غیر مطلوب است. این خصوصیت سیستم به وسیله فاکتور جداسازی لانگمیر (RL) مشخص می‌شود

$$RL = \frac{1}{(1 + KL \times C_i)} \quad (۷)$$

اگر در معادله بالا RL برابر صفر باشد، سیستم جذبی برگشت‌ناپذیر، اگر RL بین صفر و یک باشد مطلوب و اگر $RL=1$ باشد، سیستم جذبی خطی یا نامطلوب است (Bulut and Tez, 2007).

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مقایسه ترکیب شیمیایی و بیوشیمیایی جاذب‌های آلی

ترکیب شیمیایی و بیوشیمیایی جاذب‌های آلی مورد استفاده در این پژوهش در جدول ۱ نشان داده شده است.

نتایج اندازه‌گیری ترکیب شیمیایی و بیوشیمیایی جاذب‌های آلی نشان داد که آفتابگردان بیشترین میزان سلولز را دارد (۳۹ درصد) که نسبت به بقایای گندم و ذرت به ترتیب حدود ۱۸ و ۲۴ درصد بیشتر بود (جدول ۱). بقایای گندم بیشترین آفتابگردان کمترین مقدار همی سلولز را داشتند. همی سلولز بقایای گندم به ترتیب ۱۹ و ۴۴ درصد بیشتر از همی سلولز ذرت و آفتابگردان بود.

در بین بقایا، آفتابگردان با ۱۴/۱ درصد بیشترین مقدار و ذرت با ۴/۵ درصد، کمترین مقدار خاکستر را داشتند. خاکستر بقایای آفتابگردان به ترتیب حدود ۳۸ و ۲۱۳ درصد بیشتر از خاکستر گندم و ذرت بود. کربن کل بقایای مورد مطالعه بسیار نزدیک به هم بود و اختلاف معنی‌داری با یکدیگر نداشتند، اما درصد نیتروژن کل بقایا بسیار متفاوت از یکدیگر بود، بنابراین می‌توان استنباط نمود، اختلافی که بین نسبت C/N بقایای گیاهی وجود دارد، ناشی از

Table 1. Chemical and biochemical composition of the plant residues (biosorbents) used in this study

جدول ۱- ترکیب شیمیایی و بیوشیمیایی بقایای گیاهی (جاذب‌های آلی) مورد استفاده

Biosorbents	Hemicellulose	Cellulose	Lignin	Ash	Total C	Total N	C/N ratio
	(%)						
Corn stalks	25.2	31.5	10.2	4.5	44.5	0.75	59.6
Sunflower stalks	20.9	39.1	14.1	14.1	40.1	1.05	38.2
Wheat straw	30.1	33.1	12.1	10.2	42.9	0.70	61.3

پتانسیل استخراج سرب و کادمیم بیشتری را نسبت به گیاهان دیگر مانند یونجه و ذرت دارد (Neisi et al., 2014).

آنها دلیل این امر را تشکیل بیشتر کمپلکس‌های ترکیبات آلی با فلزات سنگین در ساقه آفتابگردان در مقایسه با سایر ترکیبات آلی مطرح نموده‌اند (Debela et al., 2012). بالا بودن میزان سلولز، لیگنین و خاکستر در ساقه آفتابگردان (جدول ۱)، نظر این پژوهشگران را مبنی بر ظرفیت بالای ساقه آفتابگردان در ایجاد کمپلکس‌های آلی، بیشتر تأیید می‌نماید. بالا بودن مقدار سلولز و لیگنین در ساختار ساقه آفتابگردان نسبت به دو جاذب آلی دیگر نشان از بیشتر بودن گروه‌های عاملی کربوکسیلی و فنلی در ساختار این جاذب دارد که این دو گروه عاملی پیوندهای قوی‌تری را با فلزات سنگین در محلول‌های آبی برقرار می‌کنند (Karnitz et al., 2007).

۳-۳- کارایی حذف سرب توسط جاذب‌های آلی مورد استفاده
 کارایی حذف (RE) سرب برای جاذب‌های اصلاح نشده برای ساقه آفتابگردان ۹۴ تا ۹۹ درصد، برای کاه گندم ۸۵ تا ۹۷ درصد و برای ساقه ذرت ۵۵ تا ۹۵ درصد به دست آمد که ممکن است دامنه بالای کارایی حذف در ساقه آفتابگردان مربوط به سلولز و خاکستر بالای این جاذب باشد. با افزایش غلظت سرب از صفر به ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، کارایی حذف در هر سه جاذب کاهش یافت. به طوری که در مورد ساقه آفتابگردان اصلاح نشده با افزایش غلظت اولیه سرب، میزان کارایی حذف از ۹۹ درصد در غلظت ۵ میلی‌گرم در لیتر به ۹۴ درصد در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر رسید. در مورد کاه و کلش گندم و ساقه ذرت نیز با افزایش غلظت سرب به ترتیب میزان کارایی حذف از ۹۷ و ۹۵ درصد در غلظت ۵ میلی‌گرم در لیتر به ۸۵ و ۵۱ درصد در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر رسید و بیشترین میزان کارایی حذف در بین سه جاذب اصلاح

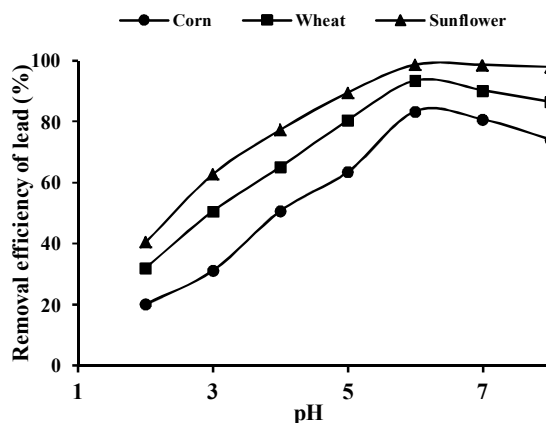


Fig. 1. Effect of pH on removal efficiency of lead by biosorbents (sunflower stalks, wheat straw and corn stalks)

شکل ۱- تأثیر pH بر کارایی حذف سرب توسط جاذب‌های آلی ساقه آفتابگردان، ساقه ذرت و کاه گندم

