

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده کشاورزی

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی سازه های آبی

حذف سرب و کادمیوم از آبهای آلوده توسط رس و بیوچار

نگارنده: سروش سلیمانیان

اساتید راهنما:

دکتر زهرا گنجی نوروزی

دکتر وجیهه درستکار

اساتید مشاور:

دکتر محمد هادی موحدنژاد

دکتر ماشالله رضا کاظمی

بهمن ۱۳۹۹

تقدیم به اسطوره های زندگیم، پناه خستگیم،

قوت زانوهایم و امید بودنم

پدر، مادر و برادر عزیزم

تعهد نامه

اینجانب **سروش سلیمانیان** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته کشاورزی گرایش سازه‌های آبی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه با موضوع **حذف سرب و کادمیوم از آبهای آلوده توسط رس و بیوچار** تحت راهنمایی دکتر زهرا گنجی نوری و دکتر وجیهه درستکار متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این پایان‌نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
 - در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
 - مطالب مندرج در پایان‌نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
 - کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
 - حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان‌نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می‌گردد.
 - در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ:

امضا دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .

استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

با افزایش روز افزون جمعیت و افزایش مصرف آب در بخش های کشاورزی و صنعت، ورود آلاینده های مختلف به محیط زیست و منابع آب و خاک افزایش یافته است. از جمله آلاینده ها می توان به فلزات سنگین سرب و کادمیوم اشاره کرد که علاوه بر سمّیت، مشکلات عمده ای را بر سلامت موجودات زنده می توانند ایجاد کنند. در این مطالعه با روش جذب، حذف این فلزات سمی از آب توسط سه جاذب رس سپیولیت، بیوچار ذرت و کمپلکس رس و بیوچار ذرت بررسی شد. هدف این مطالعه بررسی و مقایسه این سه جاذب برای حذف فلزات سنگین اشاره شده می باشد. به منظور مشخصه یابی این سه جاذب، از روش های FTIR و SEM استفاده شد. پارامترهای مؤثر بر فرآیند جذب شامل: قابلیت جاذب ها با تغییر غلظت اولیه محلول سرب و کادمیوم و حضور جاذب ها با تغییرات زمان تماس بررسی شد. ظرفیت جذب جاذب ها با افزایش غلظت در سرب از ۵۰ تا ۱۵۰۰ میلی گرم بر لیتر و کادمیوم از ۱۵۰ تا ۸۰۰ میلی گرم بر لیتر افزایش، اما درصد جذب با افزایش غلظت کاهش یافت. نتایج نشان داد که بیشترین ظرفیت جذب در سرب و کادمیوم مربوط به جاذب بیوچار ذرت می باشد، این در حالی است که جاذب کمپلکس رس و بیوچار از جاذب رس ظرفیت جذب بیشتری داشت. جهت مطالعه فرآیند جذب، همدماهای لانگمویر و فروندلیچ برای هر عنصر و جاذب بررسی گردید و مشخص شد جذب سرب و کادمیوم توسط جاذب ها از هر دو مدل تبعیت می کنند اما در سرب مدل لانگمویر و در کادمیوم مدل فروندلیچ با داشتن بالاترین ضریب تبیین (R^2) و کمترین مجموع مربعات خطای معیار (SSE) بهترین برازش را با داده های آزمایشگاهی نشان داد. اثر زمان تماس جاذب بر میزان جذب بررسی و مشخص شد که راندمان جذب با افزایش زمان تماس افزایش یافت. برازش مدل های سینتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، الوویچ و پخشیدگی درون ذره ای برای سرب در غلظت های ۶۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۵۰۰ میلی گرم بر لیتر و برای کادمیوم در غلظت های ۱۵۰ و ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر در زمان های ۳۰ تا ۱۴۴۰ دقیقه انجام یافت. مدل الوویچ در غلظت ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر سرب و غلظت های ۱۵۰ و ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر کادمیوم و مدل شبه مرتبه دوم در غلظت های ۱۰۰۰ و ۱۵۰۰ سرب بهترین برازش را با داده های آزمایشگاهی نشان داد. بر مبنای نتایج استنباط شده از آزمایش های جذب می توان بیان کرد بیوچار ذرت نسبت به کمپلکس رس و بیوچار و کمپلکس رس و بیوچار نسبت به رس قابلیت بالایی در حذف فلزات سنگین از آب های آلوده دارد که می توان از این جاذب ها به عنوان یک ماده ارزان قیمت و مؤثر در حذف آلاینده های نظیر سرب و کادمیوم استفاده کرد.

کلمات کلیدی: سرب، کادمیوم، جذب، سپیولیت، بیوچار

فهرست مطالب

فهرست مطالب	أ
فهرست جداول	د
فهرست اشکال	ه
فصل ۱: مقدمه و کلیات	۱
۱-۱ مقدمه	۲
۲-۱ اهمیت آلودگی آب	۳
۳-۱ فلزات سنگین	۴
۱-۳-۱ کادمیوم (Cd)	۵
۲-۳-۱ سرب (Pb)	۵
۳-۳-۱ حذف فلزات سنگین از آب	۵
۱-۳-۳-۱ pH	۶
۲-۳-۳-۱ غلظت اولیه	۶
۳-۳-۳-۱ دما	۶
۴-۳-۳-۱ وجود سایر عناصر فلزی	۶
۴-۱ زغال زیستی (بیوچار)	۷
۱-۴-۱ زغال زیستی و گونه‌های دیگر	۷
۲-۴-۱ فرآیند تولید زغال زیستی	۸
۵-۱ جاذب‌های ویژه، کانی‌های رسی	۹
۶-۱ انواع مدل‌های جذب	۱۰
۱-۶-۱ مدل‌های غیرتعادلی یا سینتیک	۱۰

۱-۶-۲ ایزوترم‌های جذب سطحی	۱۰
۱-۷ ضرورت انجام تحقیق	۱۱
۱-۸ اهداف مطالعه حاضر	۱۱
فصل ۲: مروری بر منابع	۱۳
۱-۲ استفاده از زغال زیستی جهت حذف آلاینده‌ها	۱۴
۲-۲ حذف آلاینده‌ها از محلول‌های آبی توسط رس سپیولیت و دیگر کانی‌های رسی	۱۹
فصل ۳: مواد و روش‌ها	۲۳
۱-۳ جاذب‌های مورد استفاده	۲۴
۳-۱-۱ رس سپیولیت	۲۴
۳-۱-۲ بیوچار ذرت	۲۵
۳-۱-۳ کمپلکس رس و بیوچار	۲۵
۲-۳ آزمایش خصوصیات مواد اولیه FTIR	۲۶
۳-۳ آزمایش SEM	۲۷
۴-۳ آزمایشات جذب	۲۸
۳-۴-۱ آماده سازی محلول‌های حاوی سرب و کادمیوم	۲۸
۳-۴-۲ همدم‌های جذب	۲۹
۳-۴-۳ ظرفیت و درصد جذب	۲۹
۳-۴-۴ طرح آماری	۲۹
۳-۴-۵ مدل‌های همدمای جذب	۳۰
۳-۴-۵-۱ مدل لانگمویر	۳۰
۳-۴-۵-۲ مدل فروندلیچ	۳۱
۳-۴-۶ سینتیک جذب	۳۲
۳-۴-۷ مدل‌های سینتیک جذب	۳۲

۳۲	 ۱-۷-۴-۳ مدل شبه مرتبه اول
۳۳	 ۲-۷-۴-۳ مدل شبه مرتبه دوم
۳۳	 ۳-۷-۴-۳ مدل الویج
۳۳	 ۴-۷-۴-۳ مدل پخشیدگی درون ذره‌های
۳۵	 فصل ۴: نتایج و بحث
۳۶	 ۱-۴ خصوصیات فیزیکی و شیمیایی جاذب‌ها
۳۶	 ۱-۱-۴ نتایج آزمایش FTIR
۳۹	 ۲-۱-۴ نتایج آزمون SEM
۴۳	 ۲-۴ اثر غلظت اولیه بر ظرفیت و درصد جذب
۴۳	 ۱-۲-۴ نتایج طرح آماری
۴۴	 ۲-۲-۴ اثر غلظت اولیه فلز سرب بر ظرفیت و درصد جذب توسط جاذب‌ها
۴۷	 ۳-۲-۴ اثر غلظت اولیه فلز کادمیوم بر ظرفیت و درصد جذب توسط جاذب‌ها
۴۹	 ۳-۴ مطالعات همدمای جذب
۴۹	 ۱-۳-۴ مدل‌های همدمای جذب سرب توسط جاذب‌ها
۵۱	 ۲-۳-۴ مدل‌های همدمای جذب کادمیوم توسط جاذب‌ها
۵۳	 ۴-۴ مطالعات سینتیک جذب
۵۳	 ۱-۴-۴ اثر زمان تماس بر جذب سرب بوسیله جاذب‌ها
۵۵	 ۲-۴-۴ اثر زمان تماس بر جذب کادمیوم بوسیله جاذب‌ها
۵۶	 ۳-۴-۴ مدل‌های سینتیک جذب سرب توسط جاذب‌ها
۶۳	 ۴-۴-۴ مدل‌های سینتیک جذب کادمیوم توسط جاذب‌ها
۶۹	 فصل ۵: نتیجه گیری کلی و پیشنهادات
۷۰	 ۱-۵ نتیجه گیری
۷۱	 ۲-۵ پیشنهادات
۷۲	 مراجع

فهرست جداول

- جدول ۱-۱ استانداردهای MCL برای خطرناک ترین عناصر سنگین ۴
- جدول ۲-۱ تهیه زغال زیستی از طرق مختلف و نتایج آن ۹
- جدول ۱-۴ مهمترین گروه های عاملی موجود در جاذب ها ۳۸
- جدول ۲-۴ تجزیه واریانس اثر نوع جاذب و غلظت سرب بر غلظت تعادلی، درصد جذب و ظرفیت جذب در آزمایش جذب ۴۳
- جدول ۳-۴ تجزیه واریانس اثر نوع جاذب و غلظت کادمیوم بر غلظت تعادلی، درصد جذب و ظرفیت جذب در آزمایش جذب ۴۴
- جدول ۴-۴ جدول پارامترهای مدل لانگمویر حاصل از برازش بر داده های آزمایشگاهی سرب ۴۹
- جدول ۵-۴ جدول پارامترهای مدل فروندلیچ حاصل از برازش بر داده های آزمایشگاهی سرب ۴۹
- جدول ۶-۴ جدول پارامترهای مدل لانگمویر حاصل از برازش بر داده های آزمایشگاهی کادمیوم ۵۳
- جدول ۷-۴ جدول پارامترهای مدل فروندلیچ حاصل از برازش بر داده های آزمایشگاهی کادمیوم ۵۳
- جدول ۸-۴ جدول پارامترهای سینتیک جذب در غلظت ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر سرب ۵۶
- جدول ۹-۴ جدول پارامترهای سینتیک جذب در غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر سرب ۵۹
- جدول ۱۰-۴ جدول پارامترهای سینتیک جذب در غلظت ۱۵۰۰ میلی گرم بر لیتر سرب ۶۱
- جدول ۱۱-۴ جدول پارامترهای سینتیک جذب در غلظت ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر کادمیوم ۶۴
- جدول ۱۲-۴ جدول پارامترهای سینتیک جذب در غلظت ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر کادمیوم ۶۷

فهرست اشکال

- شکل ۱-۳ رس سپیولیت استفاده شده در آزمایشات ۲۴
- شکل ۲-۳ بیوچار ذرت استفاده شده در آزمایشات ۲۵
- شکل ۳-۳ کمپلکس رس و بیوچار استفاده شده در آزمایشات ۲۶
- شکل ۴-۳ نمایی از دستگاه FT-IR مدل TENSOR 27 بروکر ۲۷
- شکل ۵-۳ نمایی از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل VEGA III LMU تسکان ۲۸
- شکل ۱-۴ طیف مادون قرمز رس سپیولیت (clay) و کمپلکس رس و بیوچار ذرت (clay-biochar) ۳۷
- شکل ۲-۴ طیف مادون قرمز بیوچار ذرت (biochar) و کمپلکس رس و بیوچار ذرت (clay-biochar) ۳۸
- شکل ۳-۴ تصاویر SEM مربوط به رس سپیولیت ۴۰
- شکل ۴-۴ تصاویر SEM مربوط به بیوچار ذرت ۴۱
- شکل ۵-۴ تصاویر SEM مربوط به کمپلکس رس و بیوچار ۴۲
- شکل ۶-۴ تأثیر غلظت اولیه سرب بر ظرفیت جذب و درصد جذب بوسیله جاذبها ۴۶
- شکل ۷-۴ تأثیر غلظت اولیه کادمیوم بر ظرفیت جذب و درصد جذب بوسیله جاذبها ۴۸
- شکل ۸-۴ برازش مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ بر داده های آزمایشگاهی حاصل از جذب سرب توسط رس (clay) ۵۰
- شکل ۹-۴ برازش مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ بر داده های آزمایشگاهی حاصل از جذب سرب توسط کمپلکس رس و بیوچار (clay-biochar) ۵۰
- شکل ۱۰-۴ برازش مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ بر داده های آزمایشگاهی حاصل از جذب سرب توسط بیوچار (biochar) ۵۰
- شکل ۱۱-۴ برازش مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ بر داده های آزمایشگاهی حاصل از جذب کادمیوم توسط رس (clay) ۵۲
- شکل ۱۲-۴ برازش مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ بر داده های آزمایشگاهی حاصل از جذب کادمیوم توسط کمپلکس رس و بیوچار (clay-biochar) ۵۲
- شکل ۱۳-۴ برازش مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ بر داده های آزمایشگاهی حاصل از جذب کادمیوم توسط بیوچار (biochar) ۵۲

- شکل ۴-۱۴ تأثیر زمان تماس بر جذب سرب بوسیله جاذبها(غلظت اولیه ۵۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۵۰۰ میلی گرم بر لیتر)..... ۵۴
- شکل ۴-۱۵ تأثیر زمان تماس بر جذب کادمیوم بوسیله جاذبها(غلظت اولیه ۱۵۰ و ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر)..... ۵۵
- شکل ۴-۱۶ مدل‌های سینتیک برازش یافته بر داده‌های جذب سرب بوسیله جاذبها(غلظت اولیه ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر)..... ۵۷
- شکل ۴-۱۷ مدل‌های سینتیک برازش یافته بر داده‌های جذب سرب بوسیله جاذبها(غلظت اولیه ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر)..... ۶۰
- شکل ۴-۱۸ مدل‌های سینتیک برازش یافته بر داده‌های جذب سرب بوسیله جاذبها(غلظت اولیه ۱۵۰۰ میلی گرم بر لیتر)..... ۶۲
- شکل ۴-۱۹ مدل‌های سینتیک برازش یافته بر داده‌های جذب کادمیوم بوسیله جاذبها(غلظت اولیه ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر)..... ۶۵
- شکل ۴-۲۰ مدل‌های سینتیک برازش یافته بر داده‌های جذب کادمیوم بوسیله جاذبها(غلظت اولیه ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر)..... ۶۸

فصل ۱: مقدمه و کلیات

۱-۱ مقدمه

کشاورزی نقش حیاتی در تکوین و توسعه تمدن کشور ایران داشته است. با رشد روز افزون جمعیت، افزایش جمعیت شهرنشین و ارتقاء سطح زندگی و گسترش صنعت که رابطه تنگاتنگی با مصرف آب سالم و با کیفیت مطلوب دارد، تقاضا هم در بخش کشاورزی در جهت تولید و عرضه مواد غذایی، و هم در بخش‌های صنعت و شرب افزایش یافته است. مقدار سرانه آب‌های قابل تجدید کشور از حدود ۱۳ هزار مترمکعب در سال ۱۳۰۰ به حدود ۱۹۰۰ مترمکعب در سال ۱۳۸۲ کاهش پیدا کرد و در صورتی که این وضعیت ادامه پیدا کند، شرایط به مراتب بدتر خواهد شد [۱۳]. بنابراین، می‌توان گفت که کشور در سال‌های اخیر با بحران کم آبی مواجه شده است. اگر چه بعضی از نقاط کشور مانند دشت‌های مرکزی و شرق کشور از مرحله تنش عبور نموده و در حال حاضر در مرحله بحران آب قرار دارند، متأسفانه در آینده نزدیک نیز حتی مناطق به اصطلاح پرآب غرب و شمال غرب کشور نیز دچار این بحران کم‌آبی خواهند شد، که نمونه بارز آن بحران خشکیدگی دریاچه ارومیه و فاجعه‌های زیست محیط بعدی آن می‌باشد. بی‌شک استفاده بهینه از منابع آب کشور در بخش‌های مختلف اقتصادی از جمله بخش کشاورزی، یکی از مهمترین راهکارها برای پیشگیری از چالش‌ها و بحران‌های پیش‌رو در زمینه استفاده از منابع آب کشور می‌باشد.

با توجه به اینکه کشور ما مناطق خشک و نیمه‌خشک زیادی دارد و بارندگی در این مناطق با متوسط بارندگی بلند مدت سالانه ۲۴۰ میلیمتر آن هم با پراکندگی نامتناسب از حداقل ۷۰ میلیمتر در استان یزد تا ۸۱۶ میلیمتر در استان گیلان دلیلی است بر اینکه بسیاری از مناطق کشورمان آب کافی در زمان‌های مورد نیاز برای فعالیت‌های کشاورزی وجود نداشته باشد و آب به عنوان حیاتی‌ترین و محدودکننده‌ترین عامل تولید در اغلب مناطق کشاورزی ایران شناخته شود. بنابراین برای رسیدن به حداکثر پتانسیل تولید در محصولات کشاورزی، آب حاصل از نزولات جوی به دلیل عدم پراکنش مناسب زمانی و مکانی، کافی نبوده و آبیاری اراضی امری غیر قابل اجتناب است. از طرفی تامین امنیت غذایی بدون حفظ و توسعه اراضی فاریاب فقط از طریق گسترش کشاورزی دیم غیرممکن خواهد بود؛ چرا که میزان محصول‌دهی در اراضی فاریاب حداقل دوبرابر زمین‌های دیم است. بطوری که ۸۹/۹ درصد از کل تولیدات زراعی کشور از مزارع آبی بدست می‌آید. این در حالی است که مزارع آبی تنها ۵۳/۲ درصد از کل سطح زیر کشت کشور را به خود اختصاص می‌دهد [۲].

منابع آبی کشور شامل آب‌های زیر زمینی و آب‌های سطحی می‌باشد. طبق آمار چندساله، میزان حجم تخمینی جریان سطحی حوضه‌های آبریز کشور از ۷۹ میلیارد مترمکعب در سال آبی ۷۰-۱۳۶۹ به ۵۲

میلیارد مترمکعب تقلیل یافته است. از طرفی در مورد منابع آب زیرزمینی، به طور کلی افت متوسط سالانه ۴۸ سانتی متر در آبخوان‌های کشور محاسبه گردیده در حالی که در سال ۹۰-۱۳۸۹ این رقم به ۵۶ سانتی متر افزایش یافت [۳]. شرایط آب‌های زیر زمینی نیز به عنوان یک منبع ارزشمند آب آبیاری با برداشت نامتوازن مواجه است و این درحالی است که مقدار تغذیه آن حدود ۵۵ میلیارد مترمکعب می‌باشد، با برداشت بیش از ۶۱ میلیارد مترمکعب (اضافه برداشت حداقل ۶ میلیارد متر مکعب یعنی بیش از ۱۰٪ تغذیه آن) مواجه است و این اضافه برداشت موجب افت مستمر سطح ایستابی (با شدت‌های متفاوت در نقاط مختلف کشور)، پیشرفت سفره‌های آب شور در بعضی از مناطق و کاهش کیفیت آب و افزایش هزینه‌های برداشت و تصفیه آب گردیده است. در جهان، آنچه باعث کاهش محصولات زراعی و باغی گردیده خشکی و کمبود آب است و کشاورزی بزرگترین مصرف کننده‌ی منابع آبی می‌باشد و لذا صرفه جویی در این بخش کمک تأثیرگذاری در منابع می‌نماید. عرضه و تقاضا در حوزه آب جوابگوی تقاضای روزافزون آن نیست به همین دلیل آب کالای گران‌بهایی برای مصارف مختلف گردیده است که در بخش کشاورزی بیشترین نمود را دارد. موسسه بین المللی مدیریت آب طی تحقیقی به این نتیجه رسیده است که با افزایش جمعیت، توسعه شهرنشینی و گسترش صنایع تا سال ۲۰۲۵ آب مورد نیاز در بخش کشاورزی در جهان با محدودیت مواجه خواهد شد [۹۸].

بنابراین به عنوان یک اصل کلی، در مناطقی که آب شیرین کمیاب است، نیاز روزافزونی برای استفاده از آب‌های با کیفیت کم وجود دارد. از این رو، آب‌هایی مانند زهاب‌های کشاورزی، پساب‌های شهری و صنعتی می‌تواند از منابع آبی با ارزش محسوب شوند [۲۳]. این آب‌های نامتعارف حاوی آلاینده‌های مختلفی از جمله فلزات سنگین بوده که در ادامه به اهمیت آلودگی آب و همچنین اهمیت زیست‌محیطی فلزات سنگین پرداخته خواهد شد.

۱-۲ اهمیت آلودگی آب

در قرن ۲۱ کمبود آب یکی از بزرگترین معضلات بشر کمبود آب است. باتوجه به اینکه دو سوم از سطح کره زمین را آب فراگرفته، اما کمتر از یک درصد آن به صورت منابع آب شیرین قابل بهره‌برداری است [۲۹]. آنچه امروز باعث تهدید زمین می‌گردد آلودگی‌هایی از قبیل فلزات سنگین می‌باشد و فاضلاب‌های صنعتی از مهمترین منابع این آلودگی با این فلزات است [۲۱]. از طرفی کمبود منابع آب در آینده حجم آب قابل دسترس نیست بلکه آلودگی آن است؛ پس به این ترتیب آنچه باعث نگرانیست تأمین آب سالم است، که تا قبل از این کشورهای صنعتی درگیر این مشکل بودند ولی امروز کشورهای در حال توسعه هم به این

مشکل دچار شده‌اند [۳۰]. جدول ۱-۱ تعدادی از عناصر خطرناک برای محیط زیست را نشان می‌دهد که با استانداردهای MCL^۱ برای فلزات سنگین توسط USEPA^۲ تعیین شده است [۴۰].

جدول ۱-۱ استانداردهای MCL برای خطرناک ترین عناصر سنگین

عنصر سنگین	سمیت	حد مجاز (میلی گرم بر لیتر)
سرب	بیماری‌های کلیه، دستگاه گوارش خون و سیستم عصبی	۰/۰۰۶
کادمیوم	آسیب کلیه و اختلالات کلیوی، سرطان زا	۰/۰۱
کروم	سردرد، اسهال، استفراغ، تهوع، سرطان زا	۰/۰۵
نیکل	تهوع، سرفه، آسم مزمن، سرطان زا	۰/۲
مس	آسیب‌های کبدی، بی‌خوابی	۰/۲۵
روی	افسردگی، بی‌حالی، علائم عصبی	۰/۸

چون فلزات سنگین توانایی تجمع در سیستم‌های اکولوژیکی را دارند لذا وجود فلزات سنگین مشکلی اساسی است و افزایش مقدار این فلزات تأثیرات مخربی در این سیستم‌ها دارد، پس باید غلظت این عناصر را تا سطح استاندارد کاهش دهیم [۸۸].

۳-۱ فلزات سنگین

عناصر فلزی که در محیط موجب نگرانی می‌شوند شامل سرب، جیوه، کادمیوم، آرسنیک، کروم، روی و نیکل است. فلزات سنگین از راه‌های مختلفی از جمله ذوب فلزات، صنایع پالایش، ضایعات دور ریخته فلزات و صنعت پلاستیک‌سازی به محیط‌زیست وارد می‌شوند. با آزاد شدن این فلزات، این عناصر به وسیله هوا مسافت‌های طولانی را طی کرده و در خاک، آب و پوشش گیاهی رسوب می‌کنند [۱۰۷]. تأثیرات فلزات سنگینی از جمله سرب و جیوه می‌تواند منجر به خود ایمنی شده که این امر باعث بروز بیماری‌های سیستم عصبی می‌شود. وجود غلظت بالایی از کادمیوم در محصولات غذایی (مانند برنج) موجب موج شدیدی از بیماری ایتای ایتای در ژاپن در سال ۱۹۵۵ شد [۱۰۸]. صنعتی شدن شهرها باعث آلودگی‌های فراوانیست که آب، خاک و هوا را تحت تأثیر قرار می‌دهد و این آلودگی‌ها در رشد و نمو گیاهان اثرات مخربی دارد [۴۱].

^۱ Maximum Contaminant Level

^۲ United State Environmental Protection Agency

۱-۳-۱ کادمیوم (Cd)

کادمیم عنصری نسبتاً کمیاب، نرم، با رنگ سفید مایل به آبی و فلز انتقالی سمی است که در سنگ معدن روی وجود داشته و بیشتر خصوصیات آن شبیه روی است [۵]. این فلز از خطرناکترین فلزات سنگین می‌باشد که در محیط زیست نقشی ندارد [۱۱۴]. کادمیوم در کانی اسفالریت (ZnS) نیز یافت می‌شود و اگر دچار هوازدگی گردد وارد طبیعت می‌شود [۲۴].

تأثیرات مخرب این عنصر در بدن انسان عبارتند از: عقیم شدن، تخریب سیستم ایمنی، استفراغ شدید، اسهال، مشکلات روانی، سرطان و غیره [۱]. میزان کادمیوم مجاز در آب آبیاری ۰/۰۱ میلی گرم بر لیتر گزارش شده است [۳].

۱-۳-۲ سرب (Pb)

سرب از نظر ظاهری خصوصیتی مشابه کادمیوم دارد. این عنصر جزء عناصر بسیار سمی می‌باشد که مقادیر اندک آن نیز خطرناک است. کانی‌های سرب و مس منابع تقریباً مشابهی دارند. در محیط زیست این عنصر پراکندگی بسیاری دارد [۵].

تأثیرات مخرب این عنصر در بدن انسان عبارتند از: سقط جنین، کم‌خونی، اختلال سیستم عصبی، افزایش فشار خون، ناباروری مردان و غیره [۱]. میزان سرب مجاز در آب آبیاری ۵ میلی گرم بر لیتر گزارش شده است [۳].

۱-۳-۳ حذف فلزات سنگین از آب

روش‌هایی از جمله انعقاد الکترودی، فیلتراسیون، رسوب گذاری شیمیایی و غیره برای حذف فلزات سنگین از محیط آبی وجود دارد. این روش‌ها معایبی از قبیل تولید مقدار زیادی لجن سمی دارد که دفع و کنترل آن مشکل ساز است [۱۱۹] و استفاده از برخی روش‌ها مستلزم هزینه فراوان و تکنولوژی پیشرفته است و شایان ذکر است که در غلظت‌های کم ماده استفاده از این روش‌ها راندمان کمتری دارد [۹۰ و ۱۲۰]. باتوجه به موارد ذکر شده برای تصفیه فلزات سنگین از پساب‌ها لازم است از روش‌هایی مقرون به صرفه و متناسب با محیط زیست استفاده کنیم [۲۷].

از روش‌های کم هزینه، آسان و با کارایی بالا می‌توان به روش جذب برای حذف فلزات سنگین از محیط آبی اشاره کرد. برخی از جاذب‌های مورد استفاده در این روش کربن فعال، زئولیت، رس‌ها و مواد پلیمری می‌باشند [۵۲]. خصوصیات اصلی این جاذب‌ها وجود حفرات سطحی و روزنه‌های داخلی است.

امروزه از روش جذب زیستی به عنوان یکی از راه‌های مؤثر و ساده برای حذف فلزات سنگین از محیط آبی استفاده می‌شود. عوامل تأثیرگذار در این روش شامل:

۱-۳-۳-۱ pH

از مهم‌ترین عوامل در جذب زیستی pH محلول است که می‌تواند بر خصوصیات شیمیایی انواع محلول، عملکرد گروه‌های عاملی زیست توده و تبادل یونی تأثیرگذار باشد [۲۷]. بنابراین تغییرات pH محلول می‌تواند در ظرفیت جذب مؤثر باشد. در پژوهشی که در سال ۱۳۹۱ صورت گرفت به حذف یون‌های Cd^{+2} ، Zn^{+2} ، Cr^{+3} و Cr^{+6} با استفاده از پوست فندق اشاره شد و نتیجه آن حذف یون‌های Cd^{+2} ، Zn^{+2} ، Cr^{+3} و Cr^{+6} در محدوده pH ۴ تا ۶ گردید [۴].

۱-۳-۳-۲ غلظت اولیه

با افزایش غلظت اولیه عناصر فلزی موجود در محلول نیرو محرکه بین یون‌ها و سطح افزایش می‌یابد و با ادامه این روند مکان‌های فعال جذبی اشباع می‌شود. به عبارت دیگر ظرفیت جذب با زیاد شدن غلظت یون‌های فلزی در محلول افزایش می‌یابد [۴].

۱-۳-۳-۳ دما

تغییرات دمایی نیز بر روند ظرفیت جذب بسته به گرماده یا گرماگیر بودن واکنش متغیر است. اما با توجه به بررسی‌های به عمل آمده در محدوده ۲۵-۳۵ درجه سانتی‌گراد بر عملکرد جذب تأثیری نداشته است [۲۷].

۱-۳-۳-۴ وجود سایر عناصر فلزی

وجود دیگر عناصر فلزی می‌تواند جذب فلزات دیگر را کاهش دهد که علت آن رقابت برای جذب سطحی بین عناصر است. آزمایشی که بر روی قارچ موکوراینیدیکوس انجام شد نشان داد که حضور دیگر عناصر فلزی در محلول باعث کاهش ظرفیت جذب در مقایسه با حالت تک عنصری شد [۲۷].

از مهمترین جاذب‌های زیستی می‌توان به زغال زیستی^۱ حاصل از پیرولیز^۲ ضایعات آلی اشاره کرد.

۴-۱ زغال زیستی (بیوچار)

زغال تهیه شده از بیومس گیاهی و ضایعات کشاورزی طی فرآیند پیرولیز را زغال زیستی می‌گویند. پیرولیز حاصل از سوختن کند و به آهستگی مواد آلی در شرایطی است که اکسیژنی وجود ندارد یا بسیار کم است [۷۴]. ضایعات چوب، برخی کودهای حیوانی، انواع پسماندها، بقایای گیاهی، لجن فاضلاب، ضایعات کاغذی و همچنین بقایای محصولات کشاورزی می‌تواند مواد اولیه در تهیه زغال زیستی به شمار آید. کربن موجود در زغال زیستی بیش از صد سال در طبیعت باقی می‌ماند این در حالیست که کربن موجود در مواد گیاهی بیش از چند دهه نیست [۶۸]. زغال زیستی در کاهش گازهای گلخانه‌ای از قبیل دی اکسید کربن و متان تأثیر دارد و می‌تواند کربن را برای مدت طولانی جذب کند. در پژوهشی نیز مشخص شد که کربن موجود در زغال زیستی وقتی تحت عنوان اصلاح کننده خاک قرار گیرد و باعث رسوب کربن در خاک و مقاومت در برابر تجزیه می‌شود [۳۷].

