

## Research Paper

# Removal of Pb from Aqueous Solution Using Sepiolite Clay, Corn Biochar, and Clay-Biochar Complex

Soroosh Soleymanian<sup>1</sup>, Zahra Ganji Norouzi<sup>2\*</sup>, Vajihah Dorostkar<sup>3</sup>, Mohammad Hadi Movahednejad<sup>4</sup>, Mashallah Rezakazemi<sup>5</sup>

<sup>1</sup> MS. Graduated Student, Soil and Water Department, Faculty of Agriculture, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran (soroushsoleymanian@gmail.com)

<sup>2</sup> Assistant Professor, Soil and Water Department, Faculty of Agriculture, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran (z\_ganji@shahroodut.ac.ir)

<sup>3</sup> Assistant Professor, Soil and Water Department, Faculty of Agriculture, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran (vdorostkar@shahroodut.ac.ir)

<sup>4</sup> Assistant Professor, Soil and Water Department, Faculty of Agriculture, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran (mhmovahed@shahroodut.ac.ir)

<sup>5</sup> Associate Professor, Faculty of Chemical and Materials Engineering, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran (rezakazemi@shahroodut.ac.ir)



10.22125/IWE.2023.169907

Received:  
**September 6, 2021**

Accepted:  
**December 27, 2021**

Available online:  
**April 18, 2023**

**Keywords:**  
lead, adsorbent, sepiolite, biochar, Langmuir model, Elovich model, adsorption kinetics model.

## Abstract

Increasing population and water consumption in agriculture and industry sectors enhanced the entry of various pollutants into the environment and water resources. In this study, the removal of lead from water by three adsorbents, sepiolite clay, corn biochar, and corn biochar-clay complex were investigated. For this purpose, the adsorption isotherms and kinetics were performed by the three studied adsorbents. By increasing the concentration in lead from 50 to 1500 mg L<sup>-1</sup>, the absorption capacity of the adsorbents increased, but the absorption percentage decreased. The results showed that the lead highest absorption capacity is related to the corn biochar adsorbent, while the clay-biochar complex had a higher absorption capacity than the clay adsorbent. To study the absorption process, Langmuir and Freundlich's isotherms were checked for each adsorbent and it was found that the absorption of lead follows both models, but the Langmuir model with the highest coefficient of explanation (R<sup>2</sup>) and the lowest sum of squared standard error (SSE) has the best fit. The effect of contact time with the adsorbent on the absorption rate was investigated and it was found that the absorption efficiency increased with increasing contact time. The pseudo-first-order, pseudo-second-order, Elovich and intraparticle diffusion kinetic models were fitted for lead at concentrations of 600, 1000 and 1500 mg L<sup>-1</sup> in 30 to 1440 min. The Elovich model at the concentration of 500 mg/L and the pseudo-second order model at the concentrations of 1000 and 1500 mg/L showed the best fit with the laboratory data. At low concentrations, the clay-biochar complex showed better absorption performance, but biochar was a better absorber with increasing lead concentration than the other two adsorbents.

\* **Corresponding Author:** Zahra Ganji Norouzi

**Address:** Soil and Water Department, Faculty of Agriculture, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran,

**Email:** z\_ganji@shahroodut.ac.ir  
**Tel:** 02332544021

## 1. Introduction

In the future, water resources will be more at risk of pollution than limited water availability. Lead has no biological role and is toxic even in small amounts. Adsorption is one of the most suitable methods that has been used to remove heavy metal ions from aqueous media due to low cost, high efficiency, and ease of operation. Coal produced from plant biomass and agricultural waste during the pyrolysis process is called biochar. This process is the slow and gradual burning of organic matter in the deficiency or absence of oxygen. Chen et al. (2011) reported that biochar prepared from plant wastes such as pine wood, crop residues, forest wood, corn straw, and sugar beet can absorb lead, copper, zinc, and chromium from aqueous solutions (Chen et al., 2011). Recently, the tendency to use clay minerals as natural adsorbents has been widely used to remove heavy metals from effluents contaminated with these metals (Kubilay et al., 2007). This study aims to use biochar from natural corn waste obtained from oil production plants in combination with sepiolite clay in wastewater treatment to remove lead for use in agriculture.