به دلیل تشکیل گونه‌های $Pb(OH)^+$ و $Pb(OH)_2$ باشد که تمایل جذب آنها کمتر از گونه آزاد Pb^{2+} است (Sud et al., 2008).
 شامحمدی و همکاران در سال ۲۰۰۸، جذب سرب از محلول‌های آبی توسط سه جاذب آلی پوسته شلتوک، ساقه آفتابگردان و خاک اره را مورد بررسی قرار دادند. نتایج تحقیق ایشان نشان داد که با افزایش pH محلول، میزان حذف سرب افزایش یافته و pH بهینه برای هر سه جاذب معادل ۶ به دست آمد (Shamohammadi et al., 2008).
 همچنین در آزمایشی توسط انور و همکاران در سال ۲۰۱۰، pH مطلوب برای جذب سرب توسط پوست موز معادل ۵ گزارش شده است (Anwar et al., 2010).
 از سوی دیگر، در پژوهش حاضر ساقه آفتابگردان در مقایسه با دو جاذب آلی دیگر، بیشترین کارایی حذف سرب را داشت. پژوهشگران دیگری نیز گزارش کرده‌اند که ساقه آفتابگردان

بیکربنات سدیم بررسی کردند و بیکربنات سدیم را با توجه به کارایی بالای آن در اصلاح شیمیایی سبوس و با توجه به هزینه‌های کم تهیه آن به عنوان محلول اصلاحی ارجح پیشنهاد دادند (Kumar and Bandyopadhyay, 2006). افزایش جذب فلزات سنگین سرب و کادمیم توسط بقایای محصولات کشاورزی (بقایای جو) پس از اصلاح شیمیایی این جاذب‌ها به وسیله ترکیبات قلیایی مانند هیدروکسید سدیم و بی‌کربنات سدیم، به افزایش مقدار گروه‌های اسید گالاکترونیك بعد از هیدرولیز گروه‌های استری O-methyl نسبت داده شده است و بهترین دامنه pH برای جذب این فلزات سنگین بین ۴ تا ۶ برآورد شده است (Kumar and Bandyopadhyay, 2006)

۳-۴- معادلات همدماهای جذب سرب

معادلات لانگمیر، فروندلیچ، تمکین و ردلیچ-پترسون از جمله مدل‌های رایجی هستند که برای برازش داده‌ها در مورد جاذب‌های آلی مورد استفاده قرار می‌گیرند. نتایج برازش این همدماهای جذب برای جاذب‌های آلی اصلاح نشده نشان داد، ترتیب اولویت برازش غیرخطی مدل‌ها برای داده‌های ساقه آفتابگردان و ذرت به صورت فروندلیچ < لانگمیر < ردلیچ-پترسون < تمکین و برای کاه گندم اصلاح نشده به صورت لانگمیر < تمکین < فروندلیچ < ردلیچ-پترسون بود (جدول ۲). مقدار ضریب تبیین (R^2) معیاری از

نشده مربوط به ساقه آفتابگردان بود که این میزان ۹۹ درصد در غلظت اولیه ۵ میلی‌گرم در لیتر اتفاق افتاد. شیب منحنی کارایی حذف سرب در جاذب‌های اصلاح نشده ساقه آفتابگردان و کاه گندم تقریباً مشابه بود ولی در ساقه ذرت شیب منحنی به یکباره از غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر کاهش شدیدی نشان داد. اگرچه اصلاح شیمیایی هر سه جاذب آلی با بیکربنات سدیم و هیدروکسید سدیم در مقایسه با شرایط اصلاح نشده (خام)، کارایی حذف سرب به ویژه در غلظت‌های بالا را افزایش داد، اما این افزایش برای ساقه ذرت اصلاح شده بسیار چشمگیر بود. همچنین اصلاح شیمیایی جاذب‌های آلی با بیکربنات سدیم در مقایسه با هیدروکسید سدیم، کارایی حذف سرب را بیشتر افزایش داد (شکل ۲). شیب منحنی کارایی حذف سرب در جاذب‌های اصلاح شده با بیکربنات سدیم برای هر سه جاذب آلی تقریباً مشابه است. در حالی که شیب منحنی کارایی حذف سرب در جاذب‌های اصلاح شده با هیدروکسید سدیم برای ساقه ذرت و کاه گندم به یکباره از غلظت ۸۰ میلی‌گرم در لیتر کاهش شدیدی را نشان داد. علاوه بر این، در هر سه شرایط خام، اصلاح شده با بیکربنات سدیم و اصلاح شده با هیدروکسید سدیم، ساقه آفتابگردان کاراترین ماده آلی در حذف سرب در مقایسه با دو ماده آلی دیگر بود (شکل ۲).

آپندرا و ماناس در سال ۲۰۰۶، جذب کادمیم را توسط سبوس برنج اصلاح شده توسط کلروهیدرین، هیدروکسید سدیم و

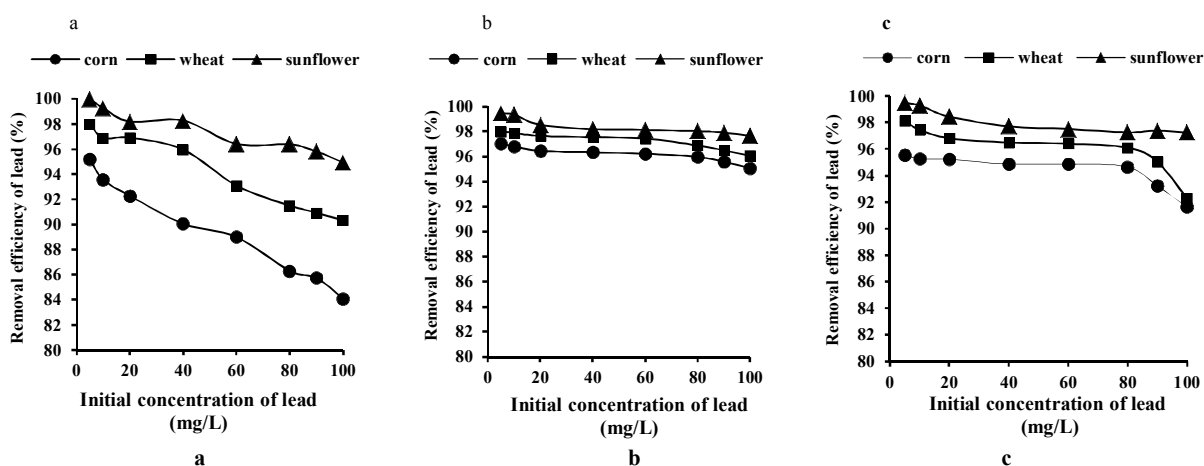


Fig. 2. Removal efficiency of lead by unmodified biosorbents (a), modified by NaHCO_3 (b) and modified by NaOH (c) versus initial concentration of lead