یکی از روش‌های مدیریت ضایعات کشاورزی استفاده از زغال زیستی است که می‌تواند فوایدی مانند بهبود حاصلخیزی، افزایش pH، تعادل اکوسیستمی و فعالیت میکروب‌های خاک داشته باشد [۲۸].

۱-۴-۱ زغال زیستی و گونه‌های دیگر

زغال زیستی: مفهوم زغال زیستی بیشتر بر اصول بیولوژیک تأکید دارد و از زغال سایر مواد غیر زیستی و پلاستیک متمایز است. از زغال زیستی برای بهبود وضعیت خاک استفاده می‌شود و بیشتر حاصل از زغال شدن مواد آلی است [۷۳].

زغال^۳: از زغال در مواردی زیادی از جمله فیلتر کردن، ایجاد گرما و یا در صنعت رنگ استفاده می‌شود. شباهت‌های زغال زیستی و زغال در فرم‌های آروماتیک کربن آلی است و چون هر دوی این مواد به آرامی تجزیه می‌شوند و حتی در شرایط محیطی مناسب به سادگی تبدیل به دی اکسید کربن نمی‌شود به همین دلیل برای رسوب زیست توده در خاک مناسب می‌باشد [۱۰۵].

^۱ Biochar

^۲ Pyrolysis

^۳ Char Coal

اگری چار^۱: به عملکرد مواد آلی زغال شده در خاک توجه دارد، اما زغال زیستی علاوه بر اصلاح خاک در زمینه‌های دیگری از جمله محیط زیست هم کاربرد دارد [۶۴].

چار^۲: مفهوم چار فقط برای زغال چوب به کار نمی‌رود بلکه به موادی که کمتر از زغال چوب سوخته‌اند و یا یکی دیگر از محصولات سوختن است اشاره دارد [۱۰۹].

کربن فعال^۳: از این اصلاح برای زغال زیستی و زغال‌هایی که به طرق مختلف فعال شده‌اند استفاده می‌شود که کاربردهایی در فرآیند صنعتی مانند فیلتر کردن دارد [۴۲].

کربن سیاه^۴: ماحصل سوختن در دمای بالا و غنی از کربن را گویند که با سوختن گاز، بنزین، بیوماس گیاهی هم تولید می‌شود. کربن سیاه طیف وسیعی از مواد را شامل می‌شود که تعدادی از آنها عبارتند از: گرافیت، کربن سیاه گرافیتی، دوده، زغال زیستی و چار [۸۲].

فرآیند پیرولیز (آتش کافت): این فرآیند حداقل دو کاربرد دارد اول در مطالعات تجزیه مواد آلی و دوم برای بررسی گازهای تولیدی از سوختن که در تولید هیدروژن و گرما یا برق استفاده می‌شود [۴۳].

فرآیند سوختن^۵: حالتی است که مواد سوختنی کاملاً به خاکستر تبدیل شده و زغالی باقی نماند. تفاوت عمده بین فرآیند سوختن و پیرولیز هم در باقی مانده خاکستر و زغال زیستی است و هم در گازهای تولید شده لذا این دو فرآیند کاملاً متفاوتند [۶۴].

۱-۴-۲ فرآیند تولید زغال زیستی

برای تولید زغال زیستی روش‌های مختلفی وجود دارد از جمله این روش‌ها پیرولیز، کربونیزاسیون هیدروترمال و گازیفیکیشن است. در روش پیرولیز از دماهای مختلف استفاده می‌شود که در جدول ۱-۲ آورده شده است [۱۱۸]. گازیفیکیشن فرآیندی است که در آن زیست توده با قرار گرفتن در دمای زیاد با مقداری اکسیژن یا بخار تبدیل به گاز می‌شود و چیزی حدود ۱۰ درصد ماده اولیه به زغال زیستی تبدیل می‌شود [۶۴].

¹ Agri Char

² Char

³ Activated carbon

⁴ Black carbon

⁵ Burning

در طی فرآیند کربونیزاسیون هیدروترمال ماده اولیه در دمای زیاد آب تحت فشار و همراه با اسید قرار می‌گیرد که زغال زیستی به دست آمده ساختارهای شیمیایی متفاوتی دارد. در بین این روش‌ها پیرولیز برای ساخت زغال زیستی از اهمیت بیشتری برخوردار است [۷۴].

جدول ۱-۲ تهیه زغال زیستی از طرق مختلف و نتایج آن

روش	شرایط	مایع	زغال	گاز
سریع	در یک ثانیه حدود ۵۰۰ درجه سانتی گراد افزایش دما	٪۷۵	٪۱۲	٪۱۳
متوسط	در ۱۰ تا ۲۰ ثانیه افزایش دما تا ۵۰۰ درجه سانتی گراد	٪۵۰	٪۲۰	٪۳۰
کند	افزایش دما تا ۴۰۰ درجه سانتی گراد در یک ساعت به آهستگی	٪۳۰	٪۳۵	٪۳۵
تبدیل گاز	افزایش دمای بالای ۸۰۰ درجه سانتی گراد در طولانی مدت	٪۵	٪۱۰	٪۸۵

۵-۱ جاذب‌های ویژه، کانی‌های رسی

امروزه استفاده از روش‌های کم‌هزینه و دوستدار محیط زیست برای آلودگی زدایی از آب‌ها در دستور کار دولت‌ها قرار گرفته است. کانی‌های رسی یکی از جاذب‌های ارزان و کاربردی می‌باشد که به وفور در طبیعت یافت می‌شوند و می‌توان به صورت مستقیم یا در ترکیب با دیگر محصولات برای بهبود ظرفیت جذب استفاده کرد. لازم به ذکر است استفاده از این جاذب برای حذف فلزات سنگین از آب‌های آلوده به کار می‌رود. خواص فیزیکی و شیمیایی این مواد که شامل سطح ویژه، سهولت دسترسی، مقرون به صرفه بودن، تبادل کاتیونی و سازگاری با محیط زیست است دلیلی بر بکارگیری گسترده این ماده است [۶۶ و ۷۰].

انواع کانی رسی مانند سپیولیت، پالیگورسکیت، اسمکتیت و زئولیت در جذب فلزات سنگین کاربرد دارد [۵۳] که ویژگی‌هایی از جمله ارزان قیمت بودن و ظرفیت جذب بالا را دارند. در ضمن ترکیب شیمیایی، بافت و ساختمان این کانی‌ها آنها را در ردیف منابع باارزش قرار داده است [۲۶]. از منابعی که به تازگی در ایران یافت شده است کانی‌های سیلیکاتی سپیولیت می‌باشد [۶] که تا قبل از این اسپانیا تولیدکننده اصلی این کانی در جهان بود که بیش از ۱ میلیون تن در سال استخراج داشت. رس‌هایی مانند سپیولیت و پالیگورسکیت که به صورت رشته‌ای هستند در جذب یون‌ها توانایی خوبی دارند [۱۰۳]. این در حالی است

که ژئولیت کانی آلومینوسیلیکاتی است که در نقاط مختلف جهان از جمله ایران یافت می‌شود و به همین دلیل محققان تمایل بیشتری به کاربرد و جایگزینی این نوع کانی در صنایع مختلف دارند [۳۱].

جذب عناصر سنگین مانند سرب و کادمیوم توسط سپیولیت و ژئولیت در مطالعات شیروانی و همکاران (۲۰۰۶) و همچنین حمیدپور (۱۳۸۸) نشان داد که استفاده از این کانی‌ها راندمان جذب را بالا می‌برد [۱۰۲ و ۸].

۱-۶ انواع مدل‌های جذب

معادله‌های حاکم بر فرآیند جذب به دو دسته کلی تقسیم می‌شوند:

• مدل‌های غیرتعادلی یا سینتیک^۱

• معادله‌های تعادلی یا ایزوترم‌های^۲ جذب

۱-۶-۱ مدل‌های غیرتعادلی یا سینتیک

در این معادلات پارامتر زمان نقش مهمی دارد و قبل از به تعادل رسیدن کاربرد پیدا می‌کند که ظرفیت تعادلی در هر زمان با q_t نشان داده می‌شود. از مدل‌های سینتیک برای مکانیزم‌های کنترل کننده فرآیند جذب می‌توان به مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول^۳، شبه مرتبه دوم^۴، مدل الویچ^۵ و مدل پخشیدگی درون ذره‌ای^۶ اشاره کرد [۸۳ و ۹۰].

۱-۶-۲ ایزوترم‌های جذب سطحی

تعادل دینامیکی در طی فرآیند جذب بین جزء جذب شده در سطح جاذب و باقی مانده آن در فاز محلول زمانی اتفاق می‌افتد که مقداری از ماده جذب شونده پس از گذشت مدت زمانی خاص از فاز محلول به سمت فاز جامد و بالعکس رفته باشد و تعادل ترمودینامیکی زمانی برقرار می‌شود که جاذب، حلال و جذب

¹ Kinetic

² Isotherm

³ Pseudo – first – order kinetic

⁴ Pseudo – second – order kinetic

⁵ Elovich

⁶ Intraparticle diffusions equations

شونده به کمترین انرژی آزاد دست یابند. قالباً در دمای ثابت مقدار ماده‌ی جذب شده در واحد جرم جاذب به صورت تابعی از غلظت تعادلی جزء جذب شونده در فاز محلول بیان می‌شود که به همین دلیل به آن ایزوترم جذب سطحی گویند [۹۵]. از انواع ایزوترم‌های جذب سطحی می‌توان به ایزوترم‌های لانگمویر^۱ و فروندلیچ^۲ در توصیف فرآیندهای جذب اشاره کرد.

۷-۱ ضرورت انجام تحقیق

در قرون اخیر با افزایش جمعیت دنیا و نیاز روز افزون جوامع به تولید محصولات غذایی همراه با پدیده‌هایی مانند تغییر اقلیم و خشکسالی باعث بروز بحران کمبود آب شده است. با توجه به محدودیت منابع آبی کشور و همچنین مصرف بیش از ۹۰ درصد آب در بخش کشاورزی، استفاده مجدد از پساب‌ها، یکی از راهکارهای اجتناب ناپذیر مدیریت منابع آب می‌باشد. در این راستا بررسی راهکارهای کم‌هزینه و سازگار با محیط‌زیست می‌تواند علاوه بر برون‌رفت از شرایط کنونی و تأمین امنیت غذایی کشور، به مدیران جهت مدیریت منابع آب کشور کمک قابل توجهی نماید. در صورت امکان با تبدیل بقایای کشاورزی به جاذب‌های مناسب برای حذف آلودگی‌های آب، علاوه بر استفاده مجدد از پساب‌ها در شرایط کمبود آب به منظور استفاده در کشاورزی از سوزاندن پسماندهای گیاهی که منجر به آلودگی هوا می‌گردد نیز جلوگیری می‌شود.

۸-۱ اهداف مطالعه حاضر

این تحقیق با هدف استفاده از یک زغال زیستی حاصل از پسماند طبیعی در ترکیب با رس سیپولیت جهت تصفیه پساب‌ها بمنظور حذف عناصر سنگین مانند کادمیوم و سرب، برای استفاده در کشاورزی انجام شده است.

¹ Langmuir

² Freundlich

فصل ۲: مروری بر منابع

۲-۱ استفاده از زغال زیستی جهت حذف آلاینده‌ها

جذب سرب با استفاده از بیوچار تولیدی از لجن توسط لو و همکاران (۲۰۱۲) مورد بررسی قرار گرفت. آن‌ها در مطالعه خود فرآیند جذب را به سه روش تشکیل کمپلکس درون‌کره‌ای فلز با مواد آلی و اکسیدهای فلزی موجود در زغال زیستی، تشکیل کمپلکس برون‌کره‌ای به دلیل تبادل فلز با پتاسیم و سدیم موجود در زغال زیستی و رسوب سرب به صورت فسفات و سیلیکات تبیین کردند [۸۱].

در زغال زیستی تولیدی از لجن فاضلاب مقداری زیادی کربن و مواد مغذی وجود دارد و همچنین دارای کاتیون‌های تبادلی و سایت‌های جذب سطحی برای حذف آلودگی‌ها از پساب‌ها می‌باشد [۵۹ و ۶۰]. پژوهش‌هایی در زمینه حذف فلزات سنگین توسط ضایعات تهیه شده از چمن، بادام زمینی، کودهای آلی، چوب و پوست درخت وجود دارد [۸۱]. در یک گزارش دیگر توانایی جذب سرب، مس، روی و کروم توسط زغال‌های زیستی تهیه شده از ضایعات گیاهی مانند چوب کاج، پس‌مانده‌های زراعی، چوب جنگلی، نی ذرت و چغندر قند بررسی شده است [۴۶ و ۹۳]. در مطالعه کلدینسکا و همکاران (۲۰۱۲) نیز حذف یون‌های فلزی مانند مس، روی، کادمیوم و سرب توسط زغال زیستی انجام شد. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت جاذب، pH، یون فلزی و همچنین زمان تماس ظرفیت جذب فلزات افزایش می‌یابد و بیشترین مقدار جذب در pH برابر با ۵ تا ۶ رخ می‌دهد [۶۹]. در گزارشی دیگر به توانایی زغال زیستی حاصل از کود دامی در حذف کادمیوم، سرب و روی اشاره شده است [۴۴]. در پژوهش لیما و همکاران (۲۰۱۰) نیز مشخص شد که زغال‌های زیستی حاصل از ساقه یونجه، ذرت، بستر مرغ، کلش ذرت، ضایعات باگاس و درختچه در جذب کادمیوم، مس و نیکل از آب‌های آلوده مؤثر است [۷۷]. گزارش دیگری توسط اوچی مایا و همکاران (۲۰۱۰) و (۲۰۱۱) برای بررسی توانایی زغال زیستی حاصل از بقایای گیاهی و ضایعات کشاورزی در جذب فلزات سنگین مطرح گردیده است [۱۱۰ و ۱۱۱].

گوپتا و همکاران (۲۰۰۳) راندمان حذف کادمیوم و عنصر نیکل را توسط خاکستر باگاس از پساب‌های صنعتی مورد مطالعه قرار دادند که در این پژوهش پارامترهایی همچون pH، زمان تماس، غلظت محلول، دما، مقدار جاذب و اندازه ذرات بر ظرفیت جذب در نظر گرفته شد. ماکزیمم جذب در pH برابر ۵ اتفاق افتاد و جاذب پس از ۶۰ تا ۸۰ دقیقه تماس با محلول حدود ۸۰ درصد از یون‌های فلزی را جذب کرد. همچنین در آزمایشات مشخص شد که افزایش دما سبب افزایش درصد جذب می‌گردد. در برازش داده‌های ایزوترم جذب نیز مدل لانگمویر بهترین برازش را با داده‌های آزمایشگاهی نشان داد [۵۸].

آیپان و همکاران (۲۰۰۴) استفاده از مواد زاید کشاورزی (پیت، باگاس و خاکاره) را به عنوان جاذب برای کاهش سرب از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار دادند. اثر غلظت اولیه فلز، زمان تماس، pH و مقدار جاذب روی فلز سرب مطالعه شد. از بین سه جاذب مورد استفاده کربن مشتق شده از پیت اثر بهتری از دیگر جاذب‌ها روی کاهش سرب داشت. قابلیت اجرای داده‌ها با ایزوترم‌های فروندلیچ و لانگمویر برازش بهتری داشت [۳۹].

لیانگ و همکاران (۲۰۱۰) جذب سطحی فلزات سنگین (Cu و Cd، Pb، Zn، Ni) را به وسیله جاذب گیاهی پوست پرتقال بررسی کردند. آنالیز GT برای تعیین خواص پوست پرتقال استفاده شد. اثر پارامترهای مختلف شامل pH تعادلی، غلظت اولیه یون‌های فلزی و زمان جذب در فرآیندهای جذب برای پنج یون فلزی بررسی شد. آزمایشات نشان داد که برای همه پنج یون فلزی، ایزوترم‌های جذب با مدل لانگمویر مطابقت داشت [۷۵].

در تحقیق میورا (۲۰۰۹) حذف فلزات سنگین، مواد مغذی و مواد آلی توسط زغال چوب بررسی گردید. درصد جذب در تمام فرآیند کاهشی بوده است و میزان کاهش فلزات سنگین از ۳۲ تا ۶۲ درصد و میزان کل کربن آلی و نیتروژن کل از ۲۰ تا ۴۰ درصد و میزان کاهش کل فسفر از ۲۰ تا ۹۰ درصد بوده است. در کل نتایج حاکی از تأثیر مثبت زغال چوب در تصفیه پساب‌ها بوده است [۸۴].

موهان و همکاران (۲۰۰۹) حذف فلزات سنگین از پساب شهری را با استفاده از جاذب خاکستر بادی مورد بررسی قرار دادند. غلظت خاکستر مورد نیاز برای بیشترین حذف فلزات سنگین مورد نظر، ۲ میلی گرم بر گرم با راندمان جذب ۳۹، ۲۸، ۷۴، ۴۲ و ۷۱ درصد به ترتیب برای مس، منگنز، سرب، روی و کادمیوم نشان داده شد [۸۶].

محمد و همکاران (۲۰۱۰) کارایی پوست و دانه میوه را بر حذف فلزات سنگین روی و کادمیوم را بررسی کردند. نتایج این پژوهش نمایانگر افزایش درصد جذب فلزات با افزایش pH، زمان تماس، مقدار جاذب و کاهش اندازه ذرات بود و جذب فلز روی در زمان کمتری صورت گرفت و همچنین حداکثر جذب در pH برابر ۶ اتفاق افتاد. مدل سینتیک هو و همکاران در مقایسه با مدل لاگروگن برازش مطلوب‌تری را بر داده‌های آزمایشگاهی نشان داد [۸۵].

ساد و همکاران (۲۰۱۰) کاهش مواد رنگی از پساب‌ها را با استفاده از باگاس به عنوان جایگزینی برای کربن فعال مورد مطالعه قرار دادند. جاذب تهیه شده از باگاس برای کاهش مواد رنگی از پساب‌ها به طور موفقیت‌آمیزی با استفاده از آزمایشات ناپیوسته عمل کرد. در این مطالعه، تهیه جاذب باگاس را با اسید

فسفریک برای کاهش متیل با غلظت‌های مختلف در پساب‌ها بررسی کردند. همچنین pH بهینه، زمان تعادل و مقدار جاذب بررسی شد. به طور مشابهی آزمایشی با استفاده از پودر کربن فعال (PAC) و باگاس اصلاح نشده (SB) برای مقایسه عملکرد باگاس اصلاح شده (SBC) انجام شد و عملکرد این سه جاذب به صورت $PAC > SBC > SB$ نشان داده شد. pH اولیه برای سینتیک جذب SBC و SB ۳ تا ۶ بود. باگاس اصلاح شده به عنوان یک جاذب موثر برای زدودن مواد رنگی از محلول‌ها شناخته می‌شود [۹۶].

سلیمان و همکاران (۲۰۱۱) حذف فلزات سنگین آهن، کبالت، کادمیوم، مس، سرب و روی را توسط باگاس نیشکر بررسی کردند. نتایج نشان داد که مدل لانگمویر برازش بهتری نسبت به مدل فروندلیچ بر داده‌های آزمایشگاهی داشت. زمان تعادل جذب آهن ۶۰ دقیقه بود. داده‌های سینتیکی با معادله سینتیکی مرتبه دوم مطابقت بیشتری داشت [۱۰۶].

سان‌سی و همکاران (۲۰۱۱) استفاده از جاذب نشاسته را بر اساس آزمایش‌های ناپیوسته برای کاهش فلزات سنگین موجود در پساب‌های صنعتی بررسی کردند. تأثیر زمان تماس، مقدار جاذب و میزان آلوده‌کننده در این تحقیق مطالعه شد. کاهش آلوده‌کننده به میزان جاذب و زمان تماس بستگی داشت؛ اما مستقل از میزان آلوده‌کننده بود. فرآیند یکنواخت، سریع و موثر بود. جذب در ۶۰ دقیقه صرف‌نظر از فلز مطرح شده به تعادل رسید. این ماده نیز برای کاهش کدورت باقی‌مانده و همچنین کاهش میزان اکسیژن شیمیایی (COD) در پساب صنعتی به کار رفت. نتایج نشان داد که جاذب نشاسته جایگزین مناسب رشد و ترقی برای پالایش پساب‌های صنعتی است [۹۷].

لاو و همکاران (۲۰۱۱) باگاس اصلاح شده با اسید سولفوریک را به عنوان یک جاذب ارزان قیمت برای کاهش متیلن بلو و میزان اکسیژن خواهی شیمیایی را در محلول‌های آبی مورد مطالعه قرار دادند. برای اصلاح باگاس به جای شستشوی آن با آب مقطر در دمای اتاق از آب مقطر جوشیده شده استفاده شد. نتیجه این تحقیق کارایی بالایی در کاهش ماده رنگی، ۹۹/۴۵ درصد و کاهش COD، ۹۹/۳۶ درصد نشان داد. pH محلول ماده رنگی ۹ بود. تأثیر pH اولیه، غلظت ماده رنگی، میزان جاذب، دما و زمان تماس در این آزمایش بررسی شد. جذب ماده رنگی متیلن بلو وابسته به pH بود. ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ برای ارزیابی داده‌های جذب و برای آنالیز داده‌های سینتیکی از معادله‌های سینتیک مرتبه اول و مرتبه دوم استفاده شد. فرآیند جذب با مدل لانگمویر نسبت به مدل فروندلیچ و همچنین مدل سینتیک مرتبه دوم مطابقت بهتری داشت [۸۰].

در تحقیق این‌یانگ و همکاران (۲۰۱۲) حذف فلزات سنگین سرب، کادمیوم، نیکل و مس توسط بیوچار تولیدی از زیست توده هضم شده به روش بی‌هوازی بررسی شد [۶۲]. در پژوهش چن و همکاران (۲۰۰۸ و ۲۰۱۱) دما در حذف فلزات سنگین جذب شده توسط زغال زیستی چوب کاج و در تسریع روند جذب نیز مؤثر بوده است [۴۵ و ۴۶]. موسوی و سیدی (۲۰۱۱) کارایی خاکستر گزنه در جذب کادمیوم و نیکل را بررسی کردند. در آزمایشات زمان تعادل ۶۰ دقیقه بود. بیشترین مقدار جذب در pH برابر ۶ اتفاق افتاد و مدل لانگمویر بهترین برازش را بر داده‌های آزمایشگاهی نشان داد. همچنین مدل شبه مرتبه دوم در سینتیک جذب بهترین برازش را داشت [۸۷].

عابدی کوپایی و موسوی (۱۳۸۲) استفاده از خاکستر پوسته شلتوک را بر جذب سرب از پساب صنعتی بررسی کردند. یکی از نتایج افزایش pH با افزایش مقدار خاکستر است و نتیجه دیگر توانایی مؤثر خاکستر پوسته شلتوک در حذف فلزات سنگین است [۲۲].

شامحمدی حیدری (۱۳۸۶) نیز توانایی حذف کادمیوم از محیط آبی توسط پوسته شلتوک را بررسی کرد. در pH برابر ۶ بیشترین مقدار جذب صورت گرفت. مدل لاگروگرون برازش بهتری در سینتیک جذب و مدل خطی برازش بهتری در ایزوترم جذب بر داده‌های آزمایشگاهی نشان داد [۱۷].

دیوبند (۱۳۸۹) حذف کادمیوم، آهن و سرب را توسط ذرات نانومتری و میلی‌متری خاکستر برگ درخت کنار آزمود. حداکثر مقدار جذب در pH برابر ۵ اتفاق افتاد. از بین مدل‌های سینتیک جذب مورد مطالعه، مدل هو و همکاران با داده‌های آزمایش همخوانی بیشتری داشت. در ایزوترم‌های جذب نیز مدل لانگمویر بهترین برازش را بر داده‌های آزمایشگاهی توصیف کرد [۱۲].

فراستی (۱۳۹۰) توانایی حذف نیتрат از محیط آبی توسط ذرات نانومتری و میکرومتری نی و پوشال نیشکر را بررسی کرد. حداکثر مقدار جذب در pH برابر ۶ اتفاق افتاد. در آزمایشات توانایی جذب نیترات نسبت به سایر یون‌ها مانند سولفات، کلسیم، بیکربنات، منیزیم و کلر بهتر بود [۲۵].

رستمیان و همکاران (۱۳۹۴) به منظور ارزیابی توانایی زغال زیستی تهیه شده از شلتوک برنج و تأثیر دماهای پیرولیز ۴۰۰، ۶۰۰ و ۸۰۰ درجه سلسیوس بر خصوصیات فیزیکی و شیمیایی و قدرت شوری‌زدایی آن‌ها در شوری‌زدایی آب آبیاری با شوری‌های ۵، ۱۵ و ۲۵ دسی‌زیمنس بر متر آزمایشی انجام دادند. نتایج نشان داد که دمای پیرولیز تأثیر معنی‌داری بر خصوصیات جاذب دارد. زغال تهیه شده در دمای ۶۰۰ درجه به دلیل بیشترین سطح ویژه (۲۱۱ مترمربع بر گرم) و حجم تخلخل (۰/۱۱۴ سانتی‌متر مکعب بر گرم) دارای

ظرفیت شوری‌زدایی ۳۰۱/۱ میلی‌گرم بر گرم بوده و کارآمدترین جاذب در شوری‌زدایی نسبت به دو جاذب دیگر بود [۱۴].

نبی‌زاده و همکاران (۱۳۹۷) جاذب متیلن بلو توسط بیوچارهای مختلف را بررسی کردند. از چهار نوع ماده خام اولیه کاه برنج، پوسته برنج، باگاس نیشکر و خرده چوب نراد در دو شرایط دمایی ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد استفاده شد. آزمایش‌های سینتیک جهت تعیین زمان تعادل، pH بهینه و مقدار جاذب انجام گرفت. هم‌دمای جاذب متیلن بلو توسط بیوچار کاه برنج تولید شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد (بیوچار کاه؛ ب. ک. ۶۰۰) تعیین شد. از بین بیوچارهای موجود، ب. ک. ۶۰۰ بیشترین توانایی جاذب متیلن بلو را داشت. جاذب متیلن بلو توسط ب. ک. ۶۰۰ بعد از گذشت ۳۰۰ دقیقه به تعادل رسید. pH بهینه و مقدار جاذب به ترتیب ۷ و ۲/۵ گرم بر لیتر تعیین شد. فرایند جاذب متیلن بلو توسط ب. ک. ۶۰۰ با مدل خطی هم‌دما لانگمویر مطابقت داشت و حداکثر ظرفیت جاذب ۲۷/۸۵ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. بنابراین ب. ک. ۶۰۰ جاذب مناسبی برای حذف متیل بلو از محلول‌های آبی است [۳۲].

خواجوی شجاعی و همکاران (۱۳۹۸) با هدف بررسی توانایی زغال زیستی گیاه نی در جذب نیتрат و آمونیوم از محلول آبی مطالعه‌ای انجام دادند. برای این کار، زغال زیستی نی در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس تهیه و ویژگی‌های آن اندازه‌گیری شد. زمان تعادل برای جذب نیترات و آمونیوم به ترتیب ۴۸۰ و ۲۴۰ دقیقه بود. حداکثر مقدار جاذب در pH ۳ برای نیترات و pH ۹ برای آمونیوم اتفاق افتاد. افزایش زمان تماس و مقدار جاذب بر افزایش راندمان جذب نیترات و آمونیوم تأثیر داشت. مدل سینتیک شبه مرتبه دوم برازش بهتری بر داده‌های آزمایشگاهی هر دو عنصر داشت. مدل لانگمویر بر جذب آمونیوم و مدل فروندلیچ بر جذب نیترات توصیف بهتری داشت. به طور کلی نتایج این پژوهش نشان‌دهنده توانایی بالای زغال زیستی نی برای جذب نیترات (۷۳/۵ میلی‌گرم بر گرم) و آمونیوم (۴۲/۶ میلی‌گرم بر گرم) بود. بنابراین زغال زیستی نی پس از جذب نیترات و آمونیوم به دلیل ظرفیت مناسب در تأمین بخشی از نیتروژن موردنیاز گیاهان، پتانسیل خوبی به عنوان یک اصلاح کننده خاک دارد [۱۱].

شعبانی و همکاران (۱۳۹۹) در پژوهشی تأثیر پوست بادام‌زمینی (PN)، بیوچار اولیه (PBC) و بیوچار مهندسی‌شده با پرمیونگات پتاسیم (PPBC) در حذف کادمیوم از محیط‌های آبی را مورد بررسی قرار دادند. برخی ویژگی‌های جاذب‌ها نظیر pH، ظرفیت تبادل کاتیونی، گروه‌های عاملی سطح، مقادیر کربن، نیتروژن، هیدروژن و سطح ویژه اندازه‌گیری شد. هم‌دماها (لانگمویر، فروندلیچ و تمکین) و مدل‌های سینتیکی جذب (شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و ایلوویچ) برای توصیف فرایند جذب مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان

داد پس از اصلاح شیمیایی بیوچار pH، ظرفیت تبادل کاتیونی و گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار همانند COOH و Mn-O افزایش یافت. حداکثر ظرفیت جذب در زمان تعادل ۱۲۰ دقیقه، مقدار جاذب ۰/۲۵ گرم و pH ۶ به دست آمد. هم‌دمای لانگمویر و مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم بهترین برازش را بر داده‌های جذبی داشتند. مقدار R_L برای جاذب‌ها در غلظت‌های ۱۰ تا ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر کادمیوم بین ۰/۰۲ تا ۰/۳۷ متغیر بود که نشان‌دهنده مطلوب بودن هم‌دمای لانگمویر در فرایند جذب بود. نتایج جذب نشان داد که حداکثر ظرفیت جذب کادمیوم به‌دست‌آمده از مدل لانگمویر برای بیوچار مهندسی‌شده (۲۸/۲۴ میلی‌گرم بر گرم) بالاتر از بیوچار اولیه (۱۳/۴۰ میلی‌گرم بر گرم) است. پوست بادام‌زمینی تأثیر فراوانی بر جذب کادمیوم نشان نداد. این پژوهش نشان می‌دهد که بیوچار مهندسی‌شده با پرمگنات پتاسیم می‌تواند به‌عنوان جاذبی مؤثر، مقرون به‌صرفه و سازگار با محیط زیست در حذف آلودگی کادمیوم مورد استفاده قرار گیرد [۱۹].