## 2. Materials and Methods

In this study, to investigate the removal of lead from aqueous media, sepiolite clay, biochar produced from corn plant residues and the combination of clay and biochar were used. Infrared spectroscopy (FTIR) experiments were performed on complex clay, corn biochar, and clay-biochar complex samples. To determine the structure of the adsorbents, scanning electron microscopy (SEM) images of clay, corn biochar, and clay-biochar complex were taken. To prepare a solution containing Pb, lead nitrate salt (MERK) with a molar mass of 331.2 g / mol was used. In this study, the removal of Pb metal from water by three adsorbents including sepiolite clay, corn biochar and clay-biochar complex were investigated. For this purpose, experiments related to adsorption isotherms and adsorption kinetics were performed by the three adsorbents. This study used Langmuir and Freundlich models to predict the adsorption isotherm parameters (Sheikhhosseini et al., 2006). Kinetic experiments were performed at 25 ° C for 30 to 1440 min. Various kinetic models such as quasi-first order (Liang et al., 2013), second order quasi (Liang et al., 2013), Elovich and intra-particle scattering were used to predict the kinetic adsorption parameters (Özcan et al., 2009).

## 3. Results

Comparison of the functional groups of sepiolite clay, clay-biochar complex and corn biochar by FTIR infrared spectroscopy showed that the combination of clay-biochar complex occurred well and the functional groups bore results from the combination of clay and biochar groups. The results of SEM scanning electron microscopy showed that the sepiolite clay had a needle-shaped morphology with small cavities and pores, the corn biochar had many holes and cavities in the form of a honeycomb, and the clay-biochar complex also had cavities with the presence of clay, which indicates it is a good platform for trapping ions.

## 4. Discussion and Conclusion

The adsorption capacity for all three adsorbents increased with increasing the initial concentration of Pb. The highest amount of adsorption capacity at a concentration of 1500 mg L<sup>-1</sup> was related to corn biochar adsorbent. The adsorption percentage in biochar adsorbent increased from 50 to 600 mg L<sup>-1</sup> and then decreased. The Langmuir model showed a better fit with the laboratory data on Pb adsorption for all studied adsorbent. According to the Langmuir model, the maximum adsorbed Pb is related to the biochar. In Pb adsorption kinetics at a concentration of 500 mg L<sup>-1</sup>, the Alovich model fit better fit with laboratory data. At this concentration, the adsorption rate of biochar was higher than other adsorbents. The quasi-second-order model showed the best fit with laboratory data at concentrations of 1000 and 1500 mg L<sup>-1</sup>.

## 5. Six important references

- 1) Chen, X., G. Chen, L. Chen, Y. Chen, J. Lehmann, M. B. McBride and A. G. Hay. 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.
- 2) Kubilay, Ş., R. Gürkan, A. Savran and T. Şahan. 2007. Removal of Cu (II), Zn (II) and Co (II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite. *Adsorption*, 13(1), 41-51.

- 3) Lazarević, S., I. Janković-Častvan, D. Jovanović, S. Milonjić, D. Janačković and R. Petrović. 2007. Adsorption of Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Sr<sup>2+</sup> ions onto natural and acid-activated sepiolites. *Applied Clay Science*, 37(1-2), 47-57.
- 4) Sheikhsosseini, A., M. Shirvani, H. Shariatmadari, F. Zvomuya and B. Najafic. 2014. Kinetics and thermodynamics of nickel sorption to calcium-palygorskite and calcium-sepiolite: A batch study. *Geoderma*, 217, 111-117.
- 5) Liang, X., Y. Xu, L. Wang, Y. Sun, D. Lin, Y. Sun and Q. Wan. 2013. Sorption of Pb<sup>2+</sup> on mercapto functionalized sepiolite. *Chemosphere*, 90(2), 548-555.
- 6) Özcan, A. S., Ö. Gök and A. Özcan. 2009. Adsorption of lead (II) ions onto 8-hydroxy quinoline-immobilized bentonite. *Journal of Hazardous materials*, 161(1), 499-509.