شکل ۲- کارایی حذف سرب توسط جاذب‌های آلی اصلاح نشده (a)، اصلاح شده با بیکربنات سدیم

(b) و اصلاح شده با هیدروکسید سدیم (c) در برابر غلظت اولیه سرب

جدول ۲- پارامترهای همدماهای جذب سرب برای جاذب‌های آلی اصلاح نشده (خام) و اصلاح شده با بیکرینات سدیم و هیدروکسید سدیم (n=8)
Table 2. Constants and coefficients of adsorption isotherm models of lead for unmodified biosorbents and modified biosorbents by NaHCO₃ and NaOH (n=8)

Isoterms	Isotherm parameters	Unmodified biosorbents			Modified by NaHCO ₃			Modified by NaOH		
		Sunflower stalks	Wheat staw	Corn stalks	Sunflower stalks	Wheat staw	Corn stalks	Sunflower stalks	Wheat staw	Corn stalks
Langmuir	q _{max} (mg/g)	10.12	7.59	5.03	39.81	30.72	24.83	33.03	27.74	23.27
	K _L (L/g)	0.717	0.701	0.077	0.012	0.135	0.145	0.157	0.417	0.201
	R ²	0.98	0.97	0.93	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98
	SE	0.40	0.49	0.40	0.54	0.55	0.63	0.48	0.51	0.47
Freundlich	1/n	0.514	0.395	0.381	1.12	0.87	0.81	0.75	0.64	0.52
	K _F	3.89	2.8	0.79	4.89	3.69	3.10	4.24	3.43	2.49
	R ²	0.99	0.95	0.98	0.97	0.97	0.96	0.99	0.95	0.96
	SE	0.35	0.67	0.24	0.58	0.60	0.71	0.39	0.83	0.69
Temkin	A	4.81	3.31	1.11	6.02	4.62	3.87	5.54	4.12	2.98
	K _T	1.62	1.47	0.595	2.86	2.42	2.31	2.72	2.39	2.01
	R ²	0.95	0.96	0.88	0.84	0.86	0.94	0.86	0.92	0.94
	SE	0.76	0.56	0.50	1.16	0.98	0.88	1.31	0.93	0.83
Redlich-Peterson	K _r (L/g)	3.82	1.81	0.169	4.16	4.11	3.19	3.93	3.06	2.15
	a _r (L/mg) ^{br}	0.256	0.129	0.014	0.001	0.23	0.17	0.152	0.183	0.07
	b _r	0.257	0.131	0.015	0.001	0.24	0.16	0.153	0.185	0.44
	R ²	0.95	0.88	0.92	0.92	0.96	0.96	0.95	0.96	0.98
	SE	0.75	1.11	0.59	1.83	0.48	0.51	0.55	0.41	0.374

ظرفیت جذب (K_T, 1/n) و شدت جذب (q_{max} و A, K_F) مقایسه با کاه گندم و ساقه ذرت بیشتر بود (جدول ۲). همچنین تمامی این ضرایب برای جاذب‌های آلی اصلاح شده بیشتر از جاذب‌های آلی اصلاح نشده بودند که نشان از افزایش ظرفیت و کارایی حذف سرب توسط جاذب‌های مورد مطالعه بعد از اصلاح شیمیایی آنها دارد. در جاذب‌های اصلاح شده با بیکرینات سدیم، پارامترهای ظرفیت جذب (K_T, A, K_F) و شدت جذب (K_T و 1/n) در مقایسه با جاذب‌های اصلاح شده با هیدروکسید سدیم بیشتر بود که این نیز نشان از افزایش ظرفیت و کارایی حذف سرب توسط جاذب‌های آلی اصلاح شده با بیکرینات سدیم دارد. ضریب K_L برای ساقه آفتابگردان و کاه گندم اصلاح شده نسبت به نوع اصلاح نشده آنها کاهش پیدا کرد. ضریب همدمای لانگمیر q_{max} (mg/g) بیان کننده حداکثر مقدار جذب تک لایه‌ای تحت شرایط اشباع کامل سطوح ماده جاذب می‌باشد. حداکثر جذب تک لایه‌ای لانگمیر ساقه آفتابگردان اصلاح شده با بیکرینات سدیم (۳۹/۸۱ میلی‌گرم بر گرم) نسبت به ساقه آفتابگردان اصلاح نشده (۱۰/۱۲ میلی‌گرم بر گرم) حدود ۲۹۳ درصد بیشتر بود. حداکثر جذب تک لایه‌ای لانگمیر ساقه آفتابگردان اصلاح شده با

تطابق داده‌های تجربی با همدماهای جذبی و در نتیجه میزان کارایی مدل است. ضرایب تبیین مدل‌های برازش شده نشان داد که هر چهار مدل توانایی توصیف رفتار جذب سرب بر روی جاذب‌های مذکور را دارند. از سوی دیگر، اگر چه انجام آزمون t بین ضرایب تبیین مدل‌های فروندلیچ، لانگمیر، تمکین و ردلیچ-پترسون در هر سه ماده آلی تفاوت معنی‌داری را نشان داد، اما برای آفتابگردان و ساقه ذرت، مدل فروندلیچ بیشترین ضریب تبیین (به ترتیب ۰/۹۹ و ۰/۹۸) و کمترین انحراف استاندارد (به ترتیب ۰/۳۵ و ۰/۲۴) را به خود اختصاص داد. این در حالی است که در کاه گندم مدل لانگمیر به دلیل ضریب تبیین بیشتر و انحراف استاندارد کمتر، مناسب‌ترین مدل در بین چهار مدل فروندلیچ، لانگمیر، تمکین و ردلیچ-پترسون شناخته شد (جدول ۲). در شکل ۳، ۴ و ۵ نمودارهای حاصل از برازش نتایج حاصل از آزمایش‌های جذب سرب بر روی مدل‌های فروندلیچ (F)، لانگمیر (L)، تمکین (T) و ردلیچ-پترسون (R-P) برای ساقه آفتابگردان، کاه گندم و ساقه ذرت اصلاح نشده و اصلاح شده با بیکرینات سدیم و هیدروکسید سدیم نشان داده شده است. در ساقه آفتابگردان اصلاح شده و اصلاح نشده پارامترهای