۲-۲ حذف آلاینده‌ها از محلول‌های آبی توسط رس سپیولیت و

دیگر کانی‌های رسی

یکی از دلایل استفاده از کانی سپیولیت در مطالعات جذب، ظرفیت جذب آب به مقدار ۲۵۰ درصد از وزن کانی است که البته این ظرفیت به pH، زمان، قدرت یونی و دما بستگی دارد [۵۵]. استفاده از سپیولیت بیشتر مربوط به جذب فلزات سنگین، رنگبری و گند زدایی از محلول‌ها می‌باشد [۹۹]. حذف آلودگی و جذب فلزات سنگین از پساب‌ها توسط این کانی از پرکاربردترین موارد است [۵۱].

شیروانی و همکاران (۲۰۰۶) توانایی سه کانی سپیولیت، کلسیت و پالیگورسکیت را در جذب کادمیوم بررسی کردند. نتایج نشان داد که در جذب کادمیوم توسط کانی پالیگورسکیت pH کاهش یافت و همچنین غلظت منیزیم در محلول تعادلی افزایش یافت [۱۰۲].

یو و همکاران (۲۰۰۴) کارایی کانی‌های بنتونیت طبیعی و اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی هگزا دسیل تری متیل آمونیوم برمید (HDTMA) را در جذب کادمیوم بررسی کردند و نشان دادند که اصلاح بنتونیت تأثیری در مقدار جذب ندارد [۱۱۷].

شیروانی و همکاران (۲۰۰۶) در مطالعه‌ی دیگر اثر سه کانی سپیولیت، کلسیت و پالیگورسکیت را در جذب و واجذب یون کادمیوم در محلول بررسی کردند. نتیجه این پژوهش توانایی بیشتر کانی سپیولیت در جذب و واجذب کادمیوم را نشان داد [۱۰۱].

آسکی و همکاران (۲۰۰۷) جذب کادمیوم توسط سپیولیت و فلدسپار را در خاک بررسی کردند. در این پژوهش از فعال کننده زیستی رامونولپید^۱ توسط سپیولیت و فلدسپار پتاسیم دار استفاده شد. نتیجه این پژوهش توانایی بیشتر سپیولیت در جذب را نسبت به فلدسپار نشان داد و همچنین مشخص شد که میزان واجذب سپیولیت حدود ۱۰ درصد و برای فلدسپار تقریباً ۹۶ درصد است [۳۸].

در مطالعات دیگر که توسط شیخ حسینی و همکاران (۲۰۱۴) انجام شد نیز توانایی کانی های سپیولیت و پالیگورسکیت در حذف فلزات سنگین مورد بررسی قرار گرفت و همچنین پژوهش هایی در رابطه با حذف نیکل و مس توسط کانی بنتونیت انجام شده است [۱۰۰]. در این پژوهش ها به تبادل یونی و اتصال یون های فلزی به گروه های عاملی موجود در جاذب اشاره شده است [۸۹]. کورامی و همکاران (۲۰۰۷) آزمایشاتی برای سنجش هیدروکسی آپاتیت در جذب عناصر مس و روی از محلول ها انجام دادند [۴۸]. اسمیکیل و همکاران (۲۰۰۸) نیز به بررسی همین جاذب در جذب پرداختند و گزارش کردند که جاذب هیدروکسی آپاتیت توانایی زیادی در جذب عناصر دارد [۱۰۴]. ریوس (۲۰۰۰)، توانایی کائولینیت را در حذف فلزات سنگین بررسی کرد و نشان داد با توجه به مدل لانگمویر بیشترین ظرفیت جذب این کانی به ترتیب مربوط به عناصر مس، نیکل، کبالت و منگنز است [۹۴].

خسروی (۱۳۹۰) نیز توانایی کائولینیت را در حذف فلزات سنگین در محلول ها همراه با پارامترهای سینتیک و ترمودینامیک بررسی کرد، ایشان پدیده حذف فلزات سنگین را گرماگیر و بدون نیاز به انرژی اضافی توصیف کرد و افزود توانایی جذب در دماهای بالاتر بیشتر است و کانی کائولینیت را جاذب مناسب در حذف فلزات سنگین از محیط های آبی اعلام کرد [۱۰]. در مطالعه وانگ و لیو (۲۰۰۴)، آزمایشات جذب توسط بنتونیت حرارت دیده برای حذف نیکل انجام شد. بر اساس نتایج ماکزیمم ظرفیت جذب ۱/۹۱ میلی گرم بر گرم شد و در بررسی ترمودینامیکی این تحقیق به طبیعت گرمازا و خود به خودی بودن فرآیند جذب اشاره شد [۱۱۳].

لازارویچ و همکاران (۲۰۰۷) به حذف کادمیوم، سرب و استرانسیم از فاضلاب های آلوده توسط سپیولیت طبیعی موجود در کشور صربستان و سپیولیت اسیدی پرداختند که نتیجه توانایی بهتر سپیولیت طبیعی در جذب را نشان داد [۷۱].

کوکاآبا (۲۰۰۹) حذف منگنز، کادمیوم و کروم را از محیط های آبی آلوده با استفاده از سپیولیت طبیعی موجود در کشور ترکیه بررسی کرد و نشان داد که این کانی توانایی مناسبی در جذب دارد [۶۷].

¹ Rhamnolipid

حجتی و همکاران (۱۳۹۲) با هدف بررسی کارایی کانی سپیولیت به عنوان یک جاذب قوی و ارزان قیمت در جلوگیری از آتشویی عناصر سرب و روی از ستون‌های خاک در شرایط آزمایشگاهی، مطالعه‌ای انجام دادند. نتایج نشان داد که کاربرد کانی سپیولیت آتشویی عناصر سرب و روی را در مقایسه با تیمار شاهد به طور معنی‌داری کاهش می‌دهد؛ همچنین با افزایش میزان کاربرد کانی سپیولیت از ۲ به ۸ درصد و کاهش اندازه ذرات کانی فوق از ۲۰ تا ۵۰ میکرون به ریزتر از ۲ میکرون، آتشویی عناصر سرب و روی از ستون‌های مورد مطالعه کاهش می‌یابد؛ لیکن میزان سرب آتشویی شده در مقایسه با روی بسیار کمتر است. در کل به نظر می‌رسد که استفاده از کانی سپیولیت می‌تواند راهکار مناسبی در جهت کاهش انتقال عناصر سرب و روی به آب‌های زیرزمینی باشد [۶].

سعدانی و همکاران (۱۳۹۲) جذب سرب و کادمیوم را توسط زئولیت (کلینوپتیولیت) طبیعی و اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی هگزا دسیل‌تری متیل آمونیوم برمید (HDTMA) بررسی کردند که نتایج این محققان افزایش راندمان جذب سرب و کادمیوم پس از اصلاح با سورفکتانت کاتیونی به ترتیب از ۴/۲ و ۵/۳ به ۷۱/۶ و ۷۵ درصد نشان داد [۱۶].

رفیعی و همکاران (۱۳۹۳) به منظور بررسی جذب سرب به وسیله رس‌های سپیولیت و بنتونیت طبیعی و اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی ستیل‌تری متیل آمونیوم برمید مطالعه‌ای انجام دادند. مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ بر داده‌های آزمایش جذب برازش داده شد. مدل فروندلیچ فرآیند جذب سرب به وسیله جاذب‌ها را بهتر توصیف نمود. سرعت جذب سرب به وسیله رس‌های اصلاح شده آهسته‌تر از رس‌های طبیعی بدست آمد. نتایج ایشان نشان داد که اصلاح سپیولیت و بنتونیت با سورفکتانت کاتیونی سبب کاهش ظرفیت جذب آن‌ها برای سرب می‌شود [۱۵].

هاشمیان قهفرخی و همکاران (۱۳۹۳) به منظور بررسی توانایی ۲ کانی سپیولیت یزد و زئولیت سمنان برای حذف کادمیوم و سرب از محلول‌های آبی مطالعه‌ای انجام دادند. برای این منظور محلول‌های حاوی غلظت‌های ۰، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ میلی‌گرم بر لیتر عناصر سنگین کادمیوم و سرب (به صورت تک عنصری) با pH اولیه برابر ۵ به کار برده شد. نمونه‌ها، به مدت ۲۴ ساعت و با شدت ۱۵۰ دور در دقیقه از طریق دستگاه همزن برقی تکان داده شدند. سپس، به مدت ۱۰ دقیقه در دور ۳۰۰۰ سانتریفیوژ شده و غلظت باقیمانده فلزات در محلول‌ها از طریق دستگاه جذب اتمی قرائت شد. مدل‌های جذب لانگمویر و فروندلیچ بر داده‌ها برازش یافت و تاثیر نوع کانی و غلظت اولیه محلول با استفاده از آزمایش‌های جذب تعیین شد. نتایج نشان دادند که ظرفیت جذب زئولیت و سپیولیت با افزایش غلظت اولیه محلول کادمیوم و

سرب افزایش می یابد، اما سرعت جذب کادمیوم از سرب کمتر است. نتایج همچنین نشان دادند که هر دو مدل جذب لانگمویر و فروندلیچ به خوبی می توانند جذب عناصر سرب و کادمیوم را روی کانی های زئولیت و سپیولیت توجیه کنند، اما مدل لانگمویر در مقایسه با فروندلیچ برازش بهتری با داده های جذب کادمیوم و سرب نشان می دهد [۳۳].

در مطالعه دیگری نیز افزایش جذب سرب به وسیله زئولیت پس از اصلاح با سورفکتانت های کاتیونی تتراپروپیل آمونیوم برمید (TPABr)، تترابوتیل آمونیوم برمید (TBABr) و ستیل تری متیل آمونیوم برمید (CTMAB) گزارش شده است [۳۶].

شریفی پور و همکاران (۱۳۹۴) کارایی سپیولیت در جذب سرب از محلول ها در pH، دمای واکنش و مدت زمان تماس بین جاذب و محلول متفاوت همراه تأثیر پیش تیمار حرارتی را بررسی کردند. برای این تحقیق از ذرات ۵۳-۲۵ میکرون سپیولیت استفاده شد و با تعیین سطح ویژه و میزان تبادل کاتیونی و اشباع سازی سپیولیت توسط کلسیم آزمایش های جذب انجام شد. نتایج نشان داد: ۱- در سینتیک جذب شبه مرتبه دوم برازش بهتری بر داده های آزمایشگاهی دارد. ۲- افزایش زمان تماس باعث افزایش جذب می شود. ۳- افزایش دما باعث افزایش میزان و سرعت جذب می شود. ۴- افزایش pH، مقدار جاذب و اعمال پیش تیمار حرارتی ۲۵۰ درجه سانتی گراد بر روی کانی قبل از استفاده در روند جذب، درصد حذف سرب را در محلول بالا می برد [۱۸].

شیخ حسینی و همکاران (۱۳۹۵) در مطالعه ای اثر لیگاندهای سیترات و آرژنین بر جذب نیکل توسط کانی های سپیولیت یزد و کلسیت بررسی کردند. در حضور یا عدم حضور سیترات و آرژنین مدل لانگمویر جذب نیکل توسط سپیولیت را به خوبی توصیف نمود در حالی که جذب خطی بهترین توصیف برای جذب نیکل توسط کلسیت و حاکی از فیزیکی بودن مکانیسم جذب بود. سیترات، مقدار و سرعت جذب نیکل توسط سپیولیت را کاهش داد. سیترات بر ظرفیت جذب نیکل توسط کلسیت اثر چندانی نداشت اما سرعت جذب را افزایش داد. آرژنین موجب افزایش مقدار و سرعت جذب نیکل توسط دو کانی شد. سینتیک جذب نیکل توسط سپیولیت و کلسیت از مدل تابع توانی پیروی کرد. در حضور سیترات بعد از ۶ ساعت واجذب نیکل توسط کانی کلسیت اتفاق افتاد. بنابراین حضور سیترات و آرژنین می تواند بر کارایی سپیولیت و کلسیت برای حذف نیکل از محیط های آبی آلوده مؤثر باشد. آرژنین می تواند با افزایش جذب نیکل توانایی پالایندگی سپیولیت و کلسیت را افزایش دهد در حالی که سیترات بر سیستم کلسیت بی تأثیر بوده ولی در سیستم سپیولیت موجب کاهش جذب نیکل و در نتیجه کاهش کارایی سیستم می شود [۲۰].

فصل ۳: مواد و روش‌ها

۱-۳ جاذب‌های مورد استفاده

در این تحقیق از رس سپیولیت، بقایای گیاه ذرت و بیوچار تهیه شده از آن استفاده گردید، که در ادامه نحوه تهیه و استفاده از آنها توضیح داده می‌شود.

۱-۱-۳ رس سپیولیت

رس سپیولیت مورد استفاده از شرکت معدنی درکاو واقع در استان خراسان رضوی شهرستان فریمان به صورت پودری تهیه گردید، سپس از الک ۲۷۰ مش (۰/۰۵ میلی متر) عبور داده شد. رس سپیولیت مورد استفاده در شکل ۱-۳ آورده شده است.



شکل ۱-۳ رس سپیولیت استفاده شده در آزمایشات

۳-۱-۲ بیوچار ذرت

پوشال ذرت استفاده شده نیز از شرکت زرین ذرت شاهرود تهیه گردید، سپس برای جلوگیری از فاسد شدن و کپک زدن پوشال، آنها را در هوای باز برای چند روز پهن کرده تا خشک شود. پوشال پس از خشک شدن آسیاب شده و از الک ۱۰ مش (۲ میلی متر) عبور داده شد. برای پیرولیز و تهیه بیوچار، نمونه تهیه شده در کوره با گاز خنثی (نیتروژن) در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۱ ساعت (محل: کوره کارگاه دانشکده شیمی دانشگاه تربیت مدرس) قرار داده شد. بیوچار ذرت استفاده شده در شکل ۳-۲ آورده شده است.



شکل ۳-۲ بیوچار ذرت استفاده شده در آزمایشات

۳-۱-۳ کمپلکس رس و بیوچار

برای تهیه کمپلکس رس و بیوچار مقدار ۲ گرم از رس سپیولیت را به ۵۰۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه کرده سپس این محلول به مدت ۳۰ دقیقه در دستگاه التراسونیک قرار گرفت، پس از آن محلول در یک ظرف آزمایشگاهی ریخته شد و مقدار ۱۰ گرم پوشال ذرت آسیاب شده و عبوری از الک ۱۰ مش (۲ میلی متر) به آن اضافه گردید، سپس محلول حاوی رس سپیولیت و پوشال ذرت با استفاده از دستگاه همزن مغناطیسی همزده شدند و پس از آن داخل آون با دمای ۸۰ درجه برای خشک شدن قرار داده شد. نمونه به

دست آمده پس از خشک شدن برای پیرولیز و تهیه کمپلکس رس و بیوچار در کوره با گاز خنثی (نیتروژن) در دمای ۶۰۰ درجه به مدت ۱ ساعت (محل: کوره کارگاه دانشکده شیمی دانشگاه تربیت مدرس) قرار داده شد. نمونه کمپلکس رس و بیوچار در شکل ۳-۳ آورده شده است.



شکل ۳-۳ کمپلکس رس و بیوچار استفاده شده در آزمایشات

۲-۳ آزمایش خصوصیات مواد اولیه FTIR^۱

آنالیز FTIR مخفف عبارت تبدیل فوریه ی مادون قرمز است که یکی از روش های طیف سنجی با مادون قرمز می باشد. در طیف سنجی مادون قرمز، پرتو IR به نمونه برخورد می کند.

تعدادی از پرتوهای مادون قرمز توسط نمونه جذب شده و تعدادی نیز از آن عبور می کنند. در نتیجه طیف ها، جذب و عبور IR توسط مولکول های نمونه را نشان می دهند. مشابه اثر انگشت هیچ دو مولکولی با ساختار یکسان، طیف مادون قرمز مشابهی تولید نمی کنند و همین امر طیف سنجی مادون قرمز را برای انواع مختلفی از آنالیزها مناسب می سازد.

آزمایشات FTIR مربوط به نمونه های رس، بیوچار ذرت و کمپلکس رس و بیوچار در محدوده عدد موج ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ بر سانتی متر توسط دستگاه Fourier Transform Infrared Spectrometer شرکت

^۱ Fourier Transform Infrared Spectroscopy

Bruker مدل Tensor27 ساخت کشور آلمان در دمای اتاق ثبت گردید (شکل ۳-۴). نتایج بدست آمده از این آنالیز در فصل بعدی ارائه می گردد.



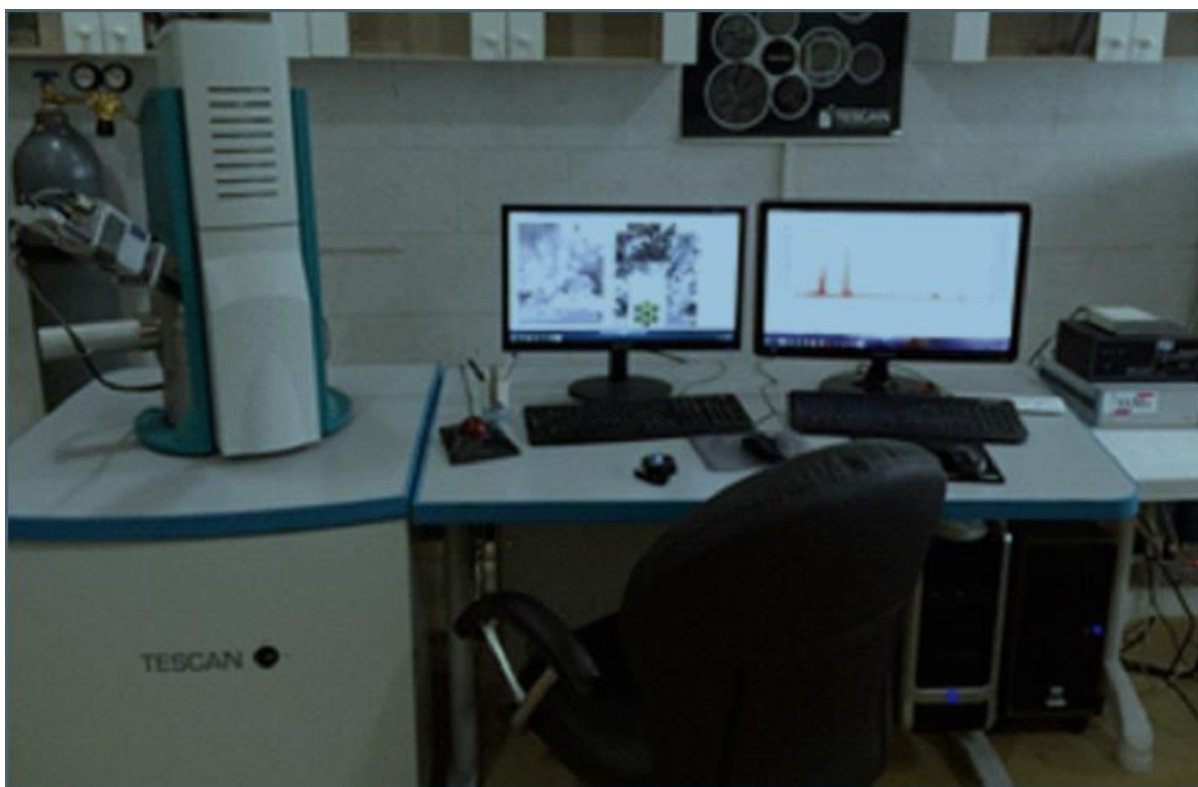
شکل ۳-۴ نمایی از دستگاه FT-IR مدل TENSOR 27 بروکر

۳-۳ آزمایش SEM^۱

میکروسکوپ الکترونی روبشی یا SEM نوعی میکروسکوپ الکترونی است که قابلیت عکس برداری از سطوح با بزرگنمایی ۱۰ تا ۵۰۰۰۰۰ برابر با قدرت تفکیکی کمتر از ۱ تا ۲۰ نانومتر (بسته به نوع نمونه) را دارد.

آزمایشات SEM مربوط به نمونه های رس، بیوچار ذرت و کمپلکس رس و بیوچار توسط دستگاه آزمایشات ساخت شرکت TESCAN کشور جمهوری چک انجام شد (شکل ۳-۶)، تصاویر بدست آمده از این آنالیز در فصل بعدی ارائه می گردد.

¹ Scanning Electron Microscope



شکل ۳-۵ نمایی از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل VEGA III LMU تسکان

۳-۴ آزمایشات جذب

۳-۴-۱ آماده سازی محلول‌های حاوی سرب و کادمیوم

جهت تهیه محلول حاوی سرب از نمک نیترات سرب (MERK) با جرم مولی $331/2$ گرم بر مول استفاده شد. برای این منظور ابتدا محلول مادر 2000 میلی گرم بر لیتر با اضافه کردن مقدار $3/2$ گرم نمک در 1000 میلی گرم آب مقطر تهیه سپس غلظت‌های مورد نیاز (1500 ، 1000 ، 600 ، 200 و 50 میلی گرم بر لیتر) از طریق رقیق سازی محلول مادر با آب مقطر تهیه شد.

همچنین برای تهیه محلول حاوی کادمیوم از نمک کلرید کادمیوم (MERK) با جرم مولی $183/32$ گرم بر مول استفاده شد. برای این منظور ابتدا محلول مادر 1000 میلی گرم بر لیتر با اضافه کردن مقدار $1/6$ گرم نمک در 1000 میلی گرم آب مقطر تهیه سپس غلظت‌های مورد نیاز (800 ، 600 ، 400 ، 200 ، 150 میلی گرم بر لیتر) از طریق رقیق سازی محلول مادر با آب مقطر تهیه شد.

۳-۴-۲ همدمای جذب

بدین منظور مقدار ۰/۱۵ گرم از هر کدام از جاذب‌ها (رس، بیوچار ذرت و کمپلکس رس و بیوچار) در ظروف سانتریفیوژ از جنس پلی اتیلن توزین و به هر کدام مقدار ۲۰ میلی لیتر از محلول‌های حاوی سرب و کادمیوم با غلظت‌های تهیه شده در سه تکرار اضافه گردید. برای هر سطح غلظت به کار رفته، نمونه شاهد بدون حضور جاذب نیز مورد استفاده قرار گرفت. تعلیق نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در ۱۸۰ دور بر دقیقه تکان داده شدند. پس از گذشت این زمان، تعلیق‌ها با ۲۵۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شده و محلول تعادلی از بخش جامد جدا شد، سپس با استفاده از کاغذ صافی محلول تعادلی به ظرف دیگری بدون حضور مواد جامد منتقل گردید. در انتها، غلظت تعادلی سرب و کادمیوم در محلول‌ها بوسیله دستگاه جذب اتمی تعیین شد.

۳-۴-۳ ظرفیت و درصد جذب

پس از انجام آزمایشات جذب اتمی مقدار یون‌های جذب شده بوسیله جاذب‌ها (ظرفیت جذب)، از تفاوت غلظت اولیه و غلظت تعادلی یون‌ها در محلول باقی مانده با استفاده از رابطه ۳-۱ محاسبه و به صورت تابعی از غلظت تعادلی ترسیم گردید.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{W} \quad (۱-۳)$$

درصد جذب یون‌ها نیز از تفاضل غلظت اولیه و تعادلی با استفاده از رابطه ۳-۲ بدست آمد:

$$Sorption(\%) = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad (۲-۳)$$

که در آن C_o و C_e به ترتیب غلظت‌های اولیه و تعادلی محلول‌های سرب و کادمیوم (mg. L^{-1})، V حجم محلول‌های سرب و کادمیوم و W جرم جاذب (g) مورد استفاده می‌باشد. نتایج بدست آمده از معادلات در فصل بعدی ارائه می‌شود.

۳-۴-۴ طرح آماری

طرح آماری مورد استفاده در این پژوهش، آزمون فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی می‌باشد. برای سرب و کادمیوم به طور جداگانه تجزیه واریانس انجام گردید. در سرب فاکتور مستقل شامل نوع جاذب

(رس، بیوچار و کمپلکس رس و بیوچار) و غلظت (۱۵۰۰، ۱۰۰۰، ۶۰۰، ۲۰۰ و ۵۰ میلی گرم بر لیتر) و فاکتور وابسته شامل غلظت تعادلی (Ce)، ظرفیت جذب (qe) و درصد جذب می‌باشد. همچنین در کادمیوم نیز فاکتور مستقل شامل نوع جاذب (رس، بیوچار و کمپلکس رس و بیوچار) و غلظت (۸۰۰، ۶۰۰، ۴۰۰، ۲۰۰، ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر) و فاکتور وابسته شامل غلظت تعادلی (Ce)، ظرفیت جذب (qe) و درصد جذب بود. تمام مراحل انجام آزمایشات، در سه تکرار می‌باشد. پس از انجام تجزیه واریانس مقایسه میانگین با روش دانکن انجام گرفت. تجزیه تحلیل تمامی مراحل طرح آماری با استفاده از نرم افزار SPSS18 انجام شد، که نتایج در فصل بعدی ارائه می‌گردد.

۳-۴-۵ مدل‌های همدمای جذب

همدماهای جذب، معادلاتی محسوب می‌شوند که جذب یا آزاد شدن گازها، یون‌ها یا مولکول‌ها را به وسیله سطوح جذب کننده در دمای ثابت، به صورت کمی بیان می‌کنند و مقدار ماده جذب شده را در غلظت‌های تعادلی مختلف آن ماده نشان می‌دهند. برای توصیف فرآیند جذب روی سطوح کلوئیدهای خاک، مدل‌هایی وجود دارد که بر پایه تعادل استوارند [۷]. در آن پژوهش از مدل‌های لانگمویر (رابطه ۳-۳) و فروندلیش (رابطه ۵-۳) برای پیش بینی پارامترهای همدمای جذب استفاده شد.

۳-۴-۵-۱ مدل لانگمویر

مدل لانگمویر که بر اساس ملاحظات استدلالی حاصل شده بر مبنای فرضیات ذیل معرفی شده است [۹]:

الف) مناطق جذب واقع بر سطح جسم جاذب، یکنواخت بوده و همگی دارای قدرت جذب یکسانی هستند. به بیان دیگر انرژی جذب یکسان بوده و بستگی به مقدار ماده جذب شده بر روی جاذب ندارد و قابلیت جذب همه سایت‌های موجود در سطح یکسان و حضور ماده جذب شده در هر جایگاه تأثیری بر دیگری نخواهد داشت.

ب) اتصالات و پیوندهای جذب سطحی برگشت پذیر هستند.

ج) ماده جذب شده، لایه‌ای به ضخامت یک مولکول می‌باشد. یعنی جذب بصورت تک لایه^۱ انجام می‌شود. صورت کلی رابطه لانگمویر به شکل رابطه ۳-۳ بیان می‌شود:

^۱ Monolayer

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3-3)$$

که در آن q_e مقدار یون‌های جذب شده توسط جاذب ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)، q_m حداکثر سرب جذب شده ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)، C_e غلظت تعادلی محلول‌ها و K_L ثابت جذب لانگمویر مربوط به میل ترکیبی سایت‌های جذبی و انرژی جذب ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) و هرچه K_L بزرگتر باشد، این تمایل بیشتر است. ماهیت مطلوب جذب و خصوصیات ویژه همدمای لانگمویر را می‌توان به کمک یک ثابت بدون واحد به نام فاکتور جداسازی^۱ یا پارامتر تعادلی^۲ (R_L) تشریح نمود (رابطه ۳-۴): [۶۳]

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (4-3)$$

که در آن K_L ثابت تعادل مدل لانگمویر و C_o غلظت اولیه یون‌ها می‌باشد. چنانچه مقادیر R_L بین صفر و یک باشد، فرآیند جذب مطلوب می‌باشد [۶۳].

۳-۴-۵ مدل فروندلیچ

مدل‌های لانگمویر با فرض یکنواخت بودن سایت‌های موجود، بر روی سطح جسم جاذب و یکسان بودن انرژی جذب در این جایگاه‌ها معرفی می‌شوند؛ اما در واقع انرژی جذب در سایت‌های مختلف می‌تواند تغییر کند؛ زیرا سطوح واقعی ناهم‌هنگ^۳ هستند. در ایزوترم جذب فروندلیچ با در نظر گرفتن این امر فرض شده است که نواحی موجود بر روی سطح جسم جاذب یکنواخت نبوده و قدرت جذب و انرژی‌های جذب متفاوتی دارند. رابطه فروندلیچ پایه تئوری نداشته و بر اساس انطباق با اطلاعات تجربی استوار است. این ایزوترم دارای کاربرد گسترده‌ای در توجیه پدیده‌های جذب مورد استفاده در مهندسی محیط‌زیست می‌باشد [۹۵]. این رابطه تجربی به صورت رابطه ۳-۵ تعریف می‌شود:

$$q_e = K_F C_e^N \quad (5-3)$$

که در آن K_F ثابت فروندلیچ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) و شاخصی از ظرفیت جذب می‌باشد. هر چه K_F بزرگتر باشد، ظرفیت جذب یون‌ها بیشتر است. N (بدون واحد) نیز ثابت فروندلیچ بوده و نشان دهنده شدت جذب می‌باشد. وقتی N برابر یک باشد همدمای فروندلیچ به همدمای خطی تبدیل و K_F به K_d تبدیل شده و بیانگر نسبت ثابت غلظت جذب شونده در فاز محلول به غلظت جذب شونده در فاز جذب است [۷۸].

¹ Separation factor

² Equilibrium parameter

³ Hetrogen

مدل‌های اشاره شده از طریق رگرسیون غیرخطی با استفاده از solver در محیط نرم افزار Excel برازش داده شدند و بر اساس مقدار ضرایب تبیین (R^2) و مجموع مربعات خطای برآورد (SSE) مورد مقایسه قرار گرفتند.

۳-۴-۶ سینتیک جذب

آزمایشات سینتیک در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و در فاصله زمانی ۳۰ تا ۱۴۴۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. برای آزمایشات سینتیک ۰/۱۵ گرم از جاذب‌ها همراه ۲۰ میلی‌لیتر محلول سرب با غلظت‌های ۵۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و محلول کادمیوم با غلظت‌های ۱۵۰ و ۶۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در ۱۸۰ دور بر دقیقه (محل: شیکر موجود در آزمایشگاه خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه صنعتی شاهرود) در سه تکرار مخلوط گردید. پس از سپری شدن هر زمان (۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰، ۴۸۰، ۹۶۰ و ۱۴۴۰ دقیقه)، سوسپانسیون‌ها در ۲۵۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ (محل: سانتریفیوژ آزمایشگاه خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه شاهرود) و محلول‌ها از فاز جامد جدا گردید، سپس با استفاده از کاغذ صافی محلول‌ها به ظرف دیگری بدون حضور مواد جامد منتقل گردید و با استفاده از دستگاه جذب اتمی (محل: آزمایشگاه خاک دانشکده کشاورزی دانشگاه صنعتی شاهرود) غلظت نهایی اندازه‌گیری شد. برای اطمینان از رسوب سرب و کادمیوم بر روی دیواره ظروف سانتریفیوژ، نمونه‌های شاهد بدون حضور جاذب در زمان‌های مختلف نیز در نظر گرفته شد.