### Conflict of Interest

Authors declared no conflict of interest.

## استفاده از رس سپیولیت، زغال زیستی ذرت و کمپلکس رس-زغال زیستی در حذف سرب از محیط‌های آبی

سروش سلیمانیان<sup>۱</sup>، زهرا گنجی نوروژی<sup>۲\*</sup>، وجیهه درستکار<sup>۳</sup>، محمد هادی موحد نژاد<sup>۴</sup>، ماشالله رضا کاظمی<sup>۵</sup>

تاریخ ارسال: ۱۴۰۰/۰۶/۱۵

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۰/۰۶

مقاله پژوهشی

### چکیده

با افزایش روزافزون جمعیت و افزایش مصرف آب در بخش‌های کشاورزی و صنعت، ورود آلاینده‌های مختلف به محیط‌زیست و منابع آب‌و خاک افزایش یافته است. در این مطالعه با روش جذب، حذف فلز سرب از آب توسط سه جاذب رس سپیولیت، زغال زیستی ذرت و کمپلکس رس-زغال زیستی ذرت بررسی شد. برای این منظور آزمایش مربوط به هم‌دمای جذب و سینتیک جذب توسط سه جاذب مورد مطالعه انجام شد. با افزایش غلظت در سرب از ۵۰ تا ۱۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر ظرفیت جذب جاذب‌ها افزایش، اما درصد جذب کاهش یافت. نتایج نشان داد که بیشترین ظرفیت جذب در سرب مربوط به جاذب زغال زیستی ذرت می‌باشد، این در حالی است که کمپلکس رس-زغال زیستی از جاذب رس ظرفیت جذب بیشتری داشت. جهت مطالعه فرآیند جذب، هم‌دمای لانگمویر و فروندلیچ برای هر جاذب بررسی گردید و مشخص شد جذب توسط جاذب‌ها از هر دو مدل تبعیت می‌کند اما مدل لانگمویر با داشتن بالاترین ضریب تبیین ( $R^2$ ) و کمترین مجموع مربعات خطای معیار (SSE) بهترین برازش را با داده‌های آزمایشگاهی نشان داد. اثر زمان تماس با جاذب بر میزان جذب بررسی و مشخص شد که رلندمان جذب با افزایش زمان تماس افزایش یافت. برازش مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، الوویچ و پخشیدگی درون ذره‌ای برای سرب در غلظت‌های ۶۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در زمان‌های ۳۰ تا ۱۴۴۰ دقیقه انجام یافت. مدل الوویچ در غلظت ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر سرب و مدل شبه مرتبه دوم در غلظت‌های ۱۰۰۰ و ۱۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر بهترین برازش را با داده‌های آزمایشگاهی نشان داد. در غلظت‌های پایین، کمپلکس رس-زغال زیستی عملکرد بهتری در جذب نشان داد ولی با افزایش غلظت سرب، زغال زیستی جاذب بهتری نسبت به دو جاذب دیگر بود.

واژه‌های کلیدی: سرب، جاذب، سپیولیت، زغال زیستی، مدل لانگمویر، مدل الوویچ، مدل سینتیک جذب

<sup>۱</sup> کارشناسی ارشد گروه آب و خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران (soroushsoleymanian@gmail.com)

<sup>۲\*</sup> استادیار گروه آب و خاک، دانشکده مهندسی کشاورزی، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران (z\_ganji@shahroodut.ac.ir)

<sup>۳</sup> استادیار گروه آب و خاک، دانشکده مهندسی کشاورزی، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران (vdorostkar@shahroodut.ac.ir)

<sup>۴</sup> استادیار گروه آب و خاک، دانشکده مهندسی کشاورزی، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران (mhmovahed@shahroodut.ac.ir)

<sup>۵</sup> دانشیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و مواد، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران (rezakazemi@shahroodut.ac.ir)



## مقدمه

جذب افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت اولیه یون‌های فلزی، تعداد یون‌های در حال رقابت برای واکنش با گروه‌های فعال سطح جاذب بیشتر می‌شود و در نتیجه مکان‌های فعال جاذب اشباع می‌گردند. (پورکیوانی نرگور، ۱۳۹۱). حضور دیگر یون‌های فلزی باعث کاهش جذب یک فلز می‌شود که به دلیل رقابت فلزات برای جذب توسط سطح رخ می‌دهد، هرچند در مقایسه با سیستم تک یونی، ظرفیت جذب زیستی کلی افزایش می‌یابد (کوتاه زاده، ۱۳۹۰).