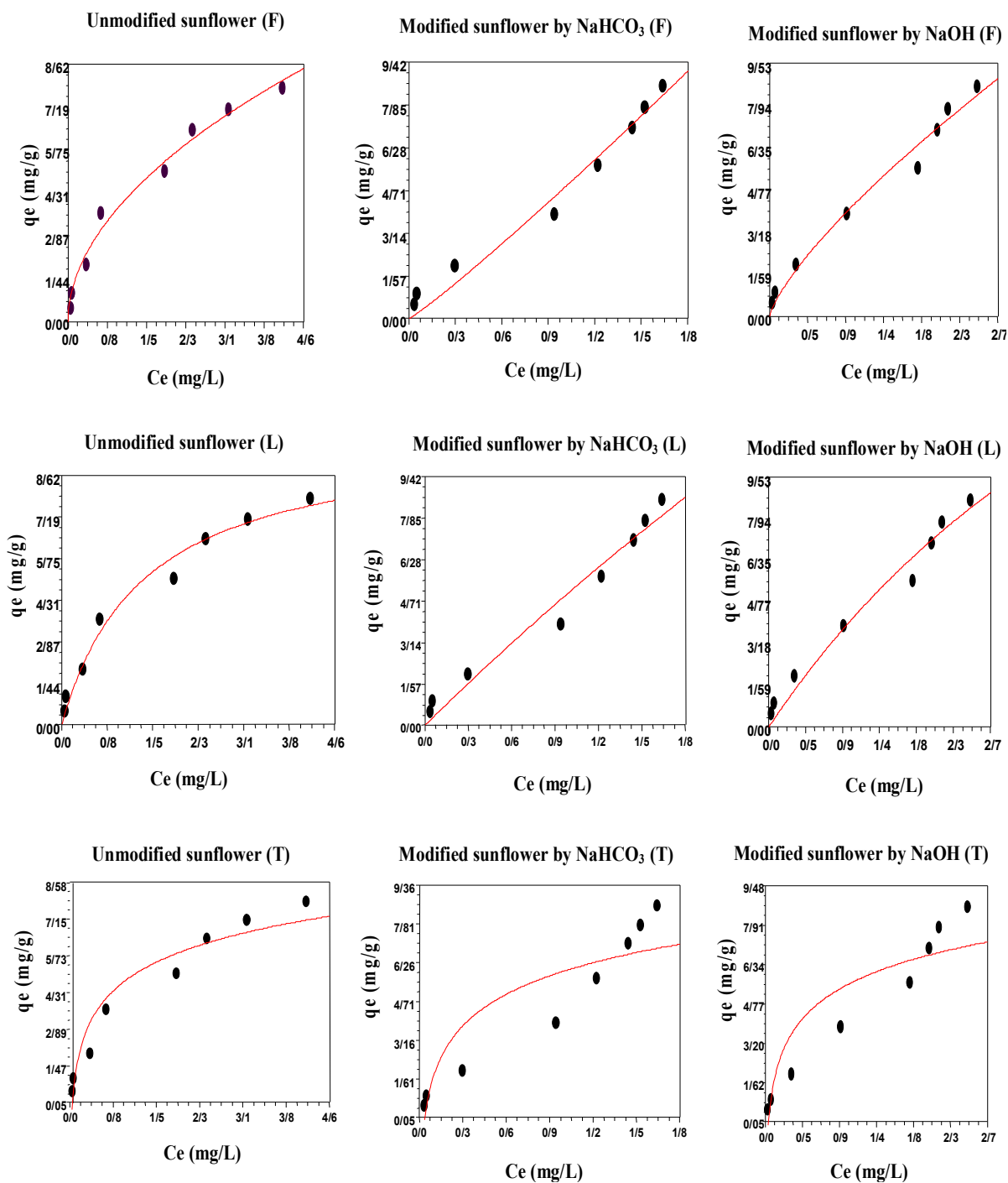


Fig. 3. Adsorption isotherm for lead removal using Langmuir (L), Freundlich (F), Temkin (T) and Redlich-Peterson (R-P) for unmodified sunflower stalks, modified by NaHCO_3 and modified by NaOH

شکل ۳- نمودار برازش نتایج حاصل از آزمایش‌های جذب سرب بر روی مدل‌های فروندلیچ (F)، لانگمیر (L)، تمکین (T) و ردلیچ-پتerson (R-P) برای ساقه آفتابگردان اصلاح نشده و اصلاح شده با بیکربنات سدیم و هیدروکسید سدیم