۳-۴-۷ مدل‌های سینتیک جذب

برای بررسی مکانیسم جذب و کنترل مراحل سرعت واکنش نظیر انتقال جرم و پیشرفت واکنش‌های شیمیایی، مدل‌های سینتیکی کاربرد دارند. در این پژوهش از مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول (رابطه ۳-۳)، شبه مرتبه دوم (رابطه ۳-۷)، الوویچ (رابطه ۳-۸) و پخشیدگی درون ذره‌ای (رابطه ۳-۹) برای پیش‌بینی پارامترهای سینتیک جذب استفاده شد.

۳-۴-۷-۱ مدل شبه مرتبه اول

یکی از مدل‌های ساده سینتیک جذب، مدل سینتیک شبه مرتبه اول است که معادله آن به صورت رابطه ۳-۶ می‌باشد [۸۳].

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (۶-۳)$$

که در آن q_e ، ظرفیت جذب تعادلی (mg.g^{-1})، q_t ، مقدار یون جذب شده (mg.g^{-1}) در زمان t (min) و k_1 ، ثابت جذب (min^{-1}) می باشد.

۳-۴-۷-۲ مدل شبه مرتبه دوم

شکل غیر خطی این مدل با رابطه ۷-۳ مشخص می شود [۷۶]:

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad (۷-۳)$$

در این معادله k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) ثابت سرعت معادله شبه مرتبه دوم بوده و q_t و q_e قبلاً تعریف شدند [۵۷].

۳-۴-۷-۳ مدل الویچ

شکل غیر خطی مدل الویچ به صورت رابطه ۸-۳ می باشد [۹۰]:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (۸-۳)$$

که در آن β ثابت واجذب (g.mg^{-1}) و α سرعت جذب اولیه ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) می باشد. با افزایش در مقدار α و کاهش β ، سرعت واکنش افزایش می یابد.

۳-۴-۷-۴ مدل پخشیدگی درون ذره‌ای

مکانیزم جذب مواد جذب شونده روی جاذب از سه مرحله انتشار غشایی، انتشار در منافذ و پخشیدگی درون ذره‌ای پیروی می کند. سرعت این سه مرحله سرعت فرآیند جذب را کنترل می کند. به طور کلی انتشار منافذ و پخشیدگی درون ذره‌ای در ستون ناپیوسته، مرحله محدود کننده است. پارامتر سرعت جذب که فرآیند ناپیوسته را محدود می کند برای بیشترین تماس، پخشیدگی درون ذره‌ای می باشد [۶۵]. مدل انتشار درون ذره‌ای با استفاده از رابطه ۹-۳ بیان می گردد [۳۴].

$$q_t = k_i t^{0.5} + I \quad (۹-۳)$$

که q_t مقدار یون‌های فلزی جذب شده (mg.g^{-1}) در زمان t (min)، I عرض از مبدأ و k_i سرعت پخشیدگی درون ذره‌ای ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) می باشد.

مدل‌های اشاره شده بر داده‌های جذب سرب در سه غلظت و کادمیوم در دو غلظت به وسیله جاذب‌ها از طریق رگرسیون غیرخطی با استفاده از solver در محیط نرم افزار Excel برازش داده شدند و بر اساس مقدار ضرایب تبیین (R^2) و مجموع مربعات خطای برآورد (SSE) مورد مقایسه قرار گرفتند

فصل ۴: نتایج و بحث

۴-۱ خصوصیات فیزیکی و شیمیایی جاذب‌ها

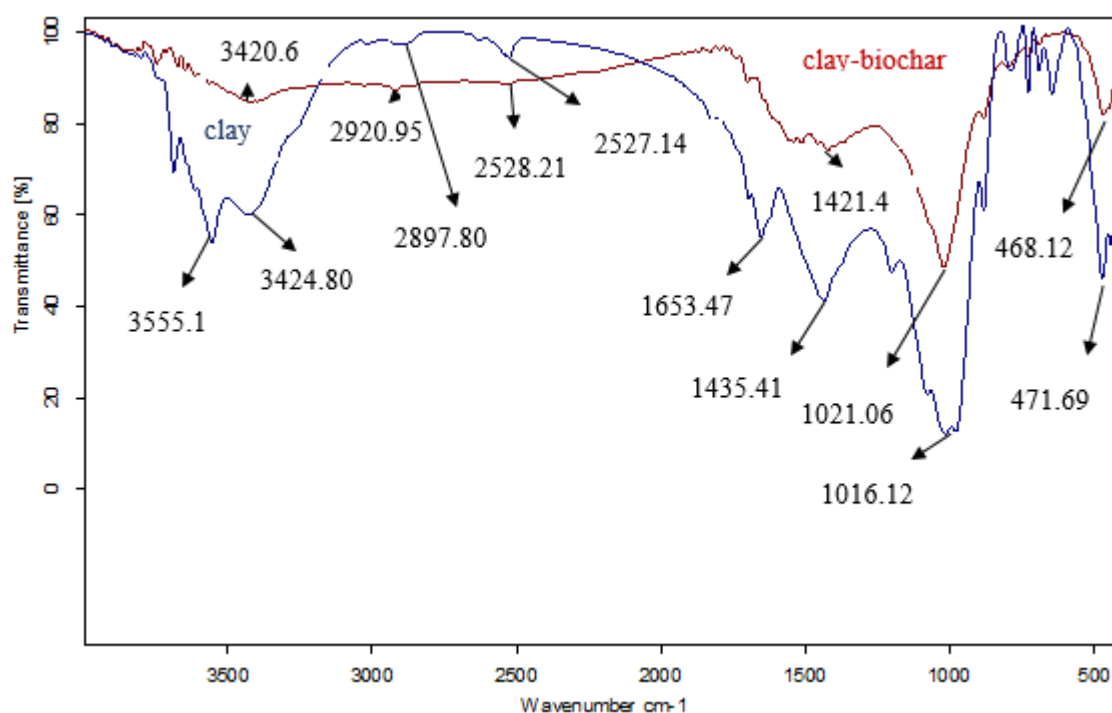
۴-۱-۱ نتایج آزمایش FTIR

به منظور تعیین گروه‌های عاملی موجود در هر جاذب از دستگاه FTIR استفاده گردید. نتایج مربوط به طیف مادون قرمز جاذب‌های سیپولیت و کمپلکس رس و بیوچار در شکل ۴-۱ ارائه شده است. طول موج‌های $3555/1\text{ cm}^{-1}$ و $3424/80\text{ cm}^{-1}$ در جاذب رس و $3420/06\text{ cm}^{-1}$ در کمپلکس رس و بیوچار مربوط به گروه الکل‌ها با پیوند هیدروژنی یا فنول‌ها (O - H) می‌باشد [۷۹ و ۱۱۵] که ترکیب بیوچار با رس باعث کاهش شدت پیک مربوط به گروه هیدروکسیل شده است. باند قرار گرفته در محدوده cm^{-1} $2897/80$ در جاذب رس و $2920/95\text{ cm}^{-1}$ در کمپلکس رس و بیوچار مربوط به نوسان‌های (C - H) در گروه‌های متیل و متیلن می‌باشد [۴۷] که ترکیب بیوچار با رس تغییر چندانی در شدت پیک ایجاد نکرده است. باند موجود در $2527/14\text{ cm}^{-1}$ برای رس و $2528/18\text{ cm}^{-1}$ برای کمپلکس رس و بیوچار مربوط به کربوکسیلیک اسیدها با پیوند هیدروژنی (O - H) می‌باشد که ترکیب بیوچار با رس بر این باند تأثیر چندانی نداشت. عدد موج $1653/47\text{ cm}^{-1}$ در جاذب رس مربوط به آلکن‌ها (C = C) می‌باشد که در ترکیب با بیوچار این باند بشدت کاهش یافت. طول موج‌های $1435/41\text{ cm}^{-1}$ در جاذب رس و $1421/4\text{ cm}^{-1}$ در کمپلکس رس و بیوچار مربوط به آلکان (C - H) می‌باشد [۴۷] که در کمپلکس رس و بیوچار شدت این باند کاهش یافت. باندهای $1016/12\text{ cm}^{-1}$ در رس و $1021/06\text{ cm}^{-1}$ در کمپلکس رس مربوط به ارتعاشات حلقه سیکلوهگزان (CH₂) می‌باشد [۴۷] که با ترکیب رس و بیوچار از شدت این پیک کاسته شد. پیک‌های $468/12\text{ cm}^{-1}$ در رس و $471/69\text{ cm}^{-1}$ در کمپلکس رس و بیوچار مربوط به گروه تیول‌ها (S - S) می‌باشد [۴۷] که شدت این گروه در رس بیشتر است.

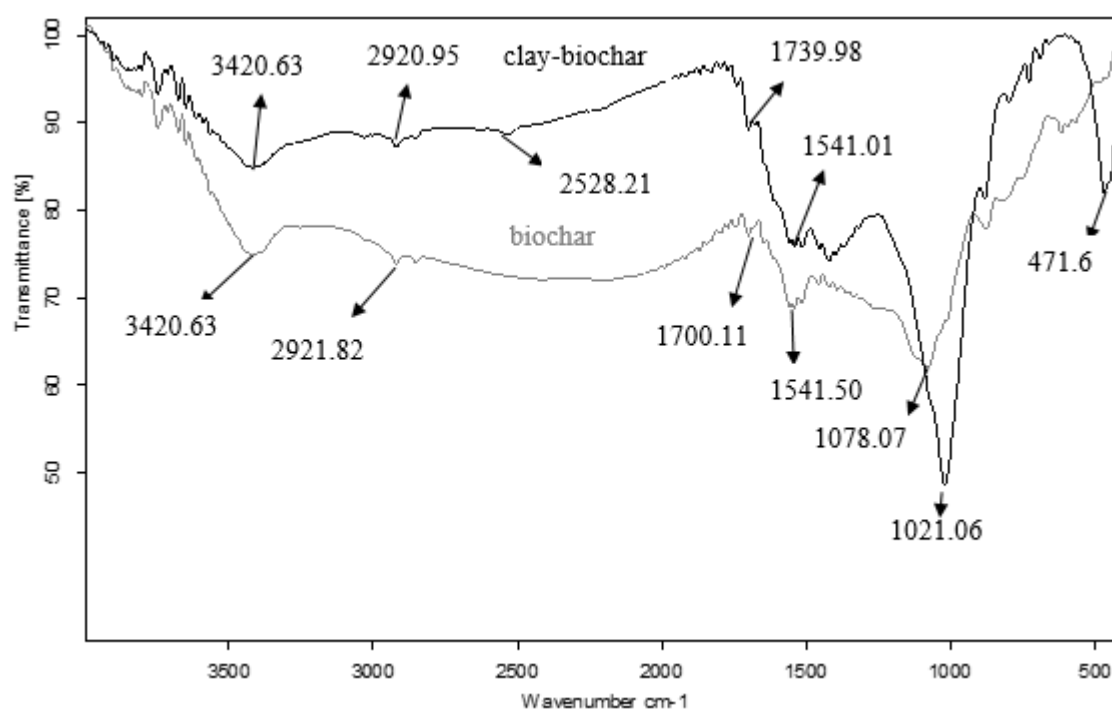
نتایج مربوط به طیف مادون قرمز جاذب‌های بیوچار ذرت و کمپلکس رس و بیوچار در شکل ۴-۲ ارائه شده است. طول موج‌های $3420/63\text{ cm}^{-1}$ در بیوچار ذرت و $3420/63\text{ cm}^{-1}$ در کمپلکس رس و بیوچار مربوط به گروه الکل‌ها با پیوند هیدروژنی یا فنول‌ها (O - H) می‌باشد [۷۹ و ۱۱۵] که در کمپلکس رس و بیوچار شدت این پیک کمتر است. باند $2921/82\text{ cm}^{-1}$ در بیوچار ذرت و $2920/95\text{ cm}^{-1}$ در کمپلکس نشان دهنده‌ی گروه متیل و متیلن (C - H) می‌باشد [۴۷]. پیک $2528/21\text{ cm}^{-1}$ در کمپلکس رس بیوچار که نمایانگر وجود گروه کربوکسیلیک اسیدها با پیوند هیدروژنی (O - H) می‌باشد [۴۷] در جاذب بیوچار وجود ندارد. پیک‌های $1700/11\text{ cm}^{-1}$ در بیوچار ذرت و $1739/98\text{ cm}^{-1}$ در کمپلکس رس و بیوچار

نمایانگر وجود گروه آلدهید ($C=O$) می‌باشد [۴۷] که برای هر دو جاذب شدت یکسانی دارد. باندهای cm^{-1} ۱۵۴۱/۵۰ در بیوچار و cm^{-1} ۱۵۴۱/۰۱ در کمپلکس رس و بیوچار نیز که مربوط به ترکیبات نیترو (NO_2) می‌باشد [۴۷] برای هر دو جاذب شدت یکسانی دارد. باند cm^{-1} ۱۰۷۸/۰۷ در بیوچار و cm^{-1} ۱۰۲۱/۰۶ در کمپلکس رس و بیوچار مربوط به ارتعاشات حلقه سیکلوهگزان (CH_2) می‌باشد که با ترکیب بیوچار و رس شدت این پیک نسبت به بیوچار افزایش یافته است. در کمپلکس رس و بیوچار طول موج cm^{-1} ۴۷۱/۶ مربوط به گروه تیول‌ها ($S-S$) وجود دارد [۴۷] که این پیک در بیوچار دیده نمی‌شود.

با بررسی گروه‌های عاملی موجود در جاذب کمپلکس رس و بیوچار و مقایسه با گروه‌های عاملی موجود در جاذب بیوچار و جاذب رس مشخص شد که ترکیب کمپلکس رس و بیوچار به خوبی رخ داده است و گروه‌های عاملی موجود در کمپلکس رس و بیوچار از ترکیب گروه‌های عاملی موجود در بیوچار و رس می‌باشد.



شکل ۴-۱ طیف مادون قرمز رس سپیولیت (clay) و کمپلکس رس و بیوچار ذرت (clay-biochar)



شکل ۴-۲ طیف مادون قرمز بیوچار ذرت (biochar) و کمپلکس رس و بیوچار ذرت (clay-biochar)

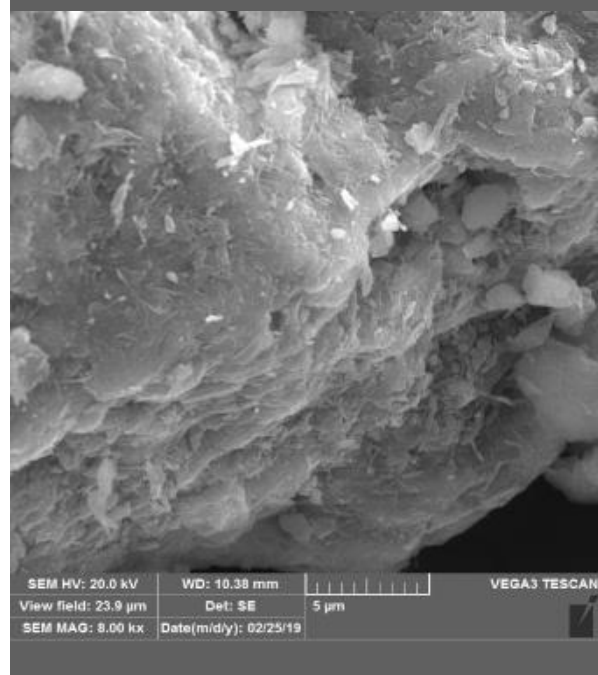
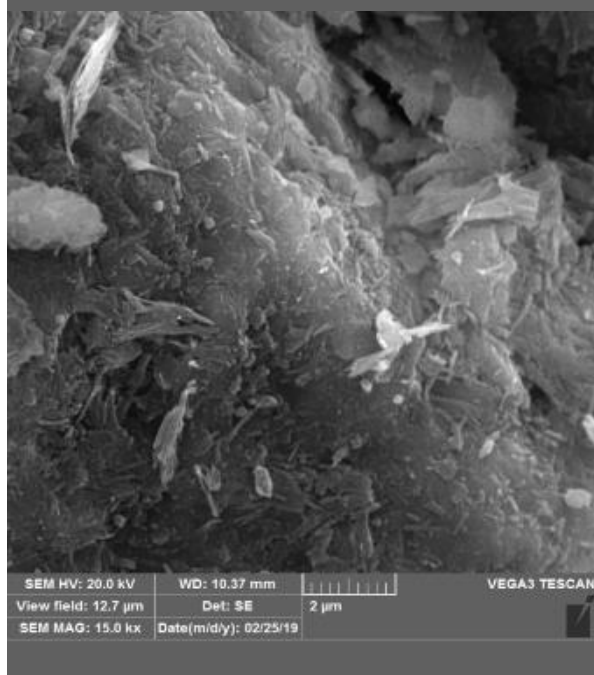
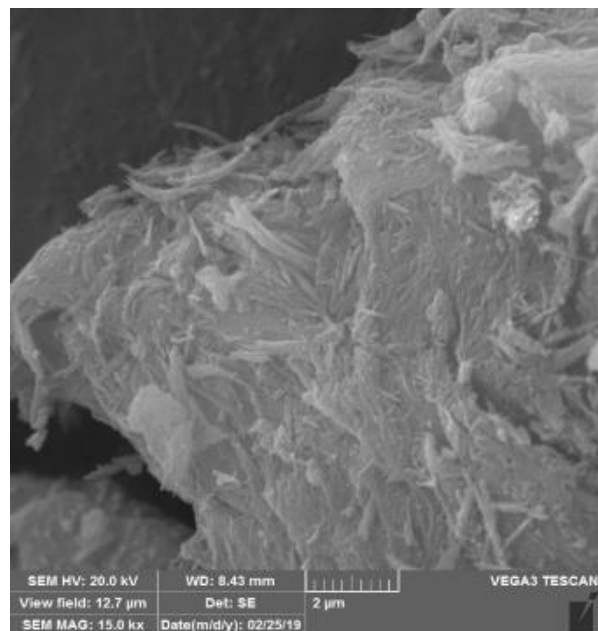
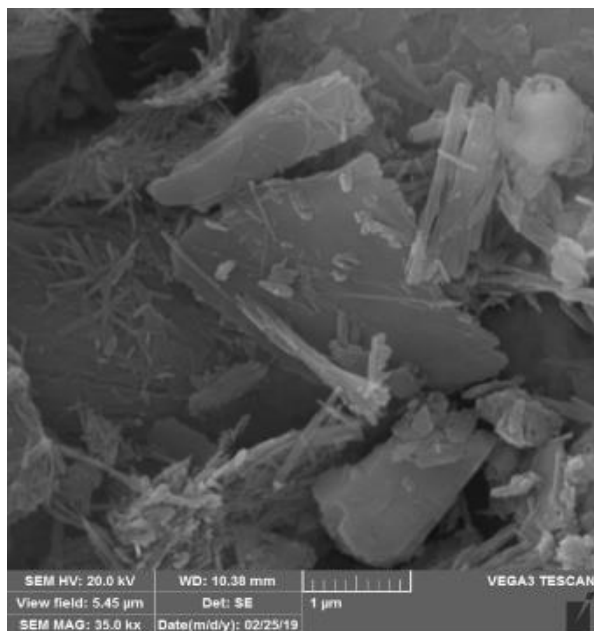
مهمترین گروه‌های عاملی موجود در جاذب‌ها در جدول ۴-۱ ارائه گردیده است [۴۷].

جدول ۴-۱ مهمترین گروه‌های عاملی موجود در جاذب‌ها

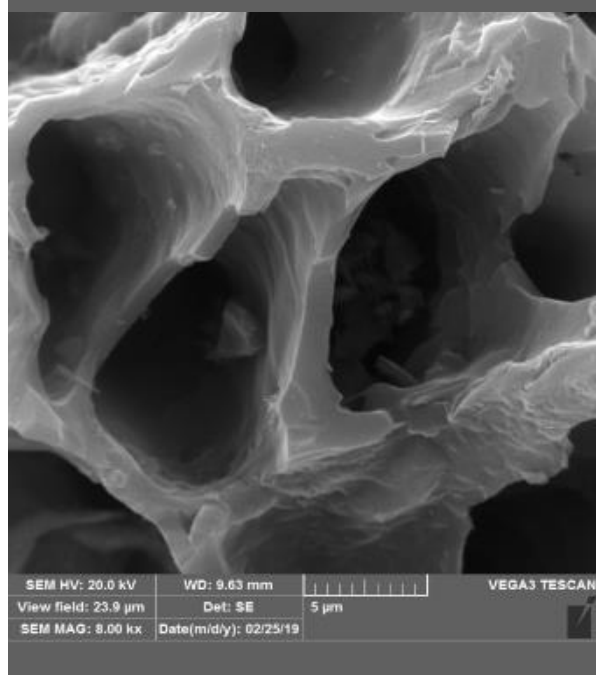
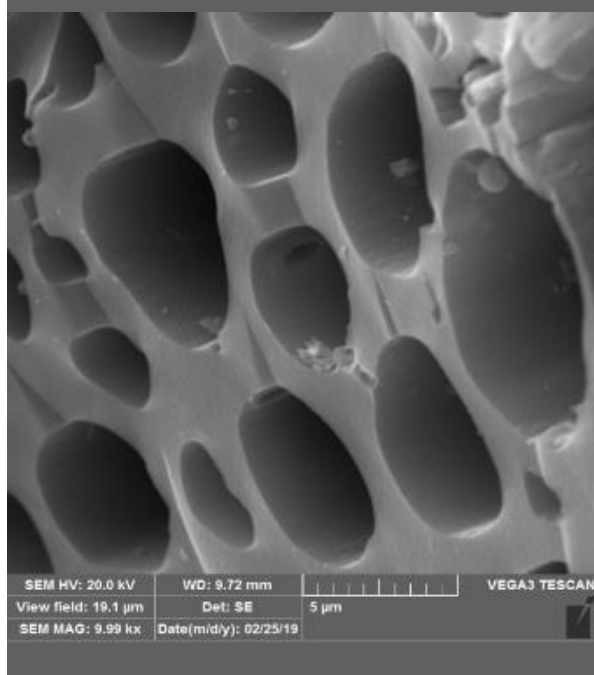
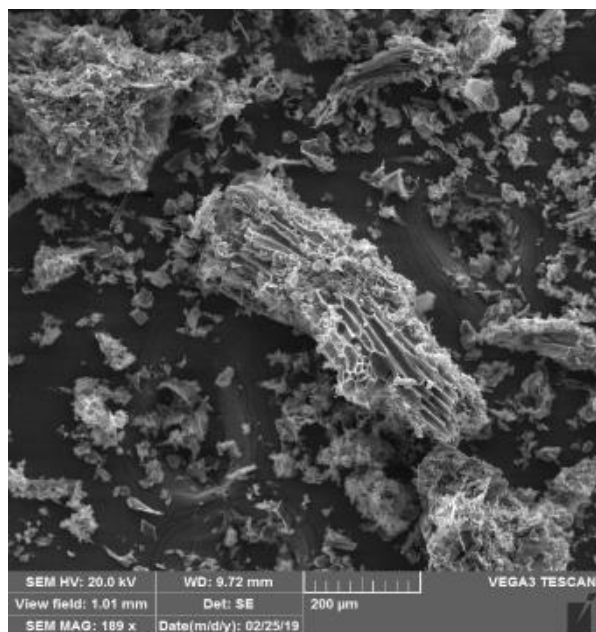
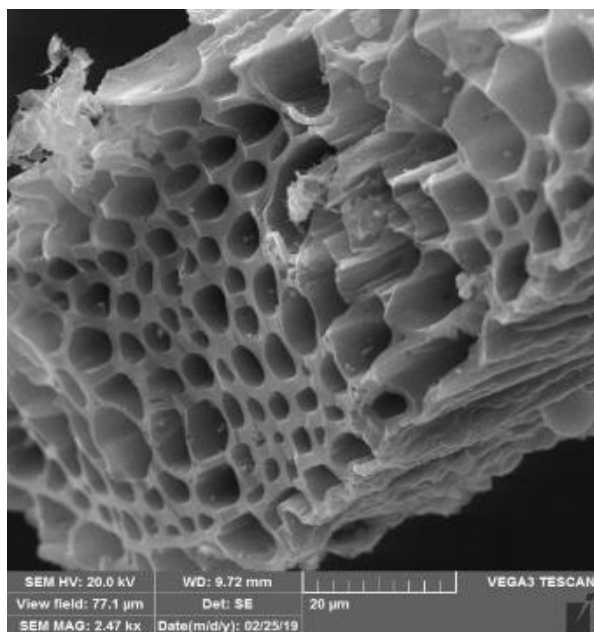
شماره باند cm^{-1}	شکل شیمیایی	منشأ
۳۶۰۰ – ۳۲۰۰	O – H	گروه‌های کربوکسیل، الکل‌ها و فنول‌ها
۲۹۷۰ – ۲۸۵۰	C – H	گروه آلدهید، متیل و متیلن
۲۷۰۰ – ۲۵۰۰	O – H	کربوکسیلیک اسیدهای با پیوند هیدروژنی
۱۶۸۰ – ۱۶۱۰	C = C	آلکن‌ها
۱۴۷۰ – ۱۳۴۰	C – H	آلکان‌ها
۱۰۵۵ – ۱۰۰۰	CH ₂	ارتعاشات حلقه سیکلوهگزان
۵۰۰ – ۴۷۰	S – S	تیول‌ها
۱۵۷۰ – ۱۵۰۰	NO ₂	ترکیبات نیترو

۴-۱-۲ نتایج آزمون SEM

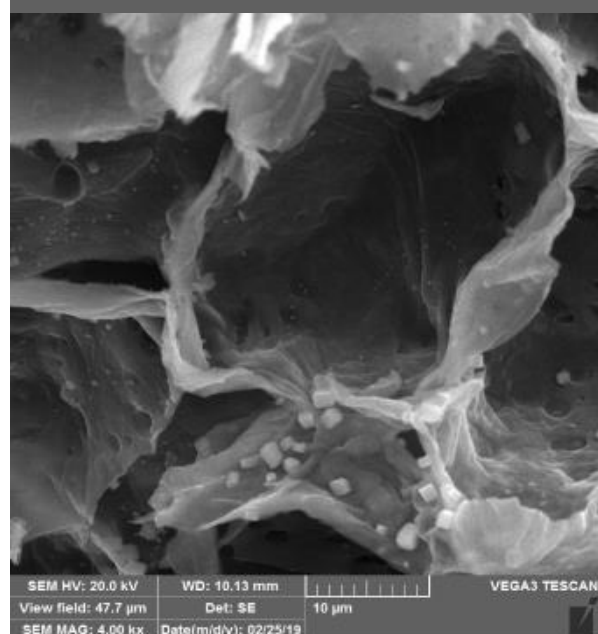
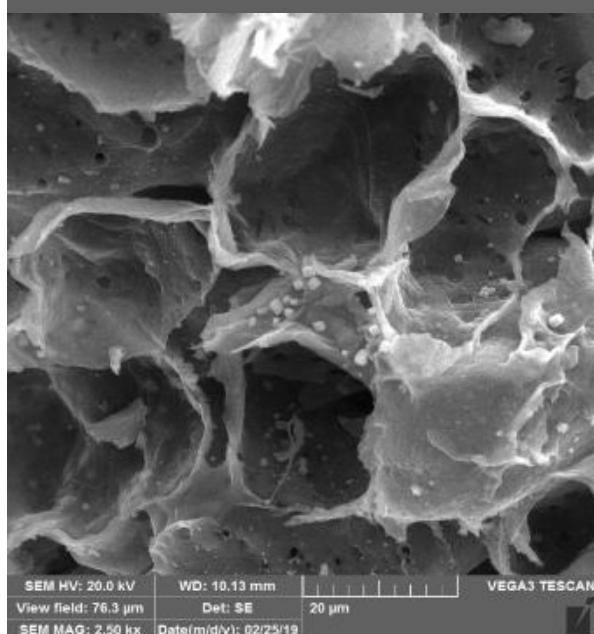
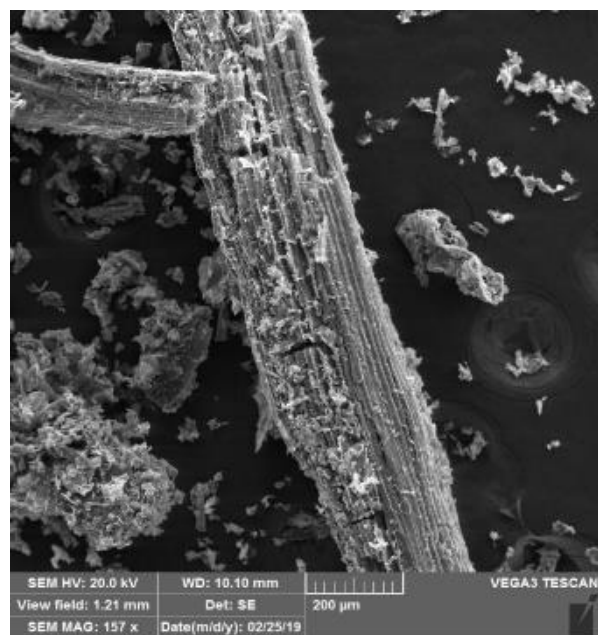
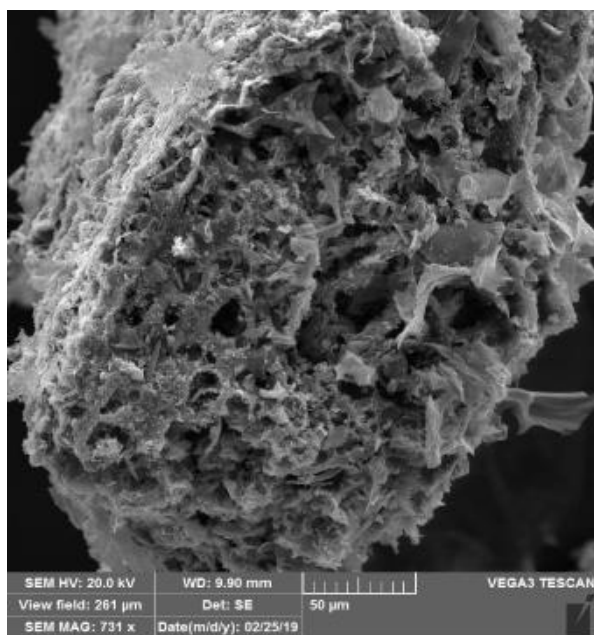
در این پژوهش برای بررسی مورفولوژی سطح جاذب‌ها و تعیین اندازه ذرات جاذب‌های سپیولیت، بیوچار ذرت و کمپلکس رس و بیوچار از دستگاه SEM استفاده شد. شکل ۴-۳ مربوط به رس سپیولیت، شکل ۴-۴ مربوط به بیوچار ذرت و شکل ۴-۵ مربوط به کمپلکس رس و بیوچار می‌باشد. در تصاویر مربوط به جاذب رس سپیولیت (شکل ۴-۳) مورفولوژی سوزنی شکل همراه با خلل و فرج مشاهده می‌شود و تصاویر جاذب بیوچار ذرت (شکل ۴-۴) نمایانگر سطوح نامنظم زغال‌های زیستی، همراه روزنه‌های سطحی و حفرات داخلی بسیار زیادی است که نشانگر امکان ورود یون‌ها به داخل آنها می‌باشند. با افزایش دمای پیرولیز، به دلیل فرار بودن موادی مانند سلولز و همی سلولز و ایجاد کانال در حین پیرولیز میزان روزنه‌ها و حفرات داخلی زغال زیستی افزایش می‌یابد [۴۵ و ۳۵]. سلولز و همی سلولز در ۵۰۰ درجه سلسیوس تجزیه می‌شوند و زغال زیستی با ساختار لانه‌ی زنبور ایجاد می‌کنند که قطر منافذ آن در حدود ۴۰-۵ میکرومتر است [۷۲]. شکل ۴-۵ که مربوط به کمپلکس رس و بیوچار می‌باشد. حضور ذرات رس بر دیواره‌ی حفرات بیوچار مشهود است که این امر باعث بوجود آمدن سطحی زبر در جاذب شده که می‌تواند با توجه به اشغال قسمتی از حفرات بیوچار برای فرآیند جذب بهتر از بیوچار عمل کند [۹۲]. البته پوشش بیش از حد بیوچار با ذرات رس باعث انسداد منافذ شده و می‌تواند منجر به کاهش ظرفیت جذب کمپلکس رس و بیوچار شود [۵۴ و ۱۱۶].