زغالی را که از زیست‌توده‌های گیاهی و ضایعات کشاورزی طی فرآیند پیرولیز تولید می‌شود زغال زیستی می‌گویند. این فرآیند سوختن کند و آرام مواد آلی در شرایط کمبود یا نبود اکسیژن می‌باشد (Lehmann et al., 2003). 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.

لو و همکاران (۲۰۱۲) مکانیسم جذب سرب از محیط آبی به وسیله زغال زیستی حاصل از لجن را توضیح داده و سه مکانیسم را در این فرآیند پیشنهاد کردند: ۱- تشکیل کمپلکس برون‌کره‌ای به دلیل تبادل فلز با پتاسیم و سدیم موجود در زغال زیستی ۲- تشکیل کمپلکس درون‌کره‌ای فلز با مواد آلی و اکسیدهای فلزی موجود در زغال زیستی و ۳- رسوب سرب به صورت فسفات و سیلیکات (Lu et al., 2012) در گزارشی دیگر بیان گردید که زغال‌های زیستی تهیه‌شده از ضایعات گیاهی مانند چوب کاج، پس‌ماندهای زراعی، چوب جنگلی، نی ذرت و چغندر قند توانایی جذب مقداری سرب، مس، روی و کروم را از محلول‌های آبی دارند (این‌یانگ و همکاران (۲۰۱۲) از زغال زیستی حاصل از بیوماس هضم‌شده به روش بی‌هوازی برای جذب چهار فلز سنگین نیکل، مس، سرب و کادمیوم استفاده کردند (Inyang et al., 2012).

آیپان و همکاران (۲۰۰۴) استفاده از مواد زائد کشاورزی (پیت، باگاس و خاکاره) را به‌عنوان جاذب برای کاهش سرب از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار دادند. اثر

منابع آب در آینده بیش از آن‌که از نظر حجم آب قابل‌دسترس محدود باشند، از نظر آلودگی‌ها در معرض خطر قرار دارند. به همین علت، تأمین آب سالم به نگرانی قابل‌توجهی تبدیل شده است که تا دیروز به کشورهای صنعتی محدود می‌شد، اما امروزه در مورد کشورهای در حال توسعه هم صدق می‌کند (محمدی فتیده، ۱۳۷۷) به علت افزایش آلودگی و صنعتی شدن شهرها، گیاهان تحت تأثیر بازه وسیعی از موادی هستند که باعث آلودگی آب‌و خاک و هوا می‌شوند. جوامع صنعتی، ذرات معلق در هوا و آلاینده‌هایی متشکل از فلزات سنگین در خاک و اثر آن بر روی پوشش گیاهی می‌تواند بسیاری از پارامترهای مربوط به رشد و نمو گیاهان را تحت تأثیر قرار دهد و مانع فعالیت بسیاری از واکنش‌های آنزیمی و متابولیکی در گیاهان شوند (Baycu et al., 2006).

عنصر سرب فاقد هرگونه نقش بیولوژیک بوده و حتی در مقادیر اندک نیز سمی است. ترکیب غیرمعمولی از خواص باعث شده است تا سرب گستره وسیعی از کاربردهای صنعتی را داشته باشد. سرب از نظر انتشار، گسترده‌ترین عنصر سنگین و سمی در محیط‌زیست است که به‌ویژه از زمان مصرف آن در بنزین از پراکنش بسیار وسیعی در سطح جهان برخوردار است. میزان سرب مجاز در آب آبیاری ۵ میلی‌گرم بر لیتر گزارش شده است (بی‌نام، ۱۳۹۴).