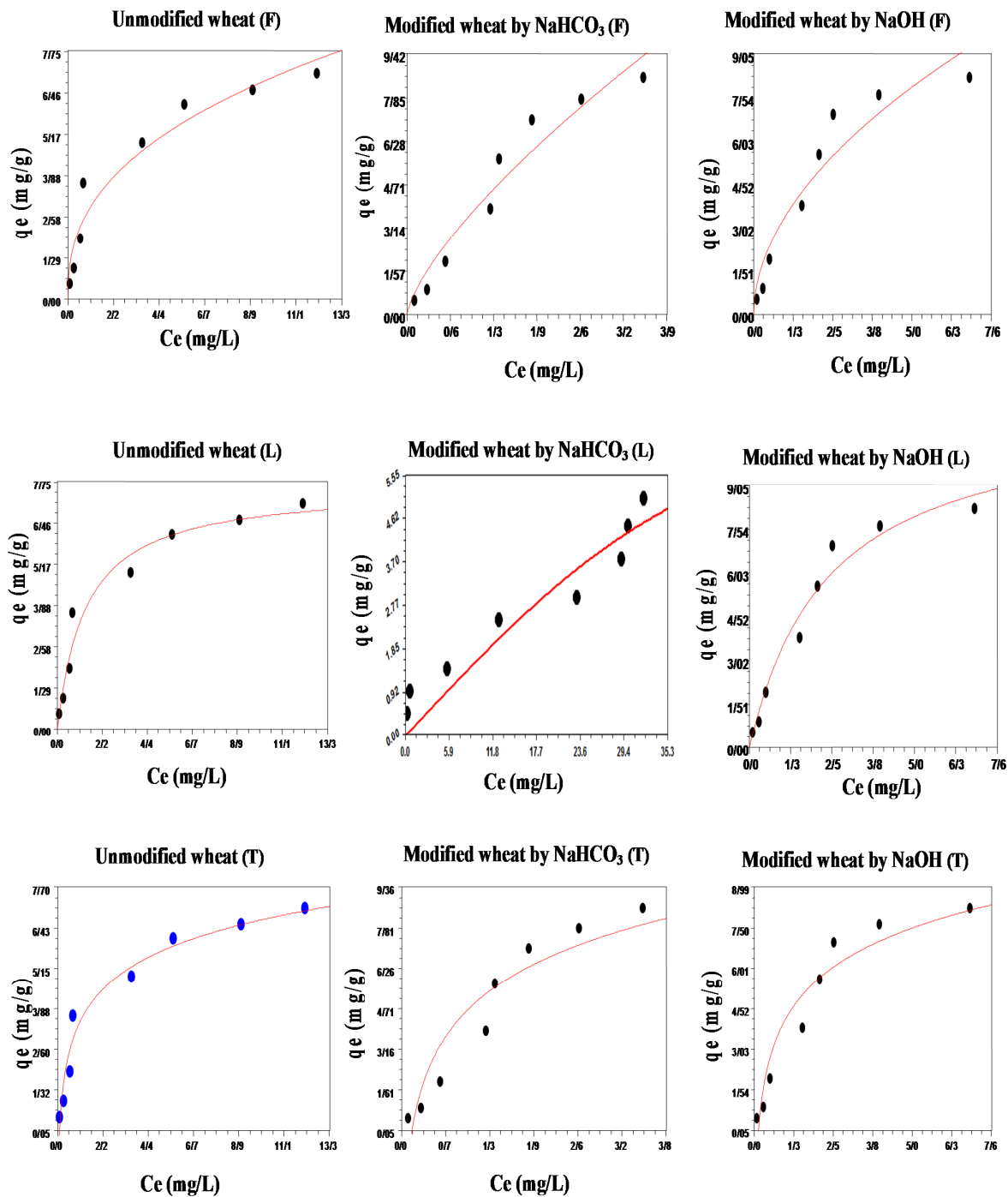


Fig. 4. Adsorption isotherm for the lead removal using Langmuir (L), Freundlich (F), Temkin (T) and Redlich-Peterson (R-P) for unmodified wheat straw, modified by NaHCO_3 and modified by NaOH

شکل ۴- نمودار برازش نتایج حاصل از آزمایش‌های جذب سرب بر روی مدل‌های فروندلیچ (F)، لانگمیر (L)، تمکین (T) و ردلیچ-پترسون (R-P) برای کاه گندم اصلاح نشده و اصلاح شده با بی‌کربنات سدیم و هیدروکسید سدیم

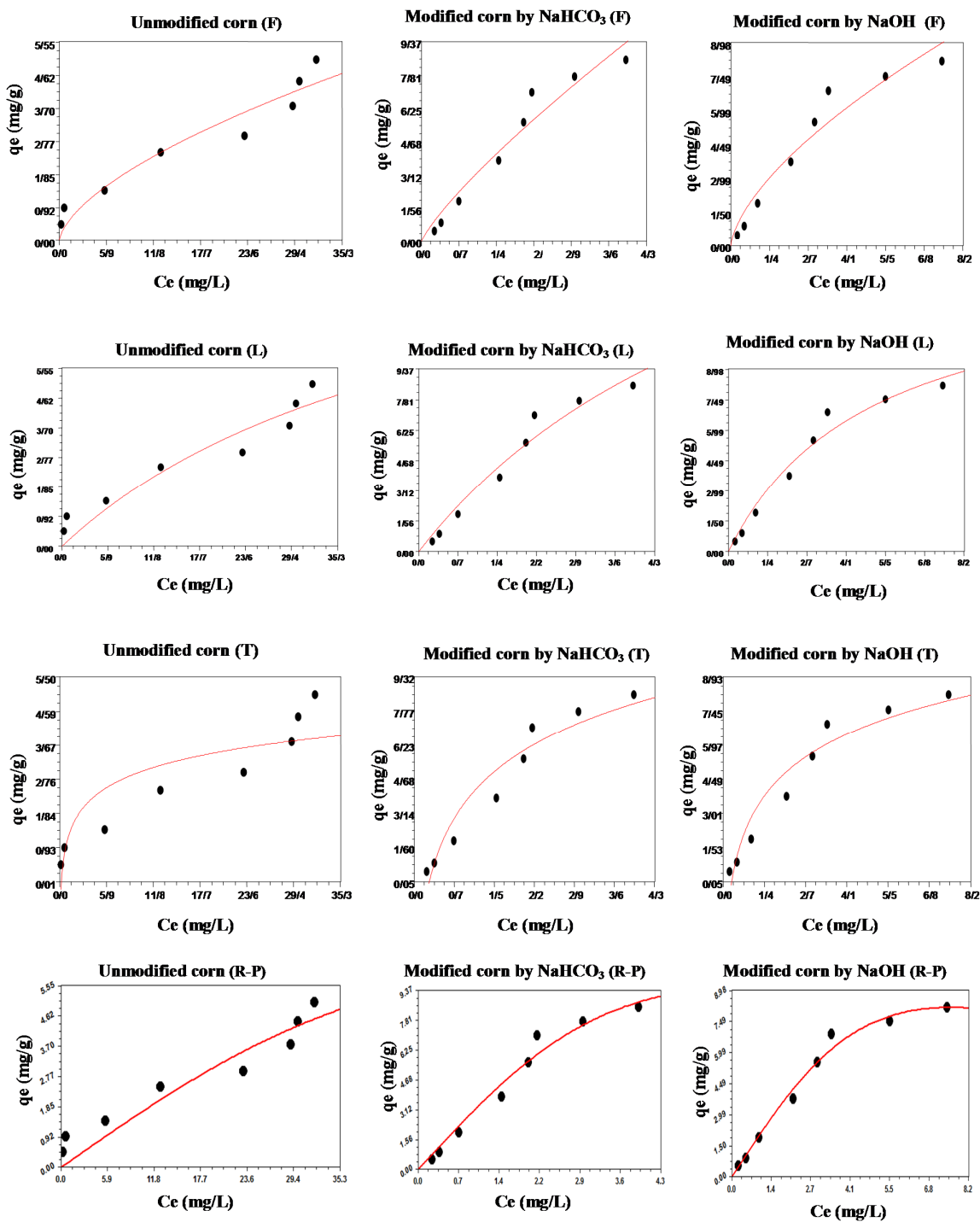


Fig. 5. Adsorption isotherm for the lead removal using Langmuir (L), Freundlich (F), Temkin (T) and Redlich-Peterson (R-P) for unmodified corn stalks, modified by NaHCO_3 and modified by NaOH