شکل ۳-۴ تصاویر SEM مربوط به رس سپیولیت



شکل ۴-۴ تصاویر SEM مربوط به بیوچار ذرت



شکل ۴-۵ تصاویر SEM مربوط به کمپلکس رس و بیوچار

۴-۲ اثر غلظت اولیه بر ظرفیت و درصد جذب

۴-۲-۱ نتایج طرح آماری

تجزیه واریانس با آزمون فاکتوریل برای سه فاکتور غلظت تعادلی (Ce)، ظرفیت جذب (qe) و درصد جذب برای هر دو محلول سرب (جدول ۴-۲) و کادمیوم (جدول ۴-۳) انجام گرفت. نتایج نشان داد اثر متقابل و اثرات اصلی برای تمام پارامترها در سطح ۹۹ درصد معنی دار شد. با توجه به اینکه اثر متقابل جاذب در غلظت معنادار شده است، اثرات اصلی اعتبار مناسبی برای مقایسه میانگین ندارند. براساس نتایج جدول تجزیه واریانس و معنادار بودن اثر متقابل، مقایسه میانگین با روش دانکن (بر اساس اثر متقابل) انجام گرفت و حروف مقایسه میانگین روی نمودارهای ظرفیت جذب (شکل ۴-۶) و درصد جذب (شکل ۴-۷) نشان داده شده است.

جدول ۴-۲ تجزیه واریانس اثر نوع جاذب و غلظت سرب بر غلظت تعادلی، درصد جذب و ظرفیت جذب در آزمایش جذب

میانگین مجموع مربعات (MS)				
تیمارها	درجه آزادی	غلظت تعادلی Ce	درصد جذب	ظرفیت جذب qe
نوع جاذب	۲	۳۳۹۲۹/۴۲۸**	۱۳۳/۶۰۸**	۶۰۳/۱۹۰**
غلظت	۴	۲۵۲۹۸۵/۶۵۷**	۷۰۶/۷۸۶**	۳۱۹۵۲/۱۸۴**
اثر متقابل (جاذب × غلظت)	۸	۲۳۴۳۷/۶۳۸**	۵۲۸/۶۰۱**	۴۱۶/۶۶۹**
خطا	۳۰	۰/۶۶۱	۰/۰۰۸	۰/۰۱۲
ضریب تغییرات CV	-	۰/۰۰۷	۰/۰۰۱	۰/۰۰۱

**در سطح ۹۹٪ معنادار است *در سطح ۹۵٪ معنادار است

NS عدم وجود تفاوت معنادار

جدول ۳-۴ تجزیه واریانس اثر نوع جاذب و غلظت کادمیوم بر غلظت تعادلی، درصد جذب و ظرفیت جذب در آزمایش جذب

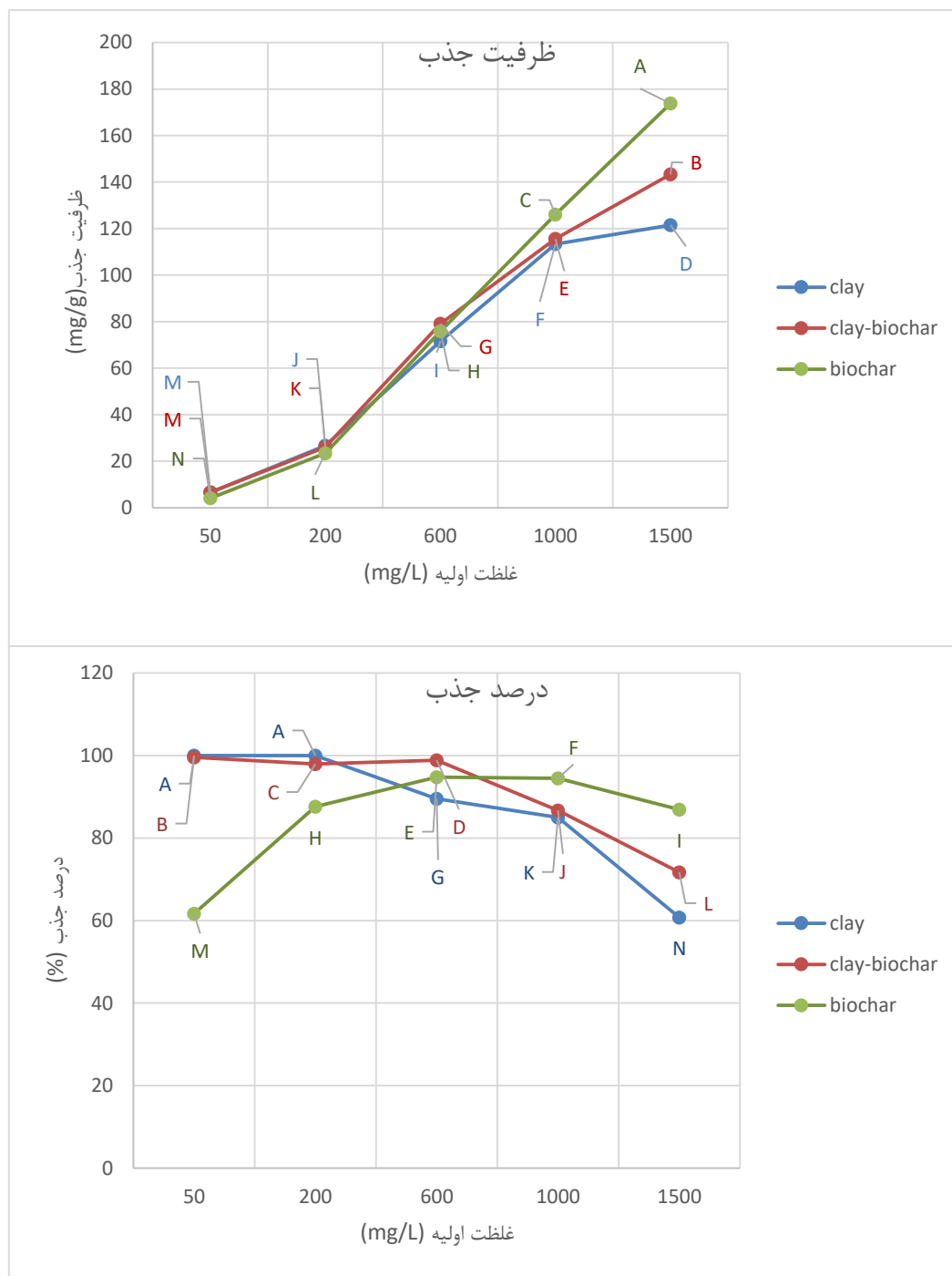
میانگین مجموع مربعات (MS)				
تیماها	درجه آزادی	غلظت تعادلی Ce	درصد جذب	ظرفیت جذب qe
نوع جاذب	۲	۸۴۳۴۰٫۸۷۵**	۶۳۸۱٫۵۸۲**	۱۴۹۹٫۳۹۳**
غلظت	۴	۳۰۳۹۱۲٫۹۴۹**	۲۵۸۷٫۶۷۶**	۱۳۲۸٫۶۶۶**
اثر متقابل (جاذب×غلظت)	۸	۳۱۷۸٫۱۸۵**	۲۵۹٫۹۹۹**	۵۶٫۵۰۱**
خطا	۳۰	۰٫۳۰۹	۰٫۰۱۱	۰٫۰۰۵
ضریب تغییرات CV	–	۰٫۰۰۲	۰٫۰۰۱	۰٫۰۰۲
**در سطح ۹۹٪ معنادار است *در سطح ۹۵٪ معنادار است NSعدم وجود تفاوت معنادار				

۲-۲-۴ اثر غلظت اولیه فلز سرب بر ظرفیت و درصد جذب توسط جاذبها

اثر غلظت اولیه سرب بر ظرفیت و درصد جذب توسط جاذبهای مورد مطالعه در شکل ۴-۶ نشان داده شده است. بر اساس نتایج مقایسه میانگین دانکن حروف مربوطه روی داده‌ها قرار دارد.

با افزایش غلظت اولیه سرب از ۵۰ تا ۱۵۰۰ میلی گرم بر لیتر، درصد جذب به دلیل کمبود سطح کافی برای جذب یون‌های فلزی با غلظت بالاتر، برای جاذب رس از ۱۰۰ به ۶۰٫۷۳ درصد و برای جاذب کمپلکس رس و بیوچار ذرت از ۹۹٫۶ به ۷۱٫۶۷ درصد کاهش یافته است. در حالی که ظرفیت جذب برای جاذب رس از ۶٫۶۶ به ۱۲۱٫۴۶ میلی گرم بر گرم و برای جاذب کمپلکس رس و بیوچار ذرت از ۶٫۶۴ به ۱۴۳٫۳۴ میلی گرم بر گرم افزایش یافته است. در مورد جاذب بیوچار ذرت با افزایش غلظت از ۵۰ تا ۱۵۰۰ میلی گرم بر لیتر ظرفیت جذب از ۴٫۱۱ به ۱۷۳٫۸۴ افزایش یافت، اما با افزایش غلظت از ۵۰ تا ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر، درصد جذب از ۶۱٫۶۶ به ۹۴٫۷ افزایش یافته و برای غلظت از ۶۰۰ تا ۱۵۰۰ میلی گرم بر لیتر، درصد جذب از ۹۴٫۷ به ۸۶٫۹۲ کاهش یافته است. با افزایش غلظت ماده، جذب سطحی در ابتدا افزایش می‌یابد، اما نهایتاً با پرشدن مکان‌های جذب، مقدار جذب کاهش یافته و به صفر می‌رسد [۵۶]. در غلظت‌های اولیه کم، مکان‌های جذب قابل دسترس نسبتاً بالاست و سرب به راحتی جذب می‌شود. اما در غلظت‌های اولیه

زیاد، کل مکان‌های جذب در دسترس محدود است و منجر به کاهش درصد جذب سرب می‌شود [۱۱۲]. بر اساس نتایج بدست آمده ظرفیت جذب کمپلکس رس و بیوچار نسبت به رس بیشتر بوده در صورتی که کمپلکس رس و بیوچار نسبت به بیوچار ظرفیت کمتری دارد [۱۱۶]. در غلظت‌های کم به دلیل زیاد بودن سایت‌های جذب، تفاوتی در ظرفیت جذب بین جاذب‌ها وجود نداشته و با افزایش غلظت و محدودیت سایتهای جذبی حداکثر ظرفیت جذب در کمپلکس رس و بیوچار نسبت به رس بیشتر بوده و در بیوچار حداکثر ظرفیت جذب از کمپلکس رس و بیوچار بیشتر می‌باشد، وجود حفرات بیشتر در کمپلکس رس و بیوچار و پراکنش بهتر رس در محلول در اثر قرار گرفتن بر بستر بیوچار سبب افزایش ظرفیت این جاذب نسب به رس شده است، این در حالی است که پوشش بیوچار توسط رس باعث انسداد منافذ و در نتیجه کاهش ظرفیت جذب شود [۵۴ و ۱۱۶].



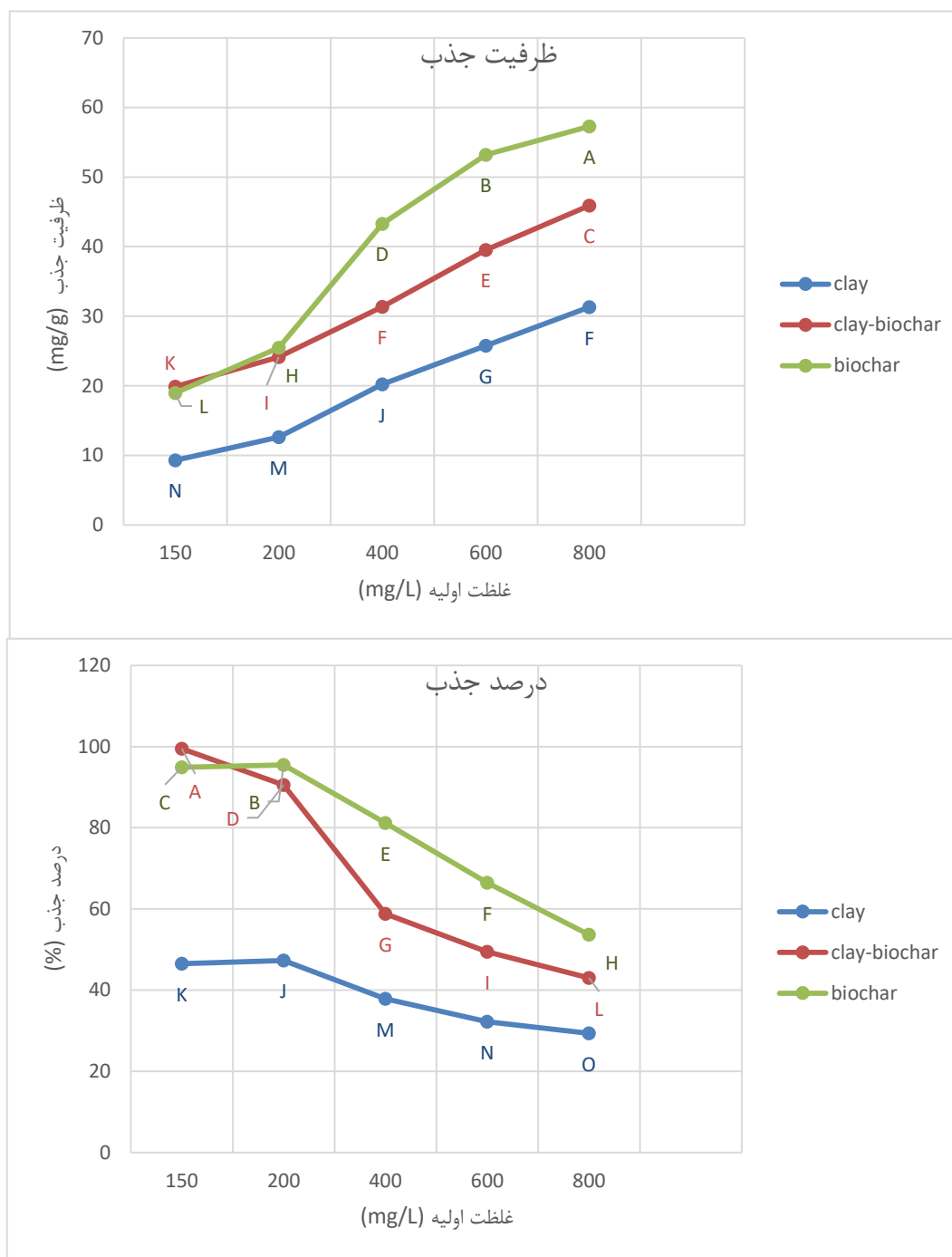
شکل ۴-۶ تأثیر غلظت اولیه سرب بر ظرفیت جذب و درصد جذب بوسیله جاذب‌ها
(رس (clay)، کمپلکس رس و بیوچار (clay-biochar) و بیوچار (biochar))

۴-۲-۳ اثر غلظت اولیه فلز کادمیوم بر ظرفیت و درصد جذب توسط

جاذب‌ها

اثر غلظت اولیه کادمیوم بر ظرفیت و درصد جذب توسط جاذب‌های مورد مطالعه در شکل ۴-۷ نشان داده شده است.

مقدار کادمیوم جذب شده با افزایش غلظت اولیه کادمیوم افزایش می‌یابد. ظرفیت جذب کادمیوم با افزایش غلظت اولیه از ۱۵۰ تا ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر، برای جاذب رس از ۹/۳۰ به ۴۴/۳۶، برای جاذب کمپلکس رس و بیوچار ذرت از ۱۹/۸۹ به ۵۰/۱۱ و برای جاذب بیوچار ذرت از ۱۸/۹۷ به ۷۰/۵۰ افزایش یافته است، که بیشترین ظرفیت جذب مربوط به جاذب بیوچار می‌باشد. درصد جذب نیز با افزایش غلظت برای جاذب رس از ۴۶/۵۳ به ۳۶/۲۷، برای جاذب کمپلکس رس و بیوچار ذرت از ۹۹/۴۶ به ۳۷/۵۸ و برای جاذب بیوچار از ۹۴/۸۷ به ۵۲/۸۷ کاهش یافت. با افزایش غلظت اولیه یون‌های فلزی، نیروی محرکه یون‌های فلزی به سمت مکان‌های جذب فعال بیشتر شده و بنابراین مقدار یون‌های فلزی جذب شده در واحد جرم جاذب افزایش می‌یابد. از سوی دیگر در غلظت‌های زیاد یون‌های فلزی، اشباع مکان‌های فعال جذب موجود روی سطح جاذب مانع از اتصال بیشتر یون‌های فلزی می‌شود و درصد جذب کاهش می‌یابد [۹۱]. ظرفیت جذب کمپلکس رس و بیوچار نسبت به رس بیشتر بوده در صورتی که کمپلکس رس و بیوچار نسبت به بیوچار ظرفیت کمتری دارد [۱۱۶]. در غلظت‌های کم به دلیل زیاد بودن سایت‌های جذب، تفاوتی در ظرفیت جذب بین جاذب‌ها وجود نداشته و با افزایش غلظت و محدودیت سایت‌های جذبی حداکثر ظرفیت جذب در کمپلکس رس و بیوچار نسب به رس بیشتر بوده و در بیوچار حداکثر ظرفیت جذب از کمپلکس رس و بیوچار بیشتر می‌باشد، وجود حفرات بیشتر در کمپلکس رس و بیوچار سبب افزایش ظرفیت این جاذب نسب به رس شده است، این در حالی است که پوشش بیوچار توسط رس باعث انسداد منافذ و در نتیجه کاهش ظرفیت جذب شود [۵۴ و ۱۱۶].



شکل ۴-۷ تأثیر غلظت اولیه کادمیوم بر ظرفیت جذب و درصد جذب بوسیله جاذب‌ها
(رس (clay)، کمپلکس رس و بیوچار (clay-biochar) و بیوچار (biochar))

۴-۳ مطالعات همدمای جذب

۴-۳-۱ مدل‌های همدمای جذب سرب توسط جاذب‌ها

شکل‌های ۴-۸ تا ۴-۱۰ همدمای جذب سرب بوسیله جاذب‌ها را نشان می‌دهد. پارامترهای بدست آمده از شکل غیر خطی مدل‌های همدمای لانگمویر و فروندلیچ برای جذب سرب به ترتیب در جدول ۴-۴ و جدول ۴-۵ خلاصه گردیده است.

بر اساس جداول ۴-۴ و ۴-۵ برای تمام جاذب‌ها مدل لانگمویر با بالاترین ضریب تبیین (R^2) ۰/۹۱۲۳، ۰/۹۳۱۹ و ۰/۸۲۵۰ و کمترین مجموع مربعات خطای معیار (SSE) ۹۱۱/۱۴۶، ۹۱۱/۱۸۵ و ۳۴۶۷/۵۹ به ترتیب برای رس سپیولیت، کمپلکس رس و بیوچار و بیوچار ذرت، بهترین برازش را با داده‌های آزمایشگاهی جذب سرب نشان داد. حداکثر سرب جذب شده توسط مدل لانگمویر برای جاذب‌های رس، کمپلکس رس بیوچار و بیوچار به ترتیب ۱۳۵/۸۸، ۱۳۶/۳۹ و ۲۸۷/۸۲۴ میلی گرم بر گرم می‌باشد، بر این اساس بیشترین مقدار جذب برای جاذب بیوچار است که با داده‌های آزمایشگاهی هم‌خوانی دارد. از طرفی مقادیر پارامتر N مدل فروندلیچ برای تمام جاذب‌ها کمتر از واحد است که نشان دهنده افزایش انرژی پیوند با تراکم سطح است و شرایط جذب مطلوب سرب را نشان می‌دهد [۵۰ و ۶۱].

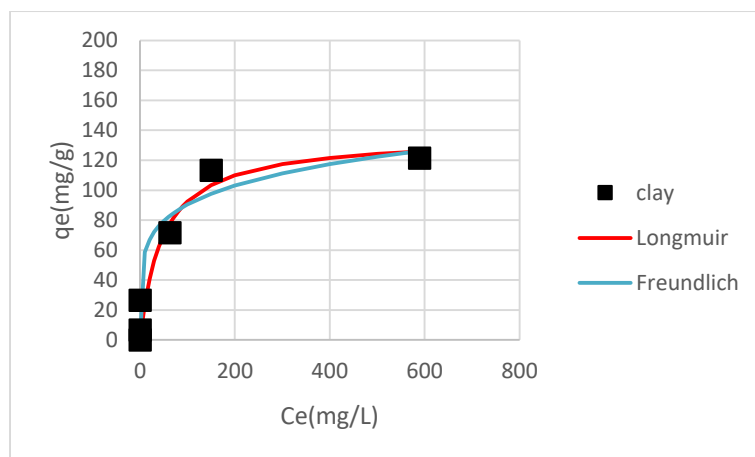
مقدار RL بدست آمده از جدول ۴-۴ برای تمام جاذب‌ها کمتر از واحد می‌باشد که نشان دهنده جذب مطلوب سرب بوسیله این جاذب‌ها می‌باشد [۹۰].

جدول ۴-۴ جدول پارامترهای مدل لانگمویر حاصل از برازش بر داده‌های آزمایشگاهی سرب

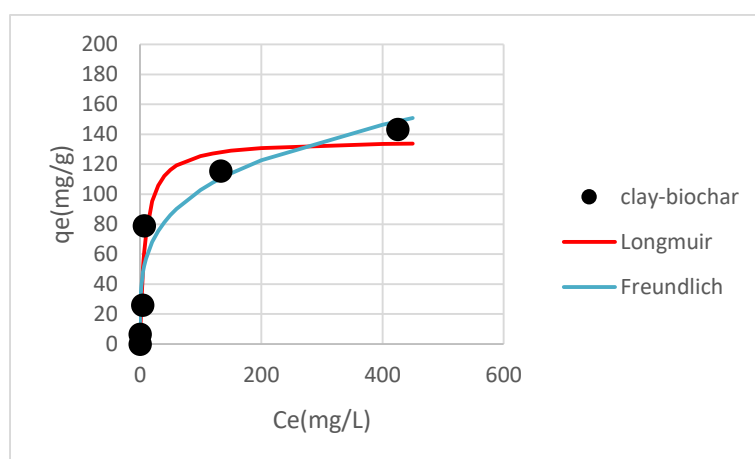
مدل	جاذب	$q_{\max} (mg.g^{-1})$	$k_l (L.mg^{-1})$	RL	R^2	SSE
لانگمویر	c	۱۳۵/۸۸۹	۰/۰۲۱	۰/۰۳-۰/۴۸	۰/۹۱۲۳	۹۱۱/۱۴۶۷
	c-b	۱۳۶/۳۹	۰/۱۱۵	۰/۰۰۵-۰/۱۴	۰/۹۳۱۹	۹۱۱/۱۸۵
	b	۲۸۷/۸۲۴	۰/۰۰۸	۰/۰۷-۰/۷	۰/۸۲۵	۳۴۶۷/۵۹

جدول ۴-۵ جدول پارامترهای مدل فروندلیچ حاصل از برازش بر داده‌های آزمایشگاهی سرب

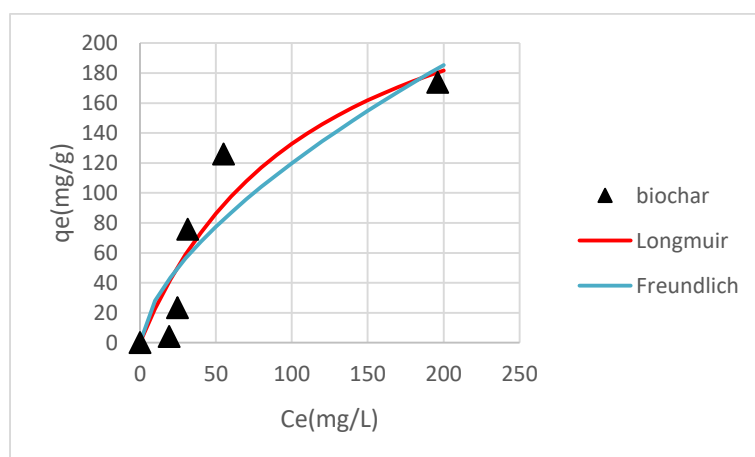
مدل	جاذب	$K_f (mg.g^{-1})$	N	R^2	SSE
فروندلیچ	c	۳۸/۰۷۷	۰/۱۸۷۸	۰/۸۸۹	۱۱۵۴/۰۰۲
	c-b	۳۱/۶۷۱۳	۰/۲۵۵	۰/۸۹۸۱	۱۳۶۴/۱۵۹
	b	۶/۶۰۰۵	۰/۶۲۹۵	۰/۷۷۴۶	۴۴۸۶/۲۷۶



شکل ۴-۸ برازش مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ بر داده‌های آزمایشگاهی حاصل از جذب سرب توسط رس (clay)



شکل ۴-۹ برازش مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ بر داده‌های آزمایشگاهی حاصل از جذب سرب توسط کمپلکس رس و بیوچار (clay-biochar)



شکل ۴-۱۰ برازش مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ بر داده‌های آزمایشگاهی حاصل از جذب سرب توسط بیوچار (biochar)

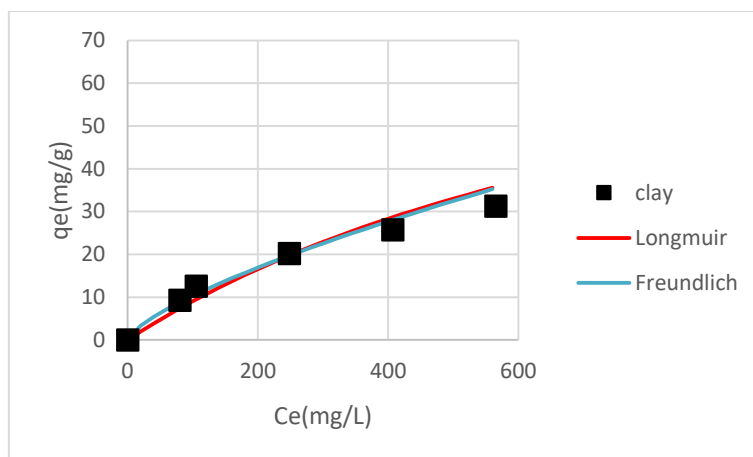
۴-۳-۲ مدل‌های همدمای جذب کادمیوم توسط جاذب‌ها

شکل‌های ۴-۱۱ تا ۴-۱۳ همدماهای جذب کادمیوم بوسیله جاذب‌ها را نشان می‌دهد. پارامترهای بدست آمده از شکل غیر خطی مدل‌های همدمای لانگمویر و فروندلیچ برای جذب سرب در جدول ۴-۶ و ۴-۷ خلاصه گردیده است.

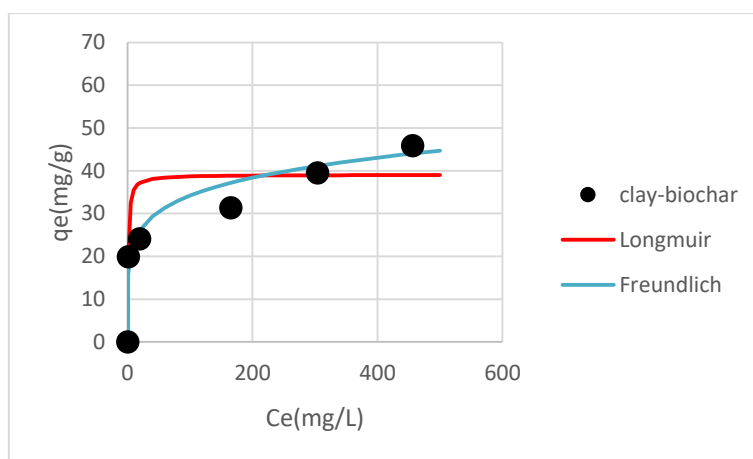
بر اساس جداول ۴-۸ و ۴-۹ برای تمام جاذب‌ها مدل فروندلیچ با بالاترین ضریب تبیین (R^2) ۰/۹۹۴، ۰/۸۸۲ و ۰/۹۶۷ و کمترین مجموع مربعات خطای معیار (SSE) ۱/۷۳۳، ۵۳/۹۰۳ و ۳۶/۴۹۶ به ترتیب برای رس سپیولیت، کمپلکس رس و بیوچار و بیوچار ذرت، بهترین برازش را با داده‌های آزمایشگاهی جذب کادمیوم نشان داد. حداکثر سرب جذب شده توسط مدل لانگمویر برای جاذب‌های رس، کمپلکس رس و بیوچار و بیوچار به ترتیب ۴۸/۴۷، ۳۵/۹۶ و ۵۶/۵۰۲ میلی گرم بر گرم می‌باشد، بر این اساس بیشترین مقدار جذب برای جاذب بیوچار است که با داده‌های آزمایشگاهی هم‌خوانی دارد. لازم به توضیح است که در مدل لانگمویر به دلیل اینکه ضریب همبستگی (R^2) برای جاذب کمپلکس رس و بیوچار ۰/۴۶۹ شده و همانطور که در شکل ۴-۱۲ مشخص می‌باشد مدل لانگمویر بر داده‌های آزمایشگاهی مربوط به کمپلکس رس و بیوچار انطباق خوبی ندارد، لذا در توصیف پارامترها نمی‌توان به این داده‌ها استناد کرد.