جذب یکی از مناسب‌ترین روش‌هایی است که به دلیل هزینه کم، راندمان مناسب و سهولت عملیات برای حذف یون‌های فلزات سنگین از محیط‌های آبی به‌کاربرده شده است. جاذب‌های رایج و عمده‌ای که مورد استفاده قرار می‌گیرند شامل کربن فعال، زئولیت، ری‌ها و مواد پلیمری می‌باشند (Dubey and Gupta, 2005). این جاذب‌ها دارای تخلخل زیادی بوده و سطح کافی را برای جذب به وجود می‌آورند. با این حال، وجود پخشیدگی درون‌ذره‌ای ممکن است منجر به کاهش سرعت و ظرفیت جذب این جاذب‌ها شود (رفیعی و همکاران، ۱۳۹۳).

در فرایند جذب اگرچه با افزایش غلظت اولیه یون‌های فلزی درصد جذب این یون‌ها کاهش می‌یابد، اما ظرفیت

کاتیونی تتراپروپیل آمونیوم برمید (TPABr)، تتراپوتیل آمونیوم برمید (TBABr) و ستیل تری متیل آمونیوم برمید (CTMAB) گزارش شده است (Ali et al., 2011).

این تحقیق باهدف استفاده از زغال زیستی حاصل از پسماند طبیعی ذرت به دست آمده از کارخانه تولید روغن در ترکیب با رس سپیولیت در تصفیه پسابها به منظور حذف فلز سنگین سرب برای استفاده در کشاورزی انجام شد.

### مواد و روشها

در این پژوهش جهت بررسی حذف سرب از محیطهای آبی از رس سپیولیت، زغال زیستی تولیدشده از بقایای گیاه ذرت و ترکیب رس و زغال زیستی استفاده شد (شکل ۱). رس سپیولیت مورد استفاده از شرکت معدنی در کاو واقع در استان خراسان رضوی شهرستان فریمان به صورت پودری تهیه شد.

پوشال ذرت استفاده شده در تهیه زغال زیستی نیز از شرکت زرین ذرت شاهرود تهیه گردید. برای جلوگیری از فاسد شدن، پوشالهای ذرت هوا خشک و پس از آسیاب شدن از الک ۲ میلی متری عبور داده شد. برای پیرولیز و تهیه زغال زیستی، نمونه تهیه شده در کوره با گاز خنثی (نیتروژن) در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۱ ساعت قرار داده شد. برای تهیه کمپلکس رس و زغال زیستی 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 در یک ظرف آزمایشگاهی ریخته شد و مقدار ۱۰ گرم پوشال ذرت آسیاب شده و عبوری از الک ۲ میلی متری به آن اضافه گردید. محلول حاوی رس سپیولیت و پوشال ذرت با استفاده از دستگاه همزن مغناطیسی هم زده شد و پس از آن داخل آون با دمای ۸۰ درجه سانتی گراد برای خشک شدن قرار داده شد. نمونه به دست آمده پس از خشک شدن برای پیرولیز و تهیه کمپلکس رس و زغال زیستی در کوره با گاز خنثی (نیتروژن) در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱ ساعت قرار داده شد.

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. ایزوترمهای فروندلیچ و لانگمویر برازش بهتری بر دادهها داشت (Ayyappan et al., 2004).

اخیراً تمایل به استفاده از کانیهای رسی به عنوان جاذبهای طبیعی به طور گسترده ای در حذف فلزات سنگین از پسابهای آلوده به این فلزات، مورد استفاده قرار گرفته است. دلیل این امر خواص فیزیکی و شیمیایی خاص رسها مانند سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی قابل توجه، ثبات فیزیکی و شیمیایی، خواص ساختمانی متنوع و همچنین فراوانی، سهولت دسترسی، مقرون به صرفه بودن و سازگاری رسها با محیط زیست می باشد (kaya and Oren, 2005; Kubilay et al., 2007). همکاران (۲۰۰۶) در مطالعات خود ظرفیت جذب عناصر سنگین مانند سرب را گزارش کرده و نشان دادند که این کانیها بازده حذف فلزات سنگین را از منابع آلاینده افزایش داده اند و می توان به منزله ماده اصلاحی از آنها استفاده کرد (Shirvani et al., 2006).