شکل ۵- نمودار برازش نتایج حاصل از آزمایش‌های جذب سرب بر روی مدل‌های فروندلیچ (F)، لانگمیر (L)، تمکین (T) و ردلیچ-پترسون (R-P) برای ساقه ذرت اصلاح نشده و اصلاح شده با بیکربنات سدیم و هیدروکسید سدیم

لانگمیر و فروندلیچ نسبت به مدل تمکین و ردلیچ-پترسون برآزش بهتری را با داده‌های آزمایشی برای جاذب‌های آلی اصلاح شده و اصلاح نشده داشتند ($R^2 = 0/99 - 0/95$). ضریب ثابت br معادله ردلیچ-پترسون در مورد تمامی جاذب‌های آلی استفاده شده در این پژوهش بین ۱ و صفر بود که نشان‌دهنده جذب مناسب توسط این جاذب‌ها است (جدول ۲).

حداکثر جذب تک لایه‌ای لانگمیر (q_{max}) ساقه آفتابگردان، کاه گندم و ساقه ذرت اصلاح شده با بیکربنات سدیم ۰/۵ مولار و هیدروکسید سدیم ۰/۵ مولار نسبتبه نوع اصلاح نشده آنها به ترتیب حدود ۲۹۳، ۳۰۵ و ۳۹۴ درصد و ۲۲۶، ۲۶۵ و ۳۶۳ درصد بیشتر بود. نتایج نشان می‌دهد که اصلاح شیمیایی جاذب‌های آلی مورد مطالعه با بیکربنات سدیم ۰/۵ مولار نسبت به هیدروکسید سدیم ۰/۵ مولار ظرفیت جذب سرب را بیشتر افزایش می‌دهد.

در پژوهش سپهر و توسن در سال ۲۰۱۵، پارامترهای ظرفیت جذب (q_{max} , A , K_F) و شدت جذب (K_T , K_L , $1/n$) در ساقه آفتابگردان در مقایسه با بقایای هرس سیب و انگور بیشتر به دست آمد و ساقه آفتابگردان در مقایسه با دو جاذب دیگر کارایی بهتری در حذف کادمیم از محلول آبی نشان داد (Sepehr and Tosan, 2015).

تارلی و همکاران در سال ۲۰۰۴، مشاهده کردند که پوسته سیوس اصلاح شده با هیدروکسید سدیم ۰/۷۵ مولار در مقایسه با سیوس خام از ظرفیت جذب بیشتری برای جذب فلزات کادمیم و سرب برخوردار است (Teixeira Tarley et al., 2004).

کارنیتز و همکاران گزارش کردند که تفاله نیشکر^۱ اصلاح شده با بیکربنات سدیم می‌تواند سرب و کادمیم را به ترتیب به مقدار ۱۹۶ و ۱۸۹ میلی‌گرم بر گرم جذب نماید (Karnitz et al., 2007). وقتی محلول‌های بازی در خلل و فرج جاذب‌های لیگنوسلولوزی نفوذ می‌کنند، باعث می‌شود که سلولز نوع ۱ به سلولز نوع ۲ تبدیل شود و از سوی دیگر، با ورود عوامل بازی و اسیدی، کریستالیت سلولز کاهش می‌یابد که باعث افزایش سطح ویژه و تخلخل جاذب می‌شود که همه این عوامل منجر به افزایش میزان جذب می‌شوند (Gurgel et al., 2008, Šćiban et al., 2006).

هیدروکسید سدیم (۳۳/۰۳ میلی‌گرم بر گرم) نسبت به ساقه آفتابگردان اصلاح نشده (۱۰/۱۲ میلی‌گرم بر گرم) حدود ۲۲۶ درصد بیشتر بود. q_{max} کاه گندم اصلاح شده با بیکربنات سدیم (۳۰/۷۲ میلی‌گرم بر گرم) نسبت به کاه گندم اصلاح نشده (۷/۵۹ میلی‌گرم بر گرم) حدود ۳۰۵ درصد بیشتر بود. حداکثر جذب تک لایه‌ای لانگمیر کاه گندم اصلاح شده با هیدروکسید سدیم (۲۷/۷۴ میلی‌گرم بر گرم) نسبت به کاه گندم اصلاح نشده (۷/۵۹ میلی‌گرم بر گرم) حدود ۲۶۵ درصد بیشتر بود. حداکثر جذب تک لایه‌ای لانگمیر ساقه ذرت اصلاح شده با بیکربنات سدیم (۲۴/۸۳ میلی‌گرم بر گرم) و ساقه ذرت اصلاح شده با هیدروکسید سدیم (۲۳/۲۷ میلی‌گرم بر گرم) نسبت به ساقه ذرت اصلاح نشده (۵/۰۳ میلی‌گرم بر گرم) به ترتیب حدود ۳۹۴ و ۳۶۳ درصد بیشتر بود.

q_{max} ساقه آفتابگردان، کاه گندم و ساقه ذرت اصلاح شده با بیکربنات سدیم نسبت به نوع مشابه اصلاح شده با هیدروکسید سدیم به ترتیب حدود ۲۱، ۱۱ و ۷ درصد بیشتر بود. این موضوع نشان می‌دهد که با اصلاح شیمیایی این جاذب‌های آلی با بیکربنات سدیم، ظرفیت جذب سرب توسط آنها به شدت افزایش یافته است. اصلاح شیمیایی ترکیبات لیگنوسلولوزی (جاذب‌های آلی) به وسیله ترکیبات قلیایی مانند هیدروکسید سدیم و بی‌کربنات سدیم، افزایش آماس این نوع جاذب‌های آلی، افزایش سطوح ویژه داخلی این جاذب‌ها، کاهش درجه پلیمریزاسیون، کاهش میزان کریستالیت و جداسازی بیشتر ارتباطات ساختاری بین لیگنین و کربوهیدرات‌ها و اختلال در ساختار مستحکم لیگنین را در این جاذب‌ها در پی دارد و از این طریق با اصلاح شیمیایی این جاذب‌های آلی، ظرفیت جذب سرب توسط آنها به شدت افزایش می‌یابد (Kumar and Bandyopadhyay, 2006).