مقادیر پارامتر N در مدل فروندلیچ برای جاذب رس ۰/۵۷۱، برای جاذب کمپلکس رس و بیوچار ۰/۱۴۶ و برای جاذب بیوچار ۰/۲۴۵ می‌باشد. از آنجا که پارامتر N مدل فروندلیچ با قدرت جذب ارتباط معکوس دارد [۴۵] و فاکتور K_f مدل فروندلیچ که پارامتری از قدرت جذب می‌باشد برای جاذب‌ها روند توجیه پذیر قدرت جذب را نمایش می‌دهد. اما با توجه به ضرایب K_f موجود در جدول ۴-۹ بیشترین مقدار مربوط به جاذب کمپلکس رس و بیوچار می‌باشد که می‌توان این موضوع را با توجه به اینکه در غلظت‌های پایین جاذب کمپلکس رس و بیوچار ظرفیت جذب بالاتری نسبت به جاذب بیوچار دارد، توجیه کرد.

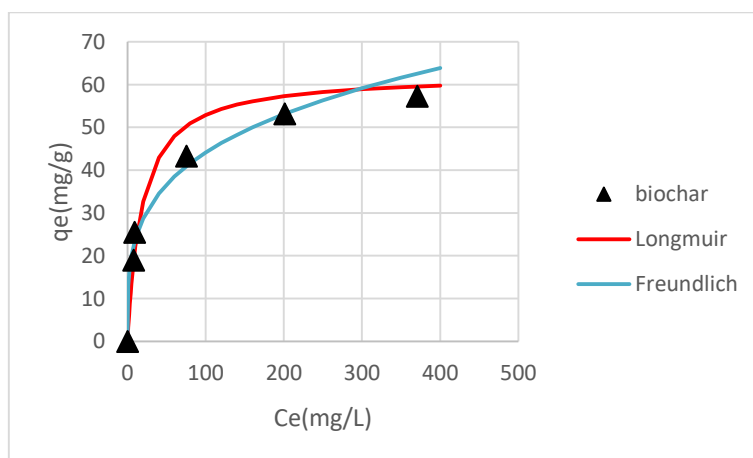
فاکتور تفکیک بدست آمده از مدل لانگمویر (RL) برای تمام جاذب‌ها بین صفر و یک می‌باشد که نشان دهنده‌ی مطلوب بودن فرآیند جذب است [۴۹].



شکل ۴-۱۱ برآزش مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ بر داده های آزمایشگاهی حاصل از جذب کادمیوم توسط رس (clay)



شکل ۴-۱۲ برآزش مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ بر داده های آزمایشگاهی حاصل از جذب کادمیوم توسط کمپلکس رس و بیوچار (clay-biochar)



شکل ۴-۱۳ برآزش مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ بر داده های آزمایشگاهی حاصل از جذب کادمیوم توسط بیوچار (biochar)

جدول ۴-۶ جدول پارامترهای مدل لانگمویر حاصل از برازش بر داده های آزمایشگاهی کادمیوم

مدل	جاذب	$Q_{max} (mg.g^{-1})$	$k_1 (L.mg^{-1})$	RL	R^2	SSE
لانگمویر	c	۴۸/۴۷۵۴	۰/۰۰۳	۰/۲-۰/۶	۰/۹۹۲	۲/۶
	c-b	۳۵/۹۶	۱/۲۸۷	۰/۰۰۰۹-۰/۰۰۵	۰/۴۶۹	۲۴۳/۰۴۷
	b	۵۶/۵۰۲	۰/۰۷۲	۰/۰۱-۰/۰۸	۰/۹۶۵۱	۳۹/۵۰۷

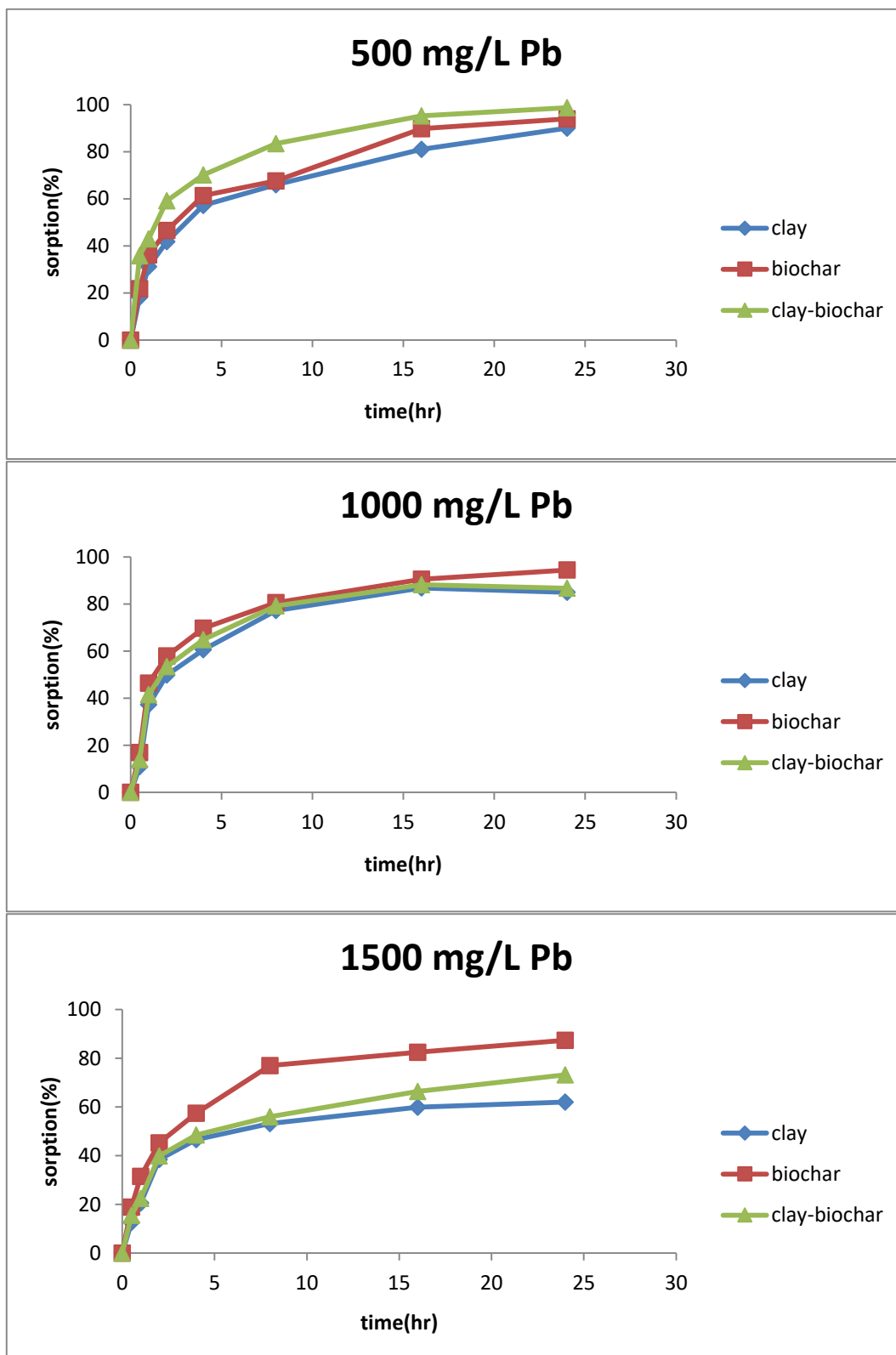
جدول ۴-۷ جدول پارامترهای مدل فروندلیچ حاصل از برازش بر داده های آزمایشگاهی کادمیوم

مدل	جاذب	$K_f (mg.g^{-1})$	N	R^2	SSE
فروندلیچ	c	۰/۸۴۰۹	۰/۵۷۱	۰/۹۹۴	۱/۷۳۳
	c-b	۱۷/۰۸۴۵	۰/۱۴۶	۰/۸۸۲۲	۵۳/۹۰۳
	b	۱۴/۰۱۴۳	۰/۲۴۵	۰/۹۶۷۸	۳۶/۴۹۶۳

۴-۴ مطالعات سینتیک جذب

۴-۴-۱ اثر زمان تماس بر جذب سرب بوسیله جاذبها

داده های سینتیک می توانند برای تعیین زمان مورد نیاز برای برقراری تعادل جذب مورد استفاده قرار گیرند و یکی از خصوصیات مهم برای تعیین کارایی فرآیند جذب می باشند. شکل ۴-۱۴ تأثیر زمان تماس را بر درصد جذب سرب بوسیله جاذبها نشان می دهد. مشاهده می شود سرعت جذب بوسیله جاذبها در شروع فرآیند جذب سریع می باشد، زیرا در ابتدا مکانهای جذب بیشتر در دسترس هستند و یونهای سرب به راحتی روی این مکانها جذب می شوند و پس از آن جذب سرب به تدریج کند می شود. با افزایش زمان تماس درصد جذب سرب بوسیله جاذبها افزایش یافت و پس از گذشت ۲۴ ساعت از شروع آزمایش در غلظت ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر کمپلکس رس و بیوچار، بیوچار و رس به ترتیب ۹۸/۷۴، ۹۳/۹۸ و ۹۰ درصد سرب را جذب، در غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر بیوچار، کمپلکس رس و بیوچار و رس به ترتیب ۹۴/۵، ۸۶/۷ و ۸۵ درصد سرب را جذب و در غلظت ۱۵۰۰ میلی گرم بر لیتر بیوچار، کمپلکس رس و بیوچار و رس به ترتیب ۸۷/۳۳، ۷۳/۲ و ۶۲ درصد سرب را جذب نموده اند.

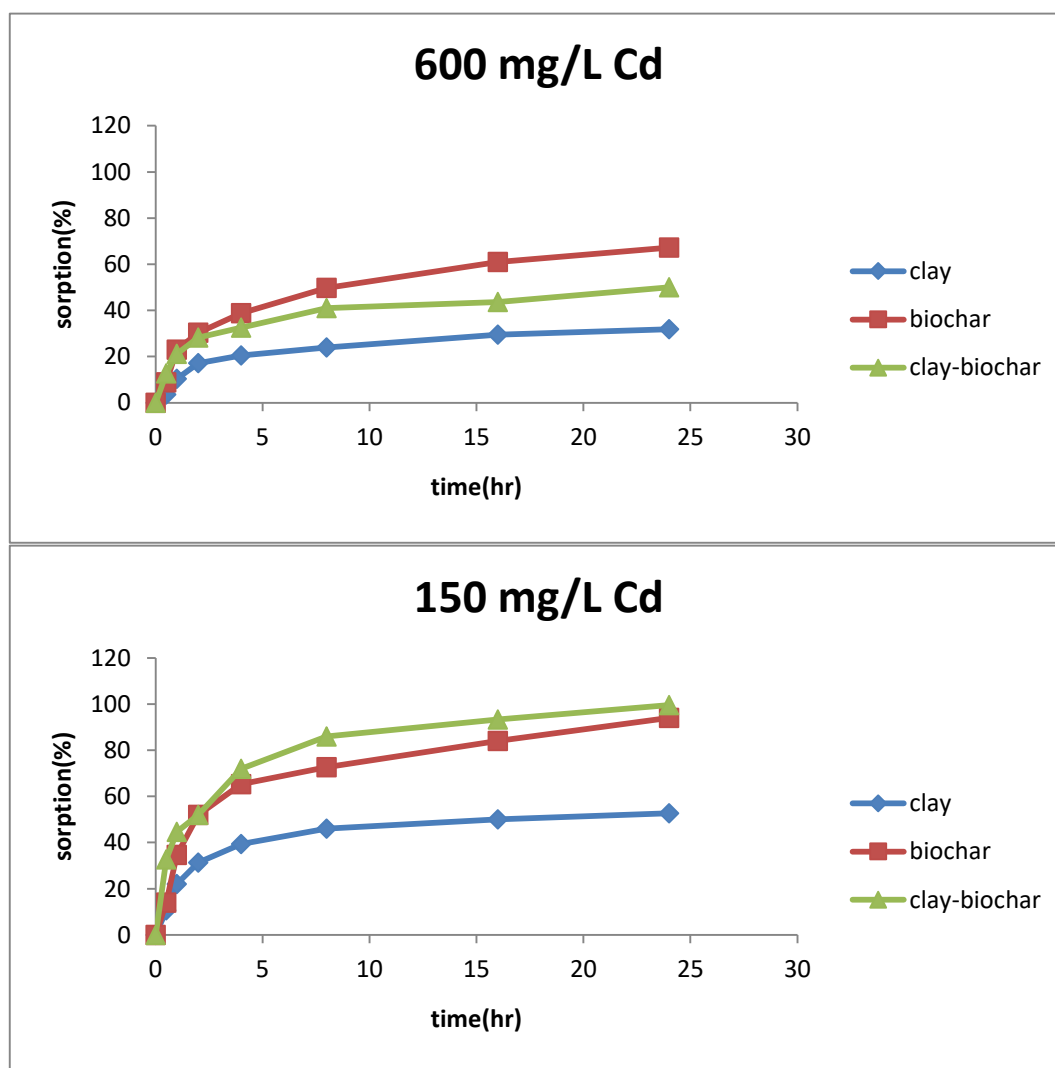


شکل ۴-۱۴ تأثیر زمان تماس بر جذب سرب بوسیله جاذب‌ها (غلظت اولیه ۵۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۵۰۰ میلی گرم بر لیتر)

(رس) (clay)، کمپلکس رس و بیوچار (clay-biochar) و بیوچار (biochar)

۴-۲ اثر زمان تماس بر جذب کادمیوم بوسیله جاذب‌ها

شکل ۴-۱۵ تأثیر زمان تماس را بر درصد جذب کادمیوم بوسیله جاذب‌ها نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود سرعت جذب بوسیله جاذب‌ها در شروع فرآیند جذب سریع می‌باشد، زیرا در ابتدا مکانهای جذب بیشتر در دسترس هستند و یونهای کادمیوم به راحتی روی این مکانها جذب می‌شوند و پس از آن جذب کادمیوم به تدریج کند می‌شود. با افزایش زمان تماس درصد جذب کادمیوم بوسیله جاذب‌ها افزایش یافت و پس از گذشت ۲۴ ساعت از شروع آزمایش در غلظت ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر کمپلکس رس و بیوچار، بیوچار و رس به ترتیب ۹۹/۵، ۹۴ و ۵۲/۶۶ درصد کادمیوم را جذب و در غلظت ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر بیوچار، کمپلکس رس و بیوچار و رس به ترتیب ۶۷/۱۶، ۵۰ و ۳۱/۸۳ درصد کادمیوم را جذب نموده‌اند.



شکل ۴-۱۵ تأثیر زمان تماس بر جذب کادمیوم بوسیله جاذب‌ها (غلظت اولیه ۱۵۰ و ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر)

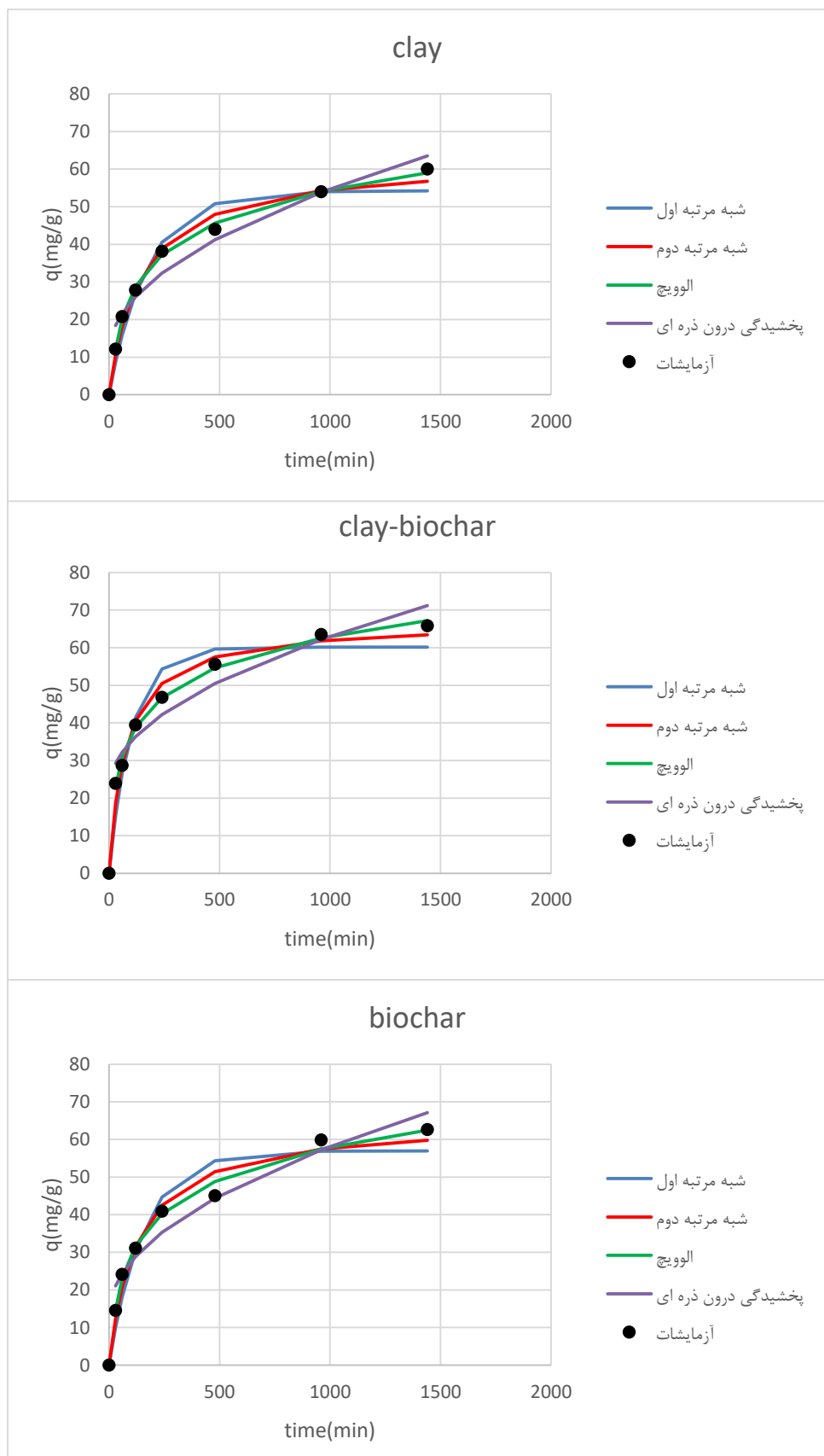
(رس (clay)، کمپلکس رس و بیوچار (clay-biochar) و بیوچار (biochar))

۳-۴-۴ مدل‌های سینتیک جذب سرب توسط جاذب‌ها

شکل ۴-۱۶ مدل‌های سینتیک برازش داده شده بر داده‌های جذب سرب بوسیله جاذب‌ها در غلظت ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر را نشان می‌دهد. پارامترهای سینتیک محاسبه شده مربوطه بوسیله برازش غیرخطی مدل‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، الوویچ و پخشیدگی درون ذره ای نیز در جدول ۴-۸ خلاصه گردیده است. برای تمام جاذب‌ها مدل الوویچ با داشتن مقادیر ضریب تبیین بالاتر نسبت به سایر مدل‌ها جذب سرب بوسیله جاذب‌ها را بهتر توصیف نمود.

جدول ۴-۸ جدول پارامترهای سینتیک جذب در غلظت ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر سرب

مدل	پارامتر	c	c-b	b
شبه مرتبه اول	q_e	۵۴/۲۳۷۷	۶۰/۱۸۰۰	۵۶/۹۷۷
	k_1	۰/۰۰۵۷	۰/۰۰۷۰	۰/۰۰۶۳
	R^2	۰/۹۵۸۹	۰/۹۴۳۱	۰/۹۳۹۸
	SSE	۱۲۳/۶۸۸۳	۱۹۸/۶۰۶۶	۱۹۸/۴۱۲۵
شبه مرتبه دوم	q_e	۶۲/۵۳۷۶	۶۶/۸۰۹۳	۶۵/۰۸۳۴
	k_2	۰/۰۰۰۱	۰/۰۰۰۲	۰/۰۰۰۱
	R^2	۰/۹۸۸۱	۰/۹۸۴۳	۰/۹۷۷۹
	SSE	۳۵/۵۹۹۴	۵۴/۷۸۷۵	۷۲/۶۴۳۲
الوویچ	β	۰/۰۸۲۱۶	۰/۰۸۷۴	۰/۰۸۰۷
	α	۱/۰۷۸۰	۲/۸۲۷۰	۱/۳۳۰۹
	R^2	۰/۹۹۶۹	۰/۹۹۳۹	۰/۹۸۸۴
	SSE	۵/۶۲۵۴	۹/۷۷۸۴	۲۲/۱۶۶۴
پخشیدگی درون ذره ای	k_t	۱/۳۹۰۸	۱/۲۹۰۹	۱/۴۱۹۵
	I	۱۰/۷۷۳۶	۲۲/۱۷۳۴	۱۳/۲۸۴۴
	R^2	۰/۹۴۶۹	۰/۹۲۰۴	۰/۹۴۴۰
	SSE	۹۷/۱۸۷۰	۱۲۹/۱۴۷۶	۱۰۷/۰۶۳۳



شکل ۴-۱۶ مدل‌های سینتیک برازش یافته بر داده‌های جذب سرب بوسیله جاذبها(غلظت

اولیه ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر)

(رس) (clay)، کمپلکس رس و بیوچار (clay-biochar) و بیوچار (biochar)

همانطور که در جدول ۴-۸ مشاهده می‌شود ضرایب k_1 و K_2 مدل‌های شبه مرتبه اول و دوم به ترتیب برای رس ۰/۰۰۵۷ و ۰/۰۰۰۱، برای کمپلکس رس و بیوچار ۰/۰۰۰۷ و ۰/۰۰۰۲ و برای بیوچار ۰/۰۰۰۶ و ۰/۰۰۰۱ می‌باشد که نماینگر سرعت بیشتر جذب سرب توسط جاذب کمپلکس رس و بیوچار در غلظت ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر می‌باشد و ظرفیت جذب به دست آمده از مدل‌های شبه مرتبه اول و دوم نیز به ترتیب برای جاذب رس ۵۴/۲۳ و ۶۲/۵۳، برای جاذب کمپلکس رس و بیوچار ۶۰/۱۸ و ۶۶/۸۰ و برای جاذب بیوچار ۵۶/۹۷ و ۶۵/۰۸ می‌باشد که به خوبی با داده‌های آزمایشگاهی هم‌خوانی دارد.

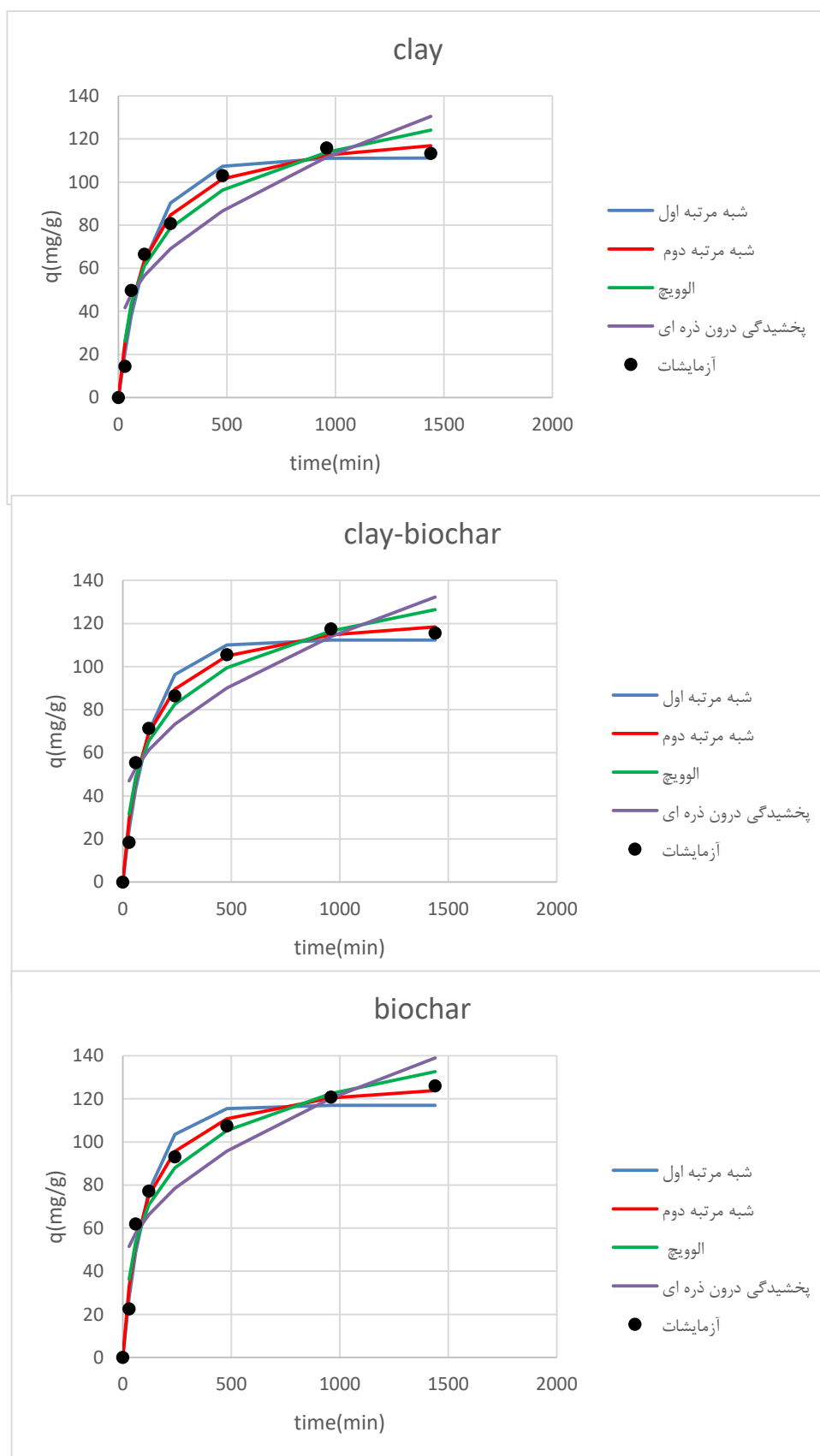
در معادله الویچ، α و β که ثابت‌های مدل می‌باشند برای جاذب کمپلکس رس و بیوچار بیشترین مقدار α و کمترین مقدار β را نمایش می‌دهد که نشان دهنده‌ی سرعت جذب بالای این جاذب نسبت به سایر جاذب‌ها می‌باشد و این مدل نیز با داده‌های آزمایشگاهی هم‌خوانی خوبی دارد.

شکل ۴-۱۷ مدل‌های سینتیک برازش داده شده بر داده‌های جذب سرب بوسیله جاذب‌ها در غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر را نشان می‌دهد. پارامترهای سینتیک محاسبه شده مربوطه بوسیله برازش غیرخطی مدل‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، الوویچ و پخشیدگی درون ذره ای نیز در جدول ۴-۹ خلاصه گردیده است. برای تمام جاذبها مدل شبه مرتبه دوم با داشتن مقادیر ضریب تبیین بالاتر نسبت به سایر مدلها جذب سرب بوسیله جاذبها را بهتر توصیف نمود.

بر اساس جدول ۴-۹ مقادیر ظرفیت جذب (q_e) بدست آمده از مدل‌های شبه مرتبه اول و دوم به ترتیب برای جاذب رس ۱۱۱/۲۰ و ۱۲۶/۴۲، برای جاذب کمپلکس رس و بیوچار ۱۱۲/۳۸ و ۱۲۶/۶۵ و برای جاذب بیوچار ۱۱۶/۹۹ و ۱۳۱/۶۹ می‌باشد که با داده‌های آزمایشگاهی برای غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر همخوانی دارد و نیز ضرایب k_1 و k_2 مربوط به مدل‌های شبه مرتبه اول و دوم نیز بر روند خوب آزمایشات دلالت دارد.