حجتی و همکاران (۱۳۹۲) در پژوهشی از کانی سپیولیت به عنوان یک جاذب در جلوگیری از آبهویی عناصر سرب استفاده نمودند. نتایج نشان داد که کاربرد کانی سپیولیت آبهویی عناصر سرب و روی را در مقایسه با تیمار شاهد به طور معنی داری کاهش می دهد (حجتی و همکاران، ۱۳۹۲). لازارویچ و همکاران (۲۰۰۷) نیز نشان دادند که سپیولیت طبیعی صربستان از سپیولیت اسیدی برای حذف عناصر سرب، کادمیوم و استرانسیم از پسابهای آلوده مناسب تر است (Lazarević et al., 2007). رفیعی و همکاران (۱۳۹۳) به منظور بررسی جذب سرب به وسیله رسهای سپیولیت و بنتونیت طبیعی و اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی ستیل تری متیل آمونیوم برمید، مطالعه ای انجام دادند. در این پژوهش مدل فروندلیچ فرآیند جذب سرب به وسیله جاذبها را بهتر توصیف نمود (رفیعی و همکاران، ۱۳۹۳). در مطالعه دیگری نیز افزایش جذب سرب به وسیله زئولیت پس از اصلاح با سورفکتانت های



شکل (۱) زغال زیستی ذرت (الف)، رس سیپولیت (ب) و کمپلکس رس و زغال زیستی (ج) استفاده شده در آزمایش‌ها

۲۴ ساعت در ۱۸۰ دور بر دقیقه تکان داده شدند. پس از گذشت این زمان، نمونه‌ها با ۲۵۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شده و سپس با استفاده از کاغذ صافی محلول تعادلی از بخش جامد جدا و به ظرف دیگری منتقل گردید. در انتها، غلظت تعادلی سرب در محلول‌ها به وسیله دستگاه جذب اتمی تعیین شد. برای بررسی غلظت محلول‌ها و اندازه‌گیری مقدار سرب جذب شده از دستگاه جذب اتمی Sens AA ساخت کشور استرالیا استفاده شد (نبی زاده و همکاران، ۱۳۹۷).

پس از انجام آزمایش‌ها جذب اتمی مقدار یون‌های جذب شده به وسیله جاذب‌ها (ظرفیت جذب)، از تفاوت غلظت اولیه و غلظت تعادلی یون‌ها در محلول باقی‌مانده با استفاده از رابطه ۱ محاسبه و به صورت تابعی از غلظت تعادلی ترسیم گردید (رفیعی و همکاران، ۱۳۹۳).

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{W} \quad (1)$$

درصد جذب یون‌ها نیز از تفاضل غلظت اولیه و تعادلی با استفاده از رابطه ۲ به دست آمد:

$$Sorption(\%) = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad (2)$$

که در آن  $C_o$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت‌های اولیه و تعادلی محلول سرب (میلی‌گرم بر لیتر)،  $V$  حجم محلول سرب (لیتر) و  $W$  جرم جاذب (گرم) مورد استفاده می‌باشد. در این پژوهش از مدل‌های لانگمویر (معادله ۳) و فروندلیچ (معادله ۴) برای پیش‌بینی پارامترهای هم‌دمای جذب استفاده شد (Sheikhhosseini et al., 2006). مدل‌های اشاره شده از طریق رگرسیون غیرخطی با استفاده

آزمایش‌های مربوط به طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) برای نمونه‌های رس، زغال زیستی ذرت و کمپلکس رس و زغال زیستی در محدوده طول موج ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ بر سانتی-متر توسط دستگاه Fourier Transform Infrared Spectrometer شرکت Bruker مدل Tensor27 ساخت کشور آلمان در دمای اتاق انجام گردید.

تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مربوط به نمونه‌های رس، زغال زیستی ذرت و کمپلکس رس و زغال زیستی توسط دستگاه VEGA III LMU ساخت شرکت TESCAN کشور جمهوری چک ثبت شد.

#### آماده‌سازی محلول‌های حاوی سرب

جهت تهیه محلول حاوی سرب از نمک نترات سرب (MERCK) با جرم مولی ۳۳۱٫۲ گرم بر مول استفاده شد. برای این منظور ابتدا محلول مادر