نتایج پژوهش تارلی و همکاران در سال ۲۰۰۴ نشان داد که پوسته شلتوک اصلاح شده نسبت به پوسته شلتوک خام از ظرفیت بیشتری برای جذب سرب برخوردار است و همچنین مطالعات همدماهای جذب نشان داد که معادله لانگمیر داده‌های مورد آزمایش را بهتر از معادله فروندلیچ توجیه می‌کند (Teixeira Tarley et al., 2004).

در این آزمایش نیز برآزش داده‌های آزمایشی با مدل‌های جذب لانگمیر، فروندلیچ، تمکین و ردلیچ-پترسون نشان داد که مدل

¹ Sugercane bagasse

جدول ۳- فاکتور جداسازی لانگمیر (RL) برای جذب سرب توسط جاذب‌های آلی

Table 3. Separation factor of Langmuir (RL) for lead adsorption by different biosorbents

Biosorbents	Unmodified	Modified by NaHCO ₃	Modified by NaOH
Wheat straw	0.22-0.014	0.93-0.45	0.56-0.06
Corn stalks	0.23-0.014	0.61-0.069	0.32-0.023
Sunflower stalks	0.73-0.12	0.58-0.065	0.49-0.047

می‌تواند به علت کاهش رقابت بین پروتون و گونه‌های فلزی برای مکان‌های فعال و افزایش بار منفی سطح جاذب باشد. در pHهای بیش از ۶ تا حدودی کارایی حذف سرب کاهش یافت. این کاهش جذب سرب به دلیل تشکیل گونه‌های $Pb(OH)^+$ و $Pb(OH)_2$ است که تمایل جذب آنها کمتر از گونه آزاد Pb^{2+} (گونه غالب در pH معادل ۶) است. در بین سه جاذب آلی چه به صورت خام و چه به صورت اصلاح شده، ساقه آفتابگردان بیشترین میزان جذب و ساقه ذرت کمترین میزان جذب سرب را به خود اختصاص دادند و کاه گندم از لحاظ جذب سرب بین دو جاذب دیگر بود.

کارایی جذب بالای ساقه آفتابگردان مربوط به سلولز، لیگنین و خاکستر بالای آن نسبت به بقیه جاذب‌هاست. بالا بودن مقدار سلولز و لیگنین در ساختار ساقه آفتابگردان نسبت به دو جاذب آلی دیگر نشان از بیشتر بودن گروه‌های عاملی کربوکسیلی و فنلی در ساختار این جاذب دارد که این دو گروه عاملی، پیوندهای قوی تری را با فلزات سنگین در محلول‌های آبی برقرار می‌کنند. همچنین اصلاح جاذب‌های آلی با بیکرینات سدیم و هیدروکسید سدیم توانست کارایی حذف سرب را به‌ویژه در ساقه ذرت بهبود بخشد. افزایش جذب فلزات سنگین توسط بقایای محصولات کشاورزی اصلاح شده به‌وسیله ترکیبات قلیایی، به افزایش مقادیر گروه‌های اسید گالاکترونیکی بعد از هیدرولیز گروه‌های استری O-methyl و همچنین اضافه شدن گروه‌های عاملی هیدروکسیلی و کربونیلی (CN and -OH groups) و کریسالیزه شدن کمتر آن مربوط می‌شود.

در نهایت برای تفسیر رابطه بین غلظت سرب در فاز محلول و میزان سرب جذب شده توسط جاذب‌های آلی (خام یا اصلاح شده)، هر دو مدل لانگمیر و فروندلیچ مناسب تشخیص داده شدند.

۳-۵- فاکتور جداسازی (RL)

با اصلاح جاذب‌های آلی با بیکرینات سدیم و هیدروکسید سدیم، فاکتور جداسازی (RL) از $0.73-0.12$ برای جاذب‌های اصلاح نشده به ترتیب به $0.93-0.45$ و $0.56-0.06$ جاذب‌های آلی اصلاح شده با بیکرینات سدیم و هیدروکسید سدیم رسید که نشان‌دهنده افزایش جذب مطلوب سرب بر روی جاذب‌های اصلاح شده به‌ویژه اصلاح شده با بیکرینات سدیم بود (جدول ۳). با توجه به نتایج حاصل از این پژوهش، فعال‌سازی شیمیایی یا اصلاح شیمیایی جاذب‌های آلی با بیکرینات سدیم، کارایی حذف سرب از محلول‌های آبی را افزایش می‌دهد.

در پژوهشی در سال ۲۰۱۶ گزارش شده است که کارایی حذف سرب و نیکل از محلول‌های آبی توسط بقایای ساقه آناناس اصلاح شده با هیدروکسید سدیم یک مولار نسبت به بقایای ساقه آناناس اصلاح نشده به ترتیب از ۶۵ و ۴۳ درصد به ۹۷ و ۹۴ درصد رسیده و بیشترین حذف سرب در این آزمایش مربوط به مخلوط بقایای برگ، میوه و ساقه بوده است که این مقدار حذف سرب به میزان سلولز زیاد در مخلوط این سه اندام نسبت داده شده است (Mopoung and Kengkhetkit, 2016).

ژنگ و همکاران دلیل افزایش حذف کادمیم از محلول‌های آبی توسط ساقه ذرت اصلاح شده را اضافه شدن گروه‌های عاملی (-CN and -OH groups) و کریسالیزه شدن کمتر آن ذکر کرده‌اند (Zheng et al., 2012).

۴- نتیجه‌گیری

با افزایش pH کارایی حذف سرب در هر سه جاذب آلی (خام) افزایش یافت، به طوری که حداکثر کارایی جذب سرب در pH معادل ۶ رخ داد. بر طبق تئوری کمپلکس شدن سطحی این افزایش

۵- قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت‌های همه‌جانبه گروه علوم خاک دانشگاه ارومیه و مراغه کمال تشکر و قدردانی را دارند.