جدول ۴-۹ جدول پارامترهای سینتیک جذب در غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر سرب

مدل	پارامتر	c	c-b	b
شبه مرتبه اول	q_e	۱۱۱/۲۰۲۵	۱۱۲/۳۸۳۲	۱۱۶/۹۹۰۲
	k_1	۰/۰۰۶۹	۰/۰۰۸۱	۰/۰۰۹۰
	R^2	۰/۹۷۵۸	۰/۹۷۵۲	۰/۹۶۸۲
	SSE	۳۲۷/۶۳۲۹	۳۲۷/۲۹۱	۴۶۵/۰۳۰۸
شبه مرتبه دوم	q_e	۱۲۶/۴۲۹۷	۱۲۶/۶۵۲	۱۳۱/۶۹۰۴
	k_2	۰/۰۰۰۰۶	۰/۰۰۰۰۸	۰/۰۰۰۰۰۸
	R^2	۰/۹۸۳۵	۰/۹۸۴۷	۰/۹۸۵۰
	SSE	۲۲۲/۷۸۵۷	۲۰۸/۱۴۵۲	۲۱۹/۶۳۰۵
الوویچ	β	۰/۰۳۹۴	۰/۰۴۰۸	۰/۰۴۰۲
	α	۲/۳۶۳۳	۲/۹۶۶۳	۳/۵۶۶۷
	R^2	۰/۹۵۵۳	۰/۹۴۵۹	۰/۹۵۲۹
	SSE	۳۶۹/۵۶۲۳	۴۲۲/۹۶۴۲	۳۷۶/۶۵۷۷
پخشیدگی درون ذره ای	k_t	۲/۷۳۶۸	۲/۶۲۸۹	۲/۶۹۳۸
	I	۲۶/۶۶۹۸	۳۲/۵۰۲۹	۳۶/۷۶۵۷
	R^2	۰/۸۱۱۵	۰/۷۹۲۷	۰/۸۱۳۱
	SSE	۱۵۵۹/۶۸۷	۱۶۲۰/۳۷	۱۴۹۵/۲۹۱

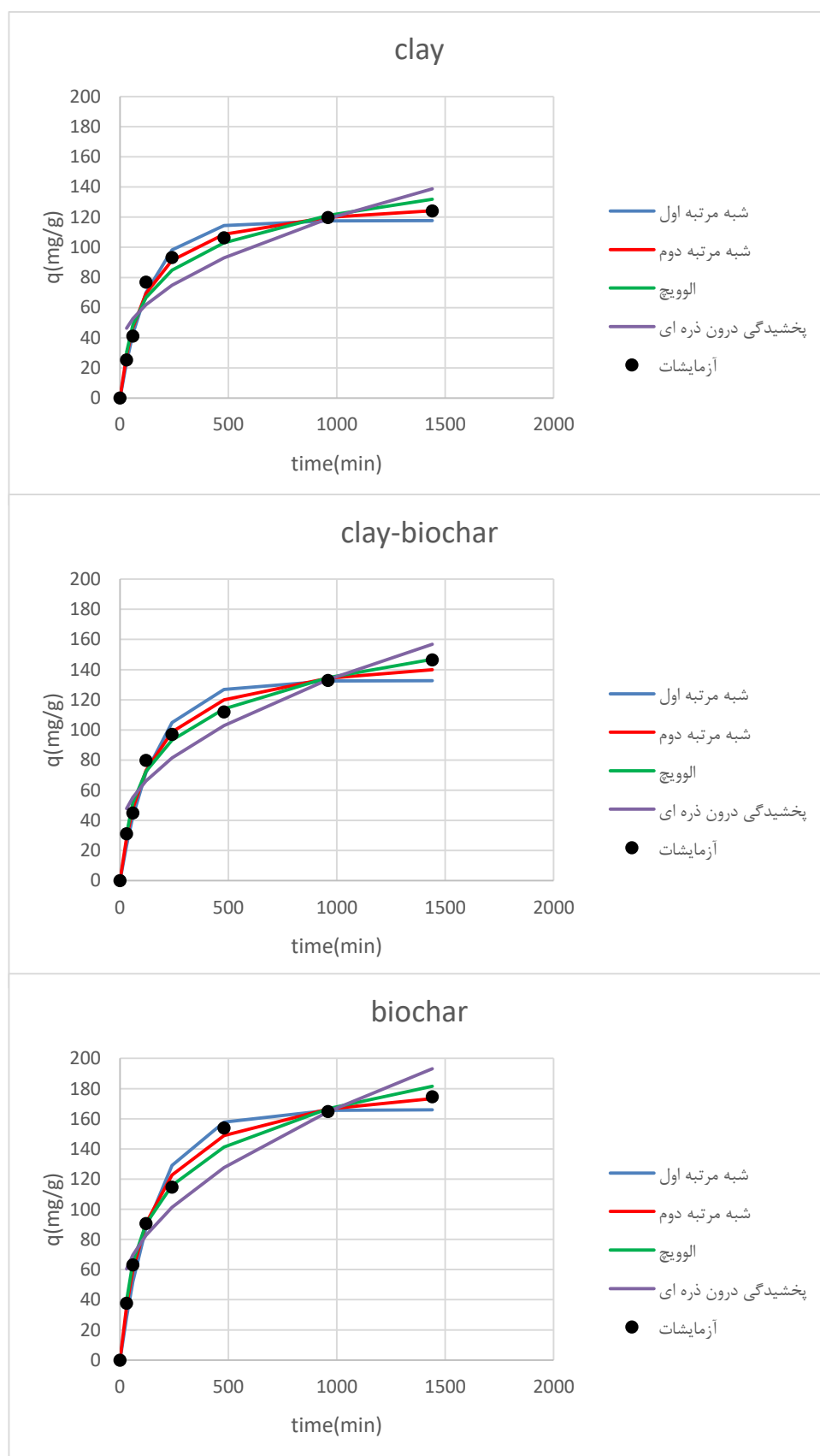


شکل ۴-۱۷ مدل‌های سینتیک برازش یافته بر داده‌های جذب سرب بوسیله جاذبها (غلظت اولیه ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر)
(رس (clay)، کمپلکس رس و بیوچار (clay-biochar) و بیوچار (biochar))

شکل ۴-۱۸ مدل‌های سینتیک برازش داده شده بر داده‌های جذب سرب بوسیله جاذبها در غلظت ۱۵۰۰ میلی گرم بر لیتر را نشان می‌دهد. پارامترهای سینتیک محاسبه شده مربوطه بوسیله برازش غیرخطی مدل‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، الوویچ و پخشیدگی درون ذره ای نیز در جدول ۴-۱۰ خلاصه گردیده است. برای تمام جاذب‌ها مدل شبه مرتبه دوم با داشتن مقادیر ضریب تبیین بالاتر نسبت به سایر مدل‌ها جذب سرب بوسیله جاذب‌ها را بهتر توصیف نمود. بر اساس جدول ۴-۱۰ مقادیر ظرفیت جذب (q_e) حاصل از مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم به ترتیب برای جاذب رس ۱۱۷/۶۶ و ۱۳۳/۸۸، برای جاذب کمپلکس رس و بیوچار ۱۳۲/۶۷ و ۱۵۲/۵۳ و برای جاذب بیوچار ۱۶۵/۹۲ و ۱۸۹/۰۴ می‌باشد که روندی کاملاً مشابه با نتایج آزمایشگاهی دارد اما در خصوص سرعت جذب بر اساس ثابت‌های مدل شبه مرتبه اول (k_1) و شبه مرتبه دوم (k_2) نکته حائز اهمیت روند معکوس در غلظت ۱۵۰۰ میلی گرم بر لیتر نسبت به سایر غلظت‌ها می‌باشد که می‌توان با اشاره به کاهش سرعت جذب با افزایش غلظت و محدود شدن سایت‌های جذبی و پرشدن منافذ موجود بر جاذب اشاره شده در بحث همدم‌توجیه کرد. علاوه بر این ثابت‌های α و β مربوط به مدل الوویچ نیز مصداقی بر کاهش سرعت جذب در غلظت ۱۵۰۰ میلی گرم بر لیتر می‌باشد.

جدول ۴-۱۰ جدول پارامترهای سینتیک جذب در غلظت ۱۵۰۰ میلی گرم بر لیتر سرب

مدل	پارامتر	c	c-b	b
شبه مرتبه اول	q_e	۱۱۷/۶۶۴	۱۳۲/۶۷۲۸	۱۶۵/۹۲۲۲
	k_1	۰/۰۰۷۵	۰/۰۰۶۵	۰/۰۰۶۲
	R^2	۰/۹۸۷۱	۰/۹۶۷۸	۰/۹۸۱۹
	SSE	۱۹۲/۰۸۵۴	۵۹۵/۶۴۲۸	۵۱۱/۱۴۱۴
شبه مرتبه دوم	q_e	۱۳۳/۸۸۳۹	۱۵۲/۵۳۷۷	۱۸۹/۰۴۸۶
	k_2	۰/۰۰۰۰۶	۰/۰۰۰۰۵	۰/۰۰۰۰۴
	R^2	۰/۹۹۲۷	۰/۹۹۰۶	۰/۹۹۶۱
	SSE	۱۰۹/۱۹۴۷	۱۷۳/۵۸۵۴	۱۰۹/۸۲۷۷
الوویچ	β	۰/۰۳۸۱۳	۰/۰۳۳۴	۰/۰۲۷۲
	α	۲/۷۷۷۷	۲/۸۱۹۱	۳/۵۸۱۷
	R^2	۰/۹۶۲۴	۰/۹۸۹۰	۰/۹۸۶۸
	SSE	۳۳۰/۴۷۰۸	۱۲۱/۸۹۲۶	۲۲۱/۳۷۷۷
پخشیدگی درون ذره ای	k_t	۲/۸۴۷۲	۳/۳۵۸۸	۴/۰۸۷۷
	I	۳۰/۶۸۷۶	۲۹/۳۵۸۲	۳۸/۰۱۴۸
	R^2	۰/۸۲۵۳	۰/۹۰۹۵	۰/۸۹۰۷
	SSE	۱۵۳۸/۱۰۳	۱۰۰۶/۱۳۳	۱۸۳۸/۱۵۸



شکل ۴-۱۸ مدل‌های سینتیک برازش یافته بر داده‌های جذب سرب بوسیله جاذب‌ها (غلظت اولیه ۱۵۰۰ میلی گرم بر لیتر)
(رس (clay)، کمپلکس رس و بیوچار (clay-biochar) و بیوچار (biochar))

۴-۴-۴ مدل‌های سینتیک جذب کادمیوم توسط جاذب‌ها

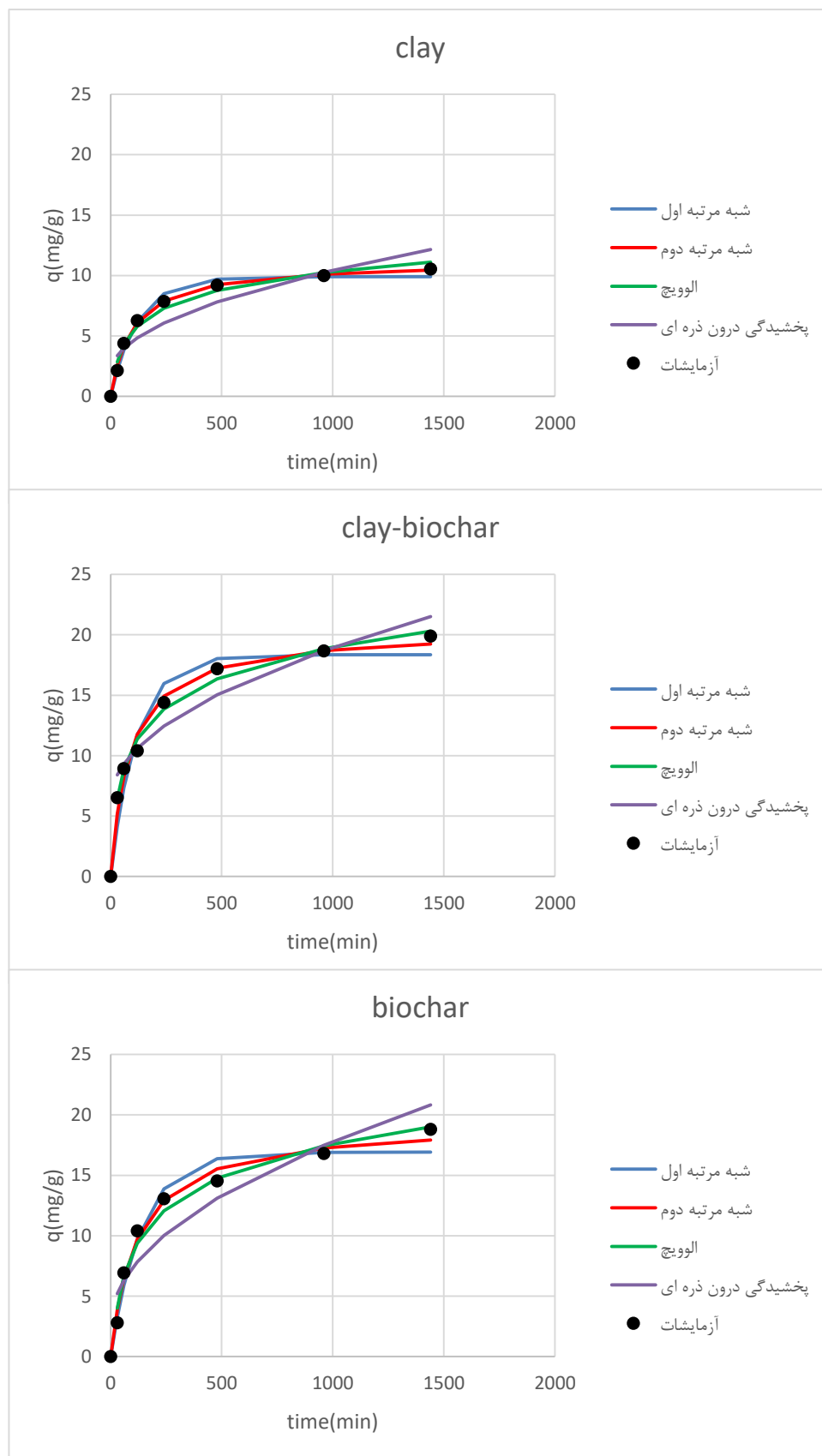
شکل ۴-۱۹ مدل‌های سینتیک برازش داده شده بر داده‌های جذب کادمیوم بوسیله جاذب‌ها در غلظت ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر را نشان می‌دهد. پارامترهای سینتیک محاسبه شده مربوطه بوسیله برازش غیرخطی مدل‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، الوویچ و پخشیدگی درون ذره ای نیز در جدول ۴-۱۱ خلاصه گردیده است. در مورد جاذب‌های رس سپیولیت و بیوچار ذرت مدل شبه مرتبه دوم و در مورد جاذب کمپلکس رس و بیوچار مدل الوویچ با داشتن مقدار ضریب تبیین بالاتر نسبت به سایر مدل‌ها جذب کادمیوم بوسیله جاذب‌ها را بهتر توصیف نمود.

بر اساس جدول ۴-۱۱ مقادیر k_1 و k_2 مدل‌های شبه مرتبه اول نشان می‌دهد که سرعت جذب در جاذب کمپلکس بیوچار بیشتر از سایر جاذب‌ها می‌باشد که با مقایسه این ضرایب نسبت به مدل شبه مرتبه دوم که بیانگر سرعت جذب بیشتر رس در غلظت ۱۵۰ میلی گرم می‌توان نتیجه گرفت بدلیل تفاوت بسیار جزئی موجود در ضرایب k_1 و k_2 موجود در مدل شبه مرتبه اول بین جاذب رس و کمپلکس رس و بیوچار پذیرفتن سرعت جذب بیشتر جاذب رس منطقی‌تر است این نتیجه نیز با مقایسه پارامترهای مدل الوویچ اثبات می‌شود که سرعت جذب در غلظت ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر جاذب رس بیشتر می‌باشد، علاوه بر مقایسه پارامترهای مربوط به مدل با مشاهده نمودار شکل ۴-۱۵ نیز می‌توان به سرعت جذب بیشتر جاذب سرب در این غلظت پی برد.

مقادیر q_e مربوط به مدل‌های شبه مرتبه اول و دوم به ترتیب برای جاذب رس ۹/۹۰ و ۱۱/۱۷، برای جاذب کمپلکس رس و بیوچار ۱۸/۳۵ و ۲۰/۳۹ و برای جاذب بیوچار ۱۶/۹۲ و ۱۹/۴۲ می‌باشد که با روند آزمایشات هم‌خوانی دارد و نشان دهنده‌ی ظرفیت جذب بیشتر کمپلکس رس و بیوچار در غلظت ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر می‌باشد. این نتیجه در آنالیز هم‌دما نیز به اثبات رسیده است.

جدول ۴-۱۱ جدول پارامترهای سینتیک جذب در غلظت ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر کادمیوم

مدل	پارامتر	c	c-b	b
شبه مرتبه اول	q_e	۹/۹۰۱۵	۱۸/۳۵۲۳	۱۶/۹۲۰۳
	k_1	۰/۰۰۸۱	۰/۰۰۸۵	۰/۰۰۷۱
	R^2	۰/۹۸۶۴	۰/۹۵۱۵	۰/۹۷۰۳
	SSE	۱/۳۹۸۸	۱۵/۷۷۷	۹/۲۹۸۴
شبه مرتبه دوم	q_e	۱۱/۱۷۱۷	۲۰/۳۹۷۱	۱۹/۴۲۱۶
	k_2	۰/۰۰۰۹	۰/۰۰۰۵	۰/۰۰۰۴
	R^2	۰/۹۹۷۱	۰/۹۸۵۰	۰/۹۸۷۷
	SSE	۰/۲۹۵۹	۴/۸۶۳۲	۳/۸۵۸۶
الوویج	β	۰/۴۶۸۶	۰/۲۷۸۷	۰/۲۵۷۷
	α	۰/۲۷۰۵	۰/۷۱۳۲	۰/۳۶۲۲
	R^2	۰/۹۷۱۵	۰/۹۸۶۵	۰/۹۷۸۶
	SSE	۱/۶۴۶۱	۲/۱۶۵۱	۴/۰۵۶۵
پخشیدگی درون ذره ای	k_t	۰/۲۷۰۷	۰/۴۰۳۵	۰/۴۸۱۵
	I	۱/۸۸۲۵	۶/۱۹۵۳	۲/۵۶۱۱
	R^2	۰/۸۵۳۷	۰/۹۰۸۱	۰/۸۴۸۹
	SSE	۱۵/۰۸۲۳	۱۴/۷۸۶۴	۲۸/۶۳۹۳



شکل ۴-۱۹ مدل‌های سینتیک برازش یافته بر داده‌های جذب کادمیوم بوسیله جاذبها (غلظت اولیه ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر)
(رس (clay)، کمپلکس رس و بیوچار (clay-biochar) و بیوچار (biochar))

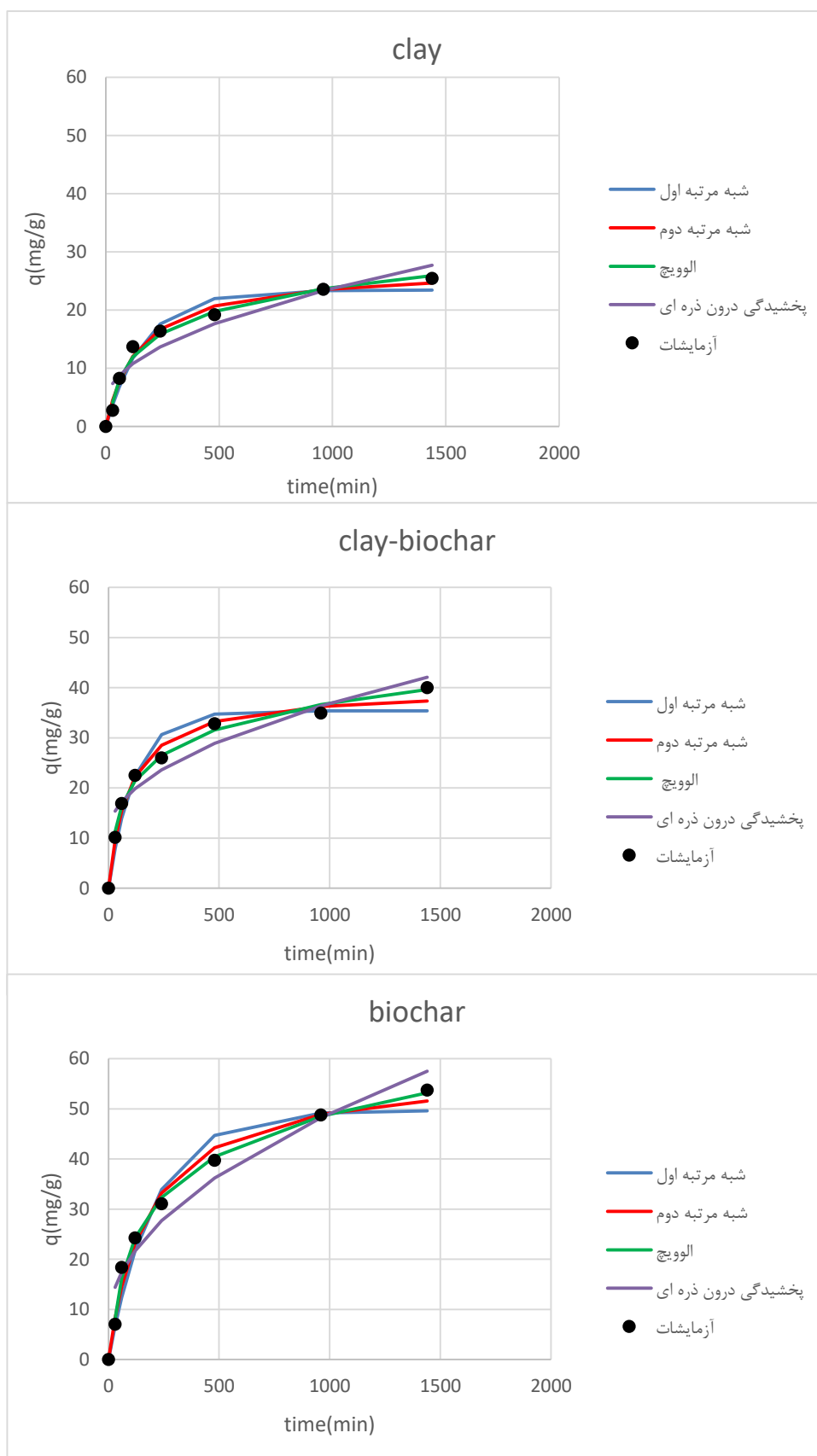
شکل ۴-۲۰ مدل‌های سینتیک برازش داده شده بر داده‌های جذب کادمیوم بوسیله جاذبها در غلظت ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر را نشان می‌دهد. پارامترهای سینتیک محاسبه شده مربوطه بوسیله برازش غیرخطی مدل‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، الوویچ و پخشیدگی درون ذره ای نیز در جدول ۴-۱۲ خلاصه گردیده است. برای تمام جاذبها مدل الوویچ با داشتن مقادیر ضریب تبیین بالاتر نسبت به سایر مدلها جذب کادمیوم بوسیله جاذبها را بهتر توصیف نمود.

بر اساس جدول ۴-۱۲ نیز مقادیر (qe) بدست آمده از مدل شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم به ترتیب برای جاذب رس ۲۳/۴۴ و ۲۷/۲۶، برای جاذب کمپلکس رس و بیوچار ۳۵/۳۸ و ۳۹/۷۹ و برای جاذب بیوچار ۴۹/۶۷ و ۵۸/۰۱ می‌باشد که با روند آزمایشات نتایج مشابه دارد.

زمانی که سینتیک جذب وابسته به پخشیدگی درون ذره‌ای باشد، با پیشرفت فرایند جذب، مکانهای جذب به تدریج پر شده و منجر به آهسته شدن سرعت جذب می‌شود. در غلظت ۶۰۰ میلی گرم نیز با توجه به مقادیر پارامتر مدل الوویچ، شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم اینطور به نظر می‌رسد که با توجه به ظرفیت جذب بالای بیوچار، سرعت جذب این جاذب نسبت به سایر جاذبها کمترین مقدار را دارد. مقدار پارامتر I مدل پخشیدگی درون ذره‌ای نشان می‌دهد که انتشار سطحی یا غشایی نسبت به پخشیدگی درون ذره‌ای نقش بیشتری به عنوان مرحله محدود کننده سرعت دارد. مقادیر پارامتر I برای رس ۳/۹، برای کمپلکس رس و بیوچار ۱۰/۸۶ و برای بیوچار ۷/۱ می‌باشد که نشان می‌دهد پخشیدگی درون ذره‌ای در رس با کمترین مقدار I از اهمیت بیشتری برخوردار است [۱۵].

جدول ۴-۱۲ جدول پارامترهای سینتیک جذب در غلظت ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر کادمیوم

مدل	پارامتر	c	c-b	b
شبه مرتبه اول	q_e	۲۳/۴۴۱۹	۳۵/۳۸۷۶	۴۹/۶۷۵۹
	k_1	۰/۰۰۵۸	۰/۰۰۸۳	۰/۰۰۴۸
	R^2	۰/۹۶۶۹	۰/۹۵۲۱	۰/۹۶۴۰
	SSE	۲۰/۱۶۵۵	۶۰/۷۷۳۸	۹۲/۴۲۶۰
شبه مرتبه دوم	q_e	۲۷/۲۶۴۰	۳۹/۷۹۹۵	۵۸/۰۱۱۹
	k_2	۰/۰۰۰۲	۰/۰۰۰۲	۰/۰۰۰۰۹
	R^2	۰/۹۸۵۱	۰/۹۸۵۸	۰/۹۸۷۲
	SSE	۹/۰۸۵۱	۱۸/۰۰۳۳	۳۲/۸۷۱۳
الوئید	β	۰/۱۷۷۷	۰/۱۳۶۶	۰/۰۸۵۸
	α	۰/۳۹۳۵	۱/۱۳۸۷	۰/۷۷۹۶
	R^2	۰/۹۸۵۱	۰/۹۸۸۴	۰/۹۹۵۰
	SSE	۵/۸۷۰۵	۷/۷۱۴۳	۸/۴۳۵۲
پخشیدگی درون ذره ای	k_t	۰/۶۲۵۸	۰/۸۲۱۹	۱/۳۲۸۱
	I	۳/۹۶۹۸	۱۰/۸۶۶۲	۷/۱۰۴۷
	R^2	۰/۸۸۶۸	۰/۹۰۷۲	۰/۹۴۰۶
	SSE	۴۴/۸۱۱۷	۶۱/۹۵۰۰	۹۹/۷۶۴۰



شکل ۴-۲۰ مدل‌های سینتیک برازش یافته بر داده‌های جذب کادمیوم بوسیله جاذبها (غلظت اولیه ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر)
(رس (clay)، کمپلکس رس و بیوچار (clay-biochar) و بیوچار (biochar))

فصل ۵: نتیجه گیری کلی و پیشنهادات

۵-۱ نتیجه گیری

- مقایسه گروه‌های عاملی رس سپیولیت و کمپلکس رس و بیوچار و بیوچار ذرت و کمپلکس رس و بیوچار بوسیله طیف سنجی مادون قرمز FTIR نشان داد که ترکیب کمپلکس رس و بیوچار به خوبی رخ داده و گروه‌های عاملی تشکیل شده حاصل از ترکیب گروه‌های رس و بیوچار می‌باشد.
- نتایج تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM نشان داد رس سپیولیت دارای مرفولوژی سوزنی شکل با حفرات و روزنه‌های ریز، بیوچار ذرت دارای روزنه‌ها و حفرات بسیار زیاد به شکل لانه زنبوری و کمپلکس رس و بیوچار نیز دارای حفراتی همراه با حضور رس می‌باشد که نشانگر بستر مناسبی برای تله اندازی یون‌ها است.
- با افزایش غلظت اولیه سرب، ظرفیت جذب برای هر سه جاذب افزایش یافت و بیشترین مقدار ظرفیت جذب در غلظت ۱۵۰۰ میلی گرم بر لیتر مربوط به جاذب بیوچار ذرت می‌باشد، در صورتی که روند درصد جذب برای جاذب بیوچار از غلظت ۵۰ تا ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر افزایش و بعد از آن کاهش می‌شد، این روند برای جاذب‌های کمپلکس رس و بیوچار و رس کاهش می‌باشد.
- با افزایش غلظت اولیه کادمیوم، ظرفیت جذب برای هر سه جاذب افزایش یافت و بیشترین مقدار ظرفیت جذب در غلظت ۸۰۰ میلی گرم بر لیتر مربوط به جاذب بیوچار ذرت می‌باشد، همچنین روند درصد جذب برای هر سه جاذب کاهش می‌شد.
- در همدمای سرب برای تمام جاذب‌ها مدل لانگمویر برازش بهتری را با داده‌های آزمایشگاهی جذب سرب نشان داد؛ بر اساس مدل لانگمویر حداکثر سرب جذب شده مربوط به جاذب بیوچار می‌باشد.
- در همدمای کادمیوم برای تمام جاذب‌ها مدل فروندلیچ برازش بهتری را با داده‌های آزمایشگاهی جذب کادمیوم نشان داد.
- با افزایش زمان تماس راندمان جذب برای تمام جاذب‌ها افزایش یافت.
- در سینتیک جذب سرب با غلظت ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر مدل الویچ برازش بهتری با داده‌های آزمایشگاهی داشت؛ در این غلظت سرعت جذب بیوچار نسبت به سایر جاذب‌ها بود. در غلظت ۱۰۰۰ و ۱۵۰۰ میلی گرم بر لیتر مدل شبه مرتبه دوم برازش بهتری با داده‌های آزمایشگاهی نشان داد.

- در سینتیک جذب کادمیوم با غلظت ۱۵۰ و ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر مدل الویج بهترین برازش را با داده‌های آزمایشگاهی نشان داد. بیشترین سرعت جذب در غلظت ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر مربوط به رس و در غلظت ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر مربوط به کمپلکس رس و بیوچار می‌باشد.
- با بررسی تمام آزمایشات جذب، پارامترهای مدل‌های همدمما و سینتیک می‌توان نتیجه گرفت که جاذب بیوچار ذرت نسبت به جاذب کمپلکس رس و بیوچار و جاذب رس در جذب سرب و کادمیوم بهتر عمل کرده است.

۵-۲ پیشنهادات

- پیشنهاد می‌شود جذب سایر فلزات سنگین به‌وسیله پوشال ذرت (خام)، بیوچار ذرت، کمپلکس رس و بیوچار و رس سپیولیت مورد بررسی قرار گیرد.
- پیشنهاد می‌شود بیوچار ذرت و کمپلکس رس و بیوچار تحت شرایط دمایی متفاوت تهیه و جذب فلزات سنگین بررسی شود.
- پیشنهاد می‌شود کارایی هر سه جاذب (رس، بیوچار ذرت و کمپلکس رس و بیوچار) در حذف فلزات سنگین در سیستم پیوسته ستونی مورد بررسی قرار گیرد.
- با توجه به ظرفیت بیشتر بیوچار ذرت نسبت به کمپلکس رس و بیوچار، پیشنهاد می‌شود از کمپلکس نانو رس همراه بیوچار ذرت برای مقایسه ظرفیت جذب با بیوچار ذرت استفاده شود.
- پیشنهاد می‌شود که فرآیند جذب برای جاذب‌ها (رس، بیوچار ذرت و کمپلکس رس و بیوچار) در سیستم پیوسته ستونی با ابعاد بزرگ و شدت جریان‌های مختلف بررسی شود.