References

- Acock, G. W. & Ward, J. K. 1978. Effect of location, variety and maturity on characteristics of wheat straw. *Journal of Animal Science*, 47, 327-334.
- Ajmal, M., Ali Khan Rao, R., Anwar, S., Ahmad, J. & Ahmad, R. 2003. Adsorption studies on rice husk: removal and recovery of Cd (II) from wastewater. *Bioresource Technology*, 86, 147-149.
- Al-Shannag, M., Al-Qodah, Z., Bani-Melhem, K., Qtaishat, M. R. & Alkasrawi, M. 2015. Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: kinetic study and process performance. *Chemical Engineering Journal*, 260, 749-756.
- Anwar, J., Shafique, U., Waheed uz, Z., Salman, M., Dar, A. & Anwar, S. 2010. Removal of Pb (II) and Cd (II) from water by adsorption on peels of banana. *Bioresource Technology*, 101, 1752-1755.
- Babarinde, N. A. A., Babalola, J. O. & Sanni, R. A. 2006. Biosorption of lead ions from aqueous solution by maize leaf. *International Journal of Physical Sciences*, 1, 23-26.
- Bremner, J. M. & Mulvaney, C. S. 1982. Total nitrogen. In: Page, A. L. (Ed.) *Methods of soil analysis. Part 2. chemical and microbiological properties*. Madison, WI: American Society of Agronomy, Soil Science Society of America.
- Bulut, Y. & Tez, Z. 2007. Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption. *Journal of Environmental Sciences*, 19, 160-166.
- Debela, F., Thring, R. W. & Arocena, J. M. 2012. Immobilization of heavy metals by co-pyrolysis of contaminated soil with woody biomass. *Water, Air, and Soil Pollution*, 223, 1161-1170.
- Goering, H. K. & Van Soest, P. J. 1970. *Forage fiber analyses (apparatus, reagents, procedures, and some applications)*, Washington, U.S. Agricultural Research Service.
- Gurgel, L. V. A., Júnior, O. K., Gil, R. P. d. F. & Gil, L. F. 2008. Adsorption of Cu (II), Cd (II), and Pb (II) from aqueous single metal solutions by cellulose and mercerized cellulose chemically modified with succinic anhydride. *Bioresource Technology*, 99, 3077-3083.
- Karnitz, O., Gurgel, L. V. A., de Melo, J. C. P., Botaro, V. R., Melo, T. M. S., de Freitas Gil, R. P., et al. 2007. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, 98, 1291-1297.
- Kumar, U. 2006. Agricultural products and by-products as low cost adsorbent for heavy metal removal from water and wastewater: a review. *Scientific Research and Essay*, 1, 33-37.
- Kumar, U. & Bandyopadhyay, M. 2006. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. *Bioresource Technology*, 97, 104-109.
- Larsen, V. J. & Schierup, H.-H. 1981. The use of straw for removal of heavy metals from waste water. *Journal of Environmental Quality*, 10, 188-193.
- Maleki, A. & Zarasvand, M. A. 2008. Heavy metals in selected edible vegetables and estimation of their daily intake in Sanandaj, Iran. *Southeast Asian Journal of Tropical Medicine and Public Health*, 39, 335-340.

- Malik, D. S., Jain, C. K. & Yadav, A. K. 2017. Removal of heavy metals from emerging cellulosic low-cost adsorbents: a review. *Applied Water Science*, 7, 2113-2136.
- Mopoung, R. & Kengkhetkit, N. 2016. Lead and cadmium removal efficiency from aqueous solution by NaOH treated pineapple waste. *International Journal of Applied Chemistry*, 12, 23-35.
- Neisi, A., Vosoughi, M., Mohammadi, M. J., Mohammadi, B. & Naeimabadi, A. 2014. Phytoremediation of by Helianthus plant. *Journal of Torbat Heydariyeh University of Medical Sciences*, 2, 55-66. (In Persian)
- Nelson, D. W. & Sommers, L. E. 1982. Total carbon, organic carbon, and organic matter. In: Page, A. L. (Ed.) *Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties*. Madison, WI: American Society of Agronomy, Soil Science Society of America.
- Quintelas, C., Fonseca, B., Silva, B., Figueiredo, H. & Tavares, T. 2009. Treatment of chromium (VI) solutions in a pilot-scale bioreactor through a biofilm of *Arthrobacter viscosus* supported on GAC. *Bioresource Technology*, 100, 220-226.
- Šćiban, M., Klačnja, M. & Škrbić, B. 2006. Modified softwood sawdust as adsorbent of heavy metal ions from water. *Journal of Hazardous Materials*, 136, 266-271.
- Šćiban, M., Radetić, B., Kevrešan, Ž. & Klačnja, M. 2007. Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust. *Bioresource Technology*, 98, 402-409.
- Sepehr, E. & Tosan, A. 2015. Removal efficiency of some biosorbents in removing of cadmium from aqueous solution. *Journal of Natural Environment*, 68, 583-594. (In Persian)
- Shamohammadi, Z., Moazed, H., Jaafarzade, N. & Haqhighat, P. 2008. Removal of low concentration of cadmium from water using improved rice husk. *Journal of Water and Wastewater*, 19(3), 27-33. (In Persian)
- Sud, D., Mahajan, G. & Kaur, M. P. 2008. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review. *Bioresource Technology*, 99, 6017-6027.
- Taty-Costodes, V. C., Fauduet, H., Porte, C. & Delacroix, A. 2003. Removal of Cd (II) and Pb (II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*. *Journal of Hazardous Materials*, 105, 121-142.
- Teixeira Tarley, C. R., Costa Ferreira, S. L. & Zezzi Arruda, M. A. 2004. Use of modified rice husks as a natural solid adsorbent of trace metals: characterisation and development of an on-line preconcentration system for cadmium and lead determination by FAAS. *Microchemical Journal*, 77, 163-175.
- Zheng, L., Zhu, C., Dang, Z., Zhang, H., Yi, X. & Liu, C. 2012. Preparation of cellulose derived from corn stalk and its application for cadmium ion adsorption from aqueous solution. *Carbohydrate Polymers*, 90, 1008-1015.