مراجع

- [۱] امامی‌راد، ا. م.، چوبکار، ن. و حسینی، ن. ۱۳۹۰. آلودگی زیست‌محیطی و راهکارهای کنترل آن‌ها. چاپ اول. انتشارات جهاد دانشگاهی واحد صنعتی امیرکبیر
- [۲] بی‌نام، آمارنامه کشاورزی. ۱۳۹۰. جلد اول: محصولات زراعی، سال زراعی ۹۰-۱۳۸۹، وزارت جهاد کشاورزی.
- [۳] بی‌نام، سالنامه آماری آب کشور ۹۰-۱۳۸۹. ۱۳۹۴. وزارت نیرو، دفتر برنامه‌ریزی کلان آب و آبفا.
- [۴] پورکیوانی نرگور، ن. ۱۳۹۱. روش‌های حذف فلزات سنگین توسط جاذب‌ها، پایان‌نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه آزاد
- [۵] حاج علیلو، ب. و وثوق، ب. ۱۳۹۰. زمین‌شناسی پزشکی، چاپ اول، انتشارات دانشگاه پیام‌نور، صفحه ۵۰ و ۵۵.
- [۶] حجتی، س.، لندی، ا. و آل‌کثیری، ه. ۱۳۹۲. ارزیابی توانایی کانی سپیولیت در کاهش آبشویی سرب و روی از ستون‌های خاک. مجله علمی کشاورزی مهندسی زراعی. ۳۶(۱): ۲۲-۱۳.
- [۷] حسین‌پور، ع. ر. ۱۳۸۷. شیمی و حاصل خیزی خاک (چاپ اول)، انتشارات دانشگاه پیام‌نور، صفحه ۲۱۴.
- [۸] حمیدپور، م. ۱۳۸۸. جذب و واجذب کادمیوم و سرب به وسیله کانی‌های بنتونیت و ژئولیت. رساله دکتری خاک‌شناسی دانشگاه صنعتی اصفهان.
- [۹] خادمی هدایت، م. ۱۳۹۱. حذف فلزات سنگین سرب و کادمیوم از محلول‌های آبی با استفاده از بقایای گیاهی کلزا و خاک، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، آبیاری و زهکشی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان.
- [۱۰] خسروی، پ. ۱۳۹۰. مطالعه تعادلی، سینتیکی و ترمودینامیکی جذب روی و مس به وسیله پالیگورسکیت و سپیولیت. پایان‌نامه کارشناسی ارشد خاک‌شناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان.
- [۱۱] خواجهی شجاعی، ش.، معزی، ع. ا.، نوروزی مصیر، م. و تقوی زاهد کلایی، م. ۱۳۹۸. بررسی سینتیک و همدمای جذب نیترات و آمونیوم از محلول آبی با استفاده از زغال زیستی نی. مجله تحقیقات آب و خاک ایران (علوم کشاورزی ایران)، ۵۰(۸): ۲۰۲۱-۲۰۰۹.
- [۱۲] دیوبند، ل. ۱۳۸۹. استفاده از فناوری نانو به منظور کاهش املاح آب. پایان‌نامه کارشناسی ارشد آبیاری و زهکشی. دانشگاه شهید چمران.
- [۱۳] رجا، ا. ۱۳۹۷. ساماندهی و بهره‌برداری پایدار از منابع آب در بخش کشاورزی (مطالعه موردی: بخشی از حوضه آبریز طشک - بختگان و مهارلو). پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی و فناوری کشاورزی دانشگاه تهران. ۱۴۵ صفحه.

[۱۴] رستمیان، ر.، حیدرپور، م.، موسوی، س. ف. و افیونی، م. ۱۳۹۴. بررسی کاربرد زغال زیستی تهیه شده از شلتوک برنج در شوری زدایی آب آبیاری. مجله علوم و فنون کشاورزی و منابع طبیعی، علوم آب و خاک ۱۹(۷۱): ۲۹-۲۱.

[۱۵] رفیعی، م. ر.، شیروانی، م. و بهزاد، ط. ۱۳۹۳. کارایی سپیولیت و بنتونیت اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی در جذب سرب از محلول های آبی. نشریه آب و خاک (علوم و صنایع کشاورزی). ۲۸(۴): ۸۳۵-۸۱۸.

[۱۶] سعدانی، م.، غلامی، م.، غدیری، س.، شجاع، ا. و ایوبی مهریزی، ا. ۱۳۹۲. بررسی ایزوترم و سینتیک جذب سرب و کادمیوم از شیرابه زباله توسط جاذب های طبیعی. مجله تحقیقات نظام سلامت ۹(۱۰): ۱۱۰۷-۱۰۹۴.

[۱۷] شامحمدی، ۱۳۸۶. بررسی فرآیند حذف کادمیوم از محیط آبی در غلظت های کم توسط پوسته شلتوک اصلاح شده. پایان نامه دکتری آبیاری و زهکشی، دانشکده مهندسی علوم آب، دانشگاه شهید چمران

[۱۸] شریفی پور، ف.، حجتی، س.، لندی، ا. و کانو، آ. ۱۳۹۴. حذف سرب از محلول های آبی با استفاده از سپیولیت طبیعی ایران: تأثیر زمان تماس، دما، پیچ، مقدار جاذب و پیش تیمار حرارتی. علوم و مهندسی آبیاری (مجله علوم کشاورزی). ۳۸(۱): ۱۴۷-۱۳۵.

[۱۹] شعبانی، ح.، دلاور، م. ا. و تقوی فردود، س. ۱۳۹۹. اثر بیوچار پوست بادام زمینی اصلاح شده با پرمنگنات پتاسیم بر حذف کادمیوم از محیط آبی. مجله تحقیقات آب و خاک ایران (مجله علوم کشاورزی ایران)، ۵۱(۲): ۵۱۲-۵۰۳.

[۲۰] شیخ حسینی، ا. ر.، شریعتمداری، ح. و شیروانی، م. ۱۳۹۵. اثر سیترات و آرزنین بر جذب نیکل توسط کانی های سپیولیت یزد و کلسیت. مجله آب و خاک، ۴۰(۶): ۱۹۴۰-۱۹۳۰.

[۲۱] طبیان، س. م. ر.، ترابی، ا.، نجف پور، ع. ا.، علیدادی، ح. و ززولی، م. ع. ۱۳۹۱. بررسی روش های بیوجذب فلزات سنگین کروم و کادمیوم از پساب های صنعتی با استفاده از زائدات کشاورزی (مطالعه موردی). نشریه نوید نو، ۱۶(۵۸): ۱۴-۱.

[۲۲] عابدی کوپایی، ج. و موسوی، ف. ۱۳۸۲. جذب سرب از پساب صنعتی توسط خاکستر پوسته شلتوک. مجله آب و فاضلاب ۲۳: ۴۸-۱۱.

[۲۳] عابدی کوپایی، ج. و مهری اصفهانی، ا. ۱۳۸۷. بهبود کیفیت آب شور با استفاده از فیلتر شنی حاوی ذرات بقایای گیاهی. دومین همایش ملی آب و فاضلاب. تهران.

[۲۴] غضبان، ف. ۱۳۸۸. زمین شناسی زیست محیطی، چاپ سوم، انتشارات دانشگاه تهران، صفحه ۳۹۱.

[۲۵] فراستی، م. ۱۳۹۰. بررسی تأثیر نانوساختار نی و پوشال نیشکر بر حذف نیترات از آب های آلوده. پایان نامه دکتری آبیاری و زهکشی. دانشگاه چمران اهواز.

[۲۶] کاظمیان، ح. و فقیهیان، ح. ۱۳۷۷. بررسی امکان استفاده از زئولیت های طبیعی ایران جهت حفظ و افزایش رطوبت خاک و نیز تصفیه فاضلاب های شهری و صنعتی. نهمین همایش کمیته آبیاری و زهکشی، ۱۳۳-۱۲۲.

- [۲۷] کوتاه‌زاده، ن. ۱۳۹۰. مروری بر آلودگی ناشی از فلزات سنگین و معرفی تکنولوژی جذب زیستی جهت حذف آلاینده‌ها از پساب، دومین کنفرانس ملی پژوهش‌های کاربردی منابع آب ایران، زنجان، ۷-۳.
- [۲۸] گلیچ، ب. ۱۳۹۳. تأثیر زغال زیستی پوسته شلتوک برنج بر برخی خصوصیات خاک و رشد ذرت. پایان‌نامه کارشناسی ارشد خاکشناسی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان.
- [۲۹] گوهری، ع. ر. ۱۳۹۲. ارائه راهکارهای سازگاری با سطوح احتمالی مختلف تأثیر تغییر اقلیم بر منابع آب حوضه زاینده رود با رویکرد دینامیک سیستم‌ها، رساله دکتری مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان.
- [۳۰] محمدی فتیده، م. ۱۳۷۷. شناخت منابع آب (ترازنامه‌ها - آلودگی‌ها). چاپ دوم. انتشارات دانشگاه گیلان.
- [۳۱] موحدیان عطار، ح. ابراهیمی، ا. ۱۳۸۲. ارزیابی کارایی ژئولیت‌های طبیعی و رزین‌های مصنوعی در حذف یون‌های نیکل، روی و مس از فاضلاب‌های صنعتی. مجله پژوهش در علوم پزشکی. ۸: ۷۶-۸۰.
- [۳۲] نبی‌زاده، س.، صادق‌زاده، ف.، جلیلی، ب. و عمادی، مصطفی. ۱۳۹۷. جذب متیلن توسط بیوپچار از محلول‌های آبی. مجله تحقیقات آب و خاک ایران (مجله علوم کشاورزی ایران)، ۴۹(۱): ۵۷-۵۱.
- [۳۳] هاشمیان قهفرخی، س. ص.، بندی، ا.، خادمی، ح. و حجتی، س. ۱۳۹۳. حذف سرب و کادمیوم از محلول‌های آبی با استفاده از کانی‌های سیپولیت و ژئولیت طبیعی ایران. نشریه محیط‌شناسی. ۴۰(۱): ۱۹۸-۱۸۹.
- [34] Acharya, J., Sahu, J. N., Mohanty, C. R., & Meikap, B. C. (2009). Removal of lead (II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood by zinc chloride activation. *Chemical Engineering Journal*, 149(1-3), 249-262.
- [35] Ahmad, M., Lee, S. S., Dou, X., Mohan, D., Sung, J. K., Yang, J. E., & Ok, Y. S. (2012). Effects of pyrolysis temperature on soybean stover-and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresource technology*, 118, 536-544.
- [36] Ali, I. O., Hassan, A. M., Shaaban, S. M., & Soliman, K. S. (2011). Synthesis and characterization of ZSM-5 zeolite from rice husk ash and their adsorption of Pb²⁺ onto unmodified and surfactant-modified zeolite. *Separation and Purification Technology*, 83, 38-44.
- [37] Amonette, J. E., & Joseph, S. (2009). Characteristics of biochar: microchemical properties. *Biochar for environmental management: Science and technology*, 33.
- [38] Aşçı, Y., Nurbaş, M., & Açıkel, Y. S. (2007). Sorption of Cd (II) onto kaolin as a soil component and desorption of Cd (II) from kaolin using rhamnolipid biosurfactant. *Journal of Hazardous Materials*, 139(1), 50-56.
- [39] Ayyappan, P., Sirokman, G., Evans, O. R., Warren, T. H., & Lin, W. (2004). Non-linear optically active zinc and cadmium p-pyridinecarboxylate coordination networks. *Inorganica chimica acta*, 357(13), 3999-4004.
- [40] Barakat, M. A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian journal of chemistry*, 4(4), 361-377.

- [41] Baycu, G., Tolunay, D., Özden, H., & Günebakan, S. (2006). Ecophysiological and seasonal variations in Cd, Pb, Zn, and Ni concentrations in the leaves of urban deciduous trees in Istanbul. *Environmental pollution*, 143(3), 545-554.
- [42] Boehm, H. P. (1994). Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *carbon*, 32(5), 759-769.
- [43] Bridgwater, A. V., Meier, D., & Radlein, D. (1999). An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic geochemistry*, 30(12), 1479-1493.
- [44] Cao, X., Ma, L., Gao, B., & Harris, W. (2009). Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine. *Environmental science & technology*, 43(9), 3285-3291.
- [45] Chen, B., Zhou, D., & Zhu, L. (2008). Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. *Environmental science & technology*, 42(14), 5137-5143.
- [46] Chen, X., Chen, G., Chen, L., Chen, Y., Lehmann, J., McBride, M. B., & Hay, A. G. (2011). Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. *Bioresource technology*, 102(19), 8877-8884.
- [47] Coates, J. (2006). Interpretation of infrared spectra, a practical approach. Encyclopedia of analytical chemistry: applications, theory and instrumentation.
- [48] Corami, A., Mignardi, S., & Ferrini, V. (2007). Copper and zinc decontamination from single-and binary-metal solutions using hydroxyapatite. *Journal of hazardous materials*, 146(1-2), 164-170.
- [49] Dada, A. O., Olalekan, A. P., Olatunya, A. M., & Dada, O. J. I. J. C. (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ unto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 3(1), 38-45.
- [50] Dinu, M. V., & Dragan, E. S. (2010). Evaluation of Cu²⁺, Co²⁺ and Ni²⁺ ions removal from aqueous solution using a novel chitosan/clinoptilolite composite: Kinetics and isotherms. *Chemical Engineering Journal*, 160(1), 157-163.
- [51] Doğan, M., Türkyilmaz, A., Alkan, M., & Demirbaş, Ö. (2009). Adsorption of copper (II) ions onto sepiolite and electrokinetic properties. *Desalination*, 238(1-3), 257-270.
- [52] Dubey, S. S., & Gupta, R. K. (2005). Removal behavior of Babool bark (*Acacia nilotica*) for submicro concentrations of Hg²⁺ from aqueous solutions: a radiotracer study. *Separation and purification technology*, 41(1), 21-28.
- [53] Farrah, H., & Pickering, W. F. (1977). The sorption of lead and cadmium species by clay minerals. *Australian Journal of Chemistry*, 30(7), 1417-1422.
- [54] Fosso-Kankeu, E., Waanders, F. B., & Steyn, F. W. (2015, November). The preparation and characterization of clay-biochar composites for the removal of metal pollutants. In 7th

International Conference on latest Trends in Engineering and Technology (ICLTET'2015) (pp. 54-57).

[55] Galán, E. (1996). Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays. *Clay minerals*, 31(4), 443-453.

[56] Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N., & Smith, D. (1960). 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 3973-3993.

[57] Gupta, S. S., & Bhattacharyya, K. G. (2006). Removal of Cd (II) from aqueous solution by kaolinite, montmorillonite and their poly (oxo zirconium) and tetrabutylammonium derivatives. *Journal of hazardous materials*, 128(2-3), 247-257.

[58] Gupta, V. K., Jain, C. K., Ali, I., Sharma, M., & Saini, V. K. (2003). Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste. *Water research*, 37(16), 4038-4044.

[59] Hossain, M. K., Strezov, V., Chan, K. Y., & Nelson, P. F. (2010). Agronomic properties of wastewater sludge biochar and bioavailability of metals in production of cherry tomato (*Lycopersicon esculentum*). *Chemosphere*, 78(9), 1167-1171.

[60] Hossain, M. K., Strezov, V., Chan, K. Y., Ziolkowski, A., & Nelson, P. F. (2011). Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *Journal of environmental management*, 92(1), 223-228.

[61] Humelnicu, D., Dinu, M. V., & Drăgan, E. S. (2011). Adsorption characteristics of UO_2^{2+} and Th^{4+} ions from simulated radioactive solutions onto chitosan/clinoptilolite sorbents. *Journal of hazardous materials*, 185(1), 447-455.

[62] Inyang, M., Gao, B., Yao, Y., Xue, Y., Zimmerman, A. R., Pullammanappallil, P., & Cao, X. (2012). Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass. *Bioresource technology*, 110, 50-56.

[63] Jiang, M. Q., Wang, Q. P., Jin, X. Y., & Chen, Z. L. (2009). Removal of Pb (II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay. *Journal of hazardous materials*, 170(1), 332-339.

[64] Joseph, S., & Lehmann, J. (2009). *Biochar for environmental management: science and technology* (No. 631.422 B615bi). London, GB: Earthscan.

[65] Kalavathy, M. H., Karthikeyan, T., Rajgopal, S., & Miranda, L. R. (2005). Kinetic and isotherm studies of Cu (II) adsorption onto H_3PO_4 -activated rubber wood sawdust. *Journal of colloid and interface science*, 292(2), 354-362.

[66] Kaya, A., & Ören, A. H. (2005). Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 125(1-3), 183-189.

- [67] Kocaoba, S. (2009). Adsorption of Cd (II), Cr (III) and Mn (II) on natural sepiolite. *Desalination*, 244(1-3), 24-30.
- [68] Koide, R. T., Petprakob, K., & Peoples, M. (2011). Quantitative analysis of biochar in field soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 43(7), 1563-1568.
- [69] Kołodyńska, D., Wnętrzak, R., Leahy, J. J., Hayes, M. H. B., Kwapiński, W., & Hubicki, Z. J. C. E. J. (2012). Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal. *Chemical Engineering Journal*, 197, 295-305.
- [70] Kubilay, Ş., Gürkan, R., Savran, A., & Şahan, T. (2007). Removal of Cu (II), Zn (II) and Co (II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite. *Adsorption*, 13(1), 41-51.
- [71] Lazarević, S., Janković-Častvan, I., Jovanović, D., Milonjić, S., Janačković, D., & Petrović, R. (2007). Adsorption of Pb²⁺, Cd²⁺ and Sr²⁺ ions onto natural and acid-activated sepiolites. *Applied Clay Science*, 37(1-2), 47-57.
- [72] Lee, Y., Ryu, C., Park, Y. K., Jung, J. H., & Hyun, S. (2013). Characteristics of biochar produced from slow pyrolysis of Geodae-Uksae 1. *Bioresource Technology*, 130, 345-350.
- [73] Lehmann, J., & Rondon, M. (2006). Bio-char soil management on highly weathered soils in the humid tropics. *Biological approaches to sustainable soil systems*, 113(517), e530.
- [74] Lehmann, J., da Silva, J. P., Steiner, C., Nehls, T., Zech, W., & Glaser, B. (2003). Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments. *Plant and soil*, 249(2), 343-357.
- [75] Liang, S., Guo, X. Y., Feng, N. C., & Tian, Q. H. (2010). Effective removal of heavy metals from aqueous solutions by orange peel xanthate. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20, s187-s191.
- [76] Liang, X., Xu, Y., Wang, L., Sun, Y., Lin, D., Sun, Y., ... & Wan, Q. (2013). Sorption of Pb²⁺ on mercapto functionalized sepiolite. *Chemosphere*, 90(2), 548-555.
- [77] Lima, I. M., Boateng, A. A., & Klasson, K. T. (2010). Physicochemical and adsorptive properties of fast-pyrolysis bio-chars and their steam activated counterparts. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 85(11), 1515-1521.
- [78] Limousin, G., Gaudet, J. P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., & Krimissa, M. (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied geochemistry*, 22(2), 249-275.
- [79] Liu, Z., Quek, A., Hoekman, S. K., & Balasubramanian, R. (2013). Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization. *Fuel*, 103, 943-949.
- [80] Low, L. W., Teng, T. T., Ahmad, A., Morad, N., & Wong, Y. S. (2011). A novel pretreatment method of lignocellulosic material as adsorbent and kinetic study of dye waste adsorption. *Water, Air, & Soil Pollution*, 218(1-4), 293-306.

- [81] Lu, H., Zhang, W., Yang, Y., Huang, X., Wang, S., & Qiu, R. (2012). Relative distribution of Pb^{2+} sorption mechanisms by sludge-derived biochar. *Water research*, 46(3), 854-862.
- [82] Major, J., Steiner, C., Downie, A., Lehmann, J., & Joseph, S. (2009). Biochar effects on nutrient leaching. *Biochar for environmental management: Science and technology*, 271.
- [83] Malekian, R., Abedi-Koupai, J., Eslamian, S. S., Mousavi, S. F., Abbaspour, K. C., & Afyuni, M. (2011). Ion-exchange process for ammonium removal and release using natural Iranian zeolite. *Applied Clay Science*, 51(3), 323-329.
- [84] Miura, A., Shiratani, E., Hamada, K., Hitomi, T., Yoshinaga, I., & Kubota, T. (2009). Removal of nutrients, organic matter and heavy metals from paddy field drainage by charcoal. *Journal of Water and Environment Technology*, 7(1), 9-17.
- [85] Mohammad, M., Maitra, S., Ahmad, N., Bustam, A., Sen, T. K., & Dutta, B. K. (2010). Metal ion removal from aqueous solution using physic seed hull. *Journal of hazardous materials*, 179(1-3), 363-372.
- [86] Mohan, S., & Gandhimathi, R. (2009). Removal of heavy metal ions from municipal solid waste leachate using coal fly ash as an adsorbent. *Journal of hazardous materials*, 169(1-3), 351-359.
- [87] Mousavi, H. Z., & Seyedi, S. R. (2011). Nettle ash as a low cost adsorbent for the removal of nickel and cadmium from wastewater. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 8(1), 195-202.
- [88] Namasivayam, C., Jeyakumar, R., & Yamuna, R. T. (1994). Dye removal from wastewater by adsorption on 'waste' Fe (III)/Cr (III) hydroxide. *Waste management*, 14(7), 643-648.
- [89] Neaman, A., & Singer, A. (2000). Rheological properties of aqueous suspensions of palygorskite. *Soil Science Society of America Journal*, 64(1), 427-436.
- [90] Özcan, A. S., Gök, Ö., & Özcan, A. (2009). Adsorption of lead (II) ions onto 8-hydroxy quinoline-immobilized bentonite. *Journal of Hazardous materials*, 161(1), 499-509.
- [91] Ozdes, D., Duran, C., & Senturk, H. B. (2011). Adsorptive removal of Cd (II) and Pb (II) ions from aqueous solutions by using Turkish illitic clay. *Journal of Environmental Management*, 92(12), 3082-3090.
- [92] Premarathna, K. S. D., Rajapaksha, A. U., Adassoriya, N., Sarkar, B., Sirimuthu, N. M., Cooray, A., ... & Vithanage, M. (2019). Clay-biochar composites for sorptive removal of tetracycline antibiotic in aqueous media. *Journal of environmental management*, 238, 315-322.
- [93] Qiu, Y., Cheng, H., Xu, C., & Sheng, G. D. (2008). Surface characteristics of crop-residue-derived black carbon and lead (II) adsorption. *Water Research*, 42(3), 567-574.
- [94] Reeves, R. D. (2000). Metal-accumulating plants. *Phytoremediation of toxic metals: using plants to clean up the environment*.
- [95] Reynolds, T. D., & Richards, P. A. C. (1995). *Unit operations and processes in environmental engineering* (No. 628.162 R333u Ej. 1). PWS Publishing Company.

- [96] Saad, S. A., Isa, K. M., & Bahari, R. (2010). Chemically modified sugarcane bagasse as a potentially low-cost biosorbent for dye removal. *Desalination*, 264(1-2), 123-128.
- [97] Sancey, B., Trunfio, G., Charles, J., Minary, J. F., Gavaille, S., Badot, P. M., & Crini, G. (2011). Heavy metal removal from industrial effluents by sorption on cross-linked starch: Chemical study and impact on water toxicity. *Journal of environmental management*, 92(3), 765-772.
- [98] Seto, K. C., Güneralp, B., & Hutyra, L. R. (2012). Global forecasts of urban expansion to 2030 and direct impacts on biodiversity and carbon pools. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(40), 16083-16088.
- [99] Shariatmadari, H., Mermut, A. R., & Benke, M. B. (1999). Sorption of selected cationic and neutral organic molecules on palygorskite and sepiolite. *Clays and Clay Minerals*, 47(1), 44-53.
- [100] Sheikhhosseini, A., Shirvani, M., Shariatmadari, H., Zvomuya, F., & Najafic, B. (2014). Kinetics and thermodynamics of nickel sorption to calcium-palygorskite and calcium-sepiolite: A batch study. *Geoderma*, 217, 111-117.
- [101] Shirvani, M., Kalbasi, M., Shariatmadari, H., Nourbakhsh, F., & Najafi, B. (2006). Sorption-desorption of cadmium in aqueous palygorskite, sepiolite, and calcite suspensions: isotherm hysteresis. *Chemosphere*, 65(11), 2178-2184.
- [102] Shirvani, M., Shariatmadari, H., Kalbasi, M., Nourbakhsh, F., & Najafi, B. (2006). Sorption of cadmium on palygorskite, sepiolite and calcite: equilibria and organic ligand affected kinetics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 287(1-3), 182-190.
- [103] Singer, A. (1989). Palygorskite and sepiolite group minerals. *Minerals in soil environments*, 1, 829-872.
- [104] Smičiklas, I., Onjia, A., Raičević, S., Janačković, Đ., & Mitrić, M. (2008). Factors influencing the removal of divalent cations by hydroxyapatite. *Journal of Hazardous Materials*, 152(2), 876-884.
- [105] Sohi, S., Lopez-Capel, E., Krull, E., & Bol, R. (2009). Biochar, climate change and soil: A review to guide future research. *CSIRO Land and Water Science Report*, 5(09), 17-31.
- [106] Soliman, E. M., Ahmed, S. A., & Fadl, A. A. (2011). Reactivity of sugar cane bagasse as a natural solid phase extractor for selective removal of Fe (III) and heavy-metal ions from natural water samples. *Arabian Journal of Chemistry*, 4(1), 63-70.
- [107] Sparks, D. L. (2003). Environmental soil chemistry: An overview. Environmental soil chemistry. San Diego, California, 1-42.
- [108] Srivastava, V. C., Mall, I. D., & Mishra, I. M. (2007). Adsorption thermodynamics and isosteric heat of adsorption of toxic metal ions onto bagasse fly ash (BFA) and rice husk ash (RHA). *Chemical Engineering Journal*, 132(1-3), 267-278.
- [109] Taylor, P., & Mason, J. (2010). Biochar Production Fundamentals (capítulo 9) en: Taylor, P (ed.). *The Biochar Revolution: Transforming Agriculture & Environment*.

- [110] Uchimiya, M., Chang, S., & Klasson, K. T. (2011). Screening biochars for heavy metal retention in soil: role of oxygen functional groups. *Journal of Hazardous Materials*, 190(1-3), 432-441.
- [111] Uchimiya, M., Lima, I. M., Thomas Klasson, K., Chang, S., Wartelle, L. H., & Rodgers, J. E. (2010). Immobilization of heavy metal ions (Cu^{II} , Cd^{II} , Ni^{II} , and Pb^{II}) by broiler litter-derived biochars in water and soil. *Journal of agricultural and food chemistry*, 58(9), 5538-5544.
- [112] Wang, F. Y., Wang, H., & Ma, J. W. (2010). Adsorption of cadmium (II) ions from aqueous solution by a new low-cost adsorbent—Bamboo charcoal. *Journal of hazardous materials*, 177(1-3), 300-306.
- [113] Wang, X., & Liu, X. (2004). Effect of pH and concentration on the diffusion of radiostrontium in compacted bentonite—a capillary experimental study. *Applied radiation and isotopes*, 61(6), 1413-1418.
- [114] Wuana, R. A., & Okieimen, F. E. (2011). Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *Isrn Ecology*, 2011.
- [115] Yaman, S. (2004). Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy conversion and management*, 45(5), 651-671.
- [116] Yao, Y., Gao, B., Fang, J., Zhang, M., Chen, H., Zhou, Y., ... & Yang, L. (2014). Characterization and environmental applications of clay–biochar composites. *Chemical Engineering Journal*, 242, 136-143.
- [117] Yoo, J. Y., Choi, J., Lee, T., & Park, J. W. (2004). Organobentonite for sorption and degradation of phenol in the presence of heavy metals. *Water, air, and soil pollution*, 154(1-4), 225-237.
- [118] Zamalloa, C., Vulsteke, E., Albrecht, J., & Verstraete, W. (2011). The techno-economic potential of renewable energy through the anaerobic digestion of microalgae. *Bioresource technology*, 102(2), 1149-1158.
- [119] Zhao, P. (2009). *Removal of Lead from Aqueous Solutions by Vermiculite*. ProQuest.
- [120] Zhou, Y. T., Nie, H. L., Branford-White, C., He, Z. Y., & Zhu, L. M. (2009). Removal of Cu^{2+} from aqueous solution by chitosan-coated magnetic nanoparticles modified with α -ketoglutaric acid. *Journal of colloid and interface science*, 330(1), 29-37.

Abstract

Progress of human civilization, population proliferation and application of new technologies have led to various pollutants entering the environment and contamination of water and soil resources. These pollutants can be mentioned to the heavy and toxic metals such as lead and cadmium, which cause major problems for the health of live organisms. The use of cheap and efficient materials to remove this type of pollutants can be economically useful. In this study with method of adsorption, removal of these toxic metals from water by three adsorbents, Sepiolite clay, corn biochar, and complex of clay and biochar were investigated. The aim of this study was to compare these three adsorbents for removal of heavy metals. FTIR and SEM analyses were used to characterize these adsorbents. The effective parameters on the adsorption process include: adsorbents capability by changing the initial concentration of lead and cadmium and presence of adsorbents was examine with contact time changes. The absorption capacity of adsorbents enhanced by increasing concentration in lead from 50 to 1500 mg/l and cadmium from 150 to 800 mg/l, but absorption percentage decreased with increasing concentration. The results showed that the maximum adsorption capacity of lead and cadmium was related to the corn biochar. However, the complex of clay and biochar was more adsorption capacity than the clay. In order to study the adsorption mechanism, the langmuir and freundlich isotherm for each element and adsorbent showed that the adsorption of lead and cadmium by the adsorbents followed by both models but in lead, lanngmuir model and in cadmium, freundlich model showed the best fit with the experimental data by having the highest having the highest coefficient of determination (R^2) and the lowest sum of squares error (SSE). The effect of contact time on the adsorption was investigated and it was found that the adsorption efficiency improved by increasing contact time. The fitting of pseudo first order, pseudo second order, elovich and intraparticle diffusions equations models was performed for lead in concentrations of 600, 1000 and 1500 mg/l and for cadmium in concentrations of 150 and 600 mg/l at 30 to 1440 minutes. The elovich model for lead in concentration of 500 mg/l and for cadmium in concentrations of 150 and 600 mg/l and pseudo second order model for concentrations of 1000 and 1500 mg/l showed the best fit to the experimental data. Based on the results obtained from the adsorption experiments, it can be stated that corn biochar in comparison to complex of clay and biochar and complex of clay and biochar in comparison with clay has high ability to removing heavy metals from polluted waters that can be used as a cheap and effective adsorbent for removal of pollutants such as lead and cadmium.

Keywords: lead, cadmium, adsorption, sepiolite clay, biochar



Shahrood University of
Technology

Faculty of Agriculture
M.Sc. Thesis in Water Structures Engineering

Removal of cadmium and lead from aqueous solution by clay and biochar

By: Soroush Soleymanian

Supervisor:
Dr Zahra Ganji
Dr Vajiheh Dorostkar

Advisor:
Dr Mohammad Hadi Movahednejad
Dr Mashallah Rezakazemi

February, 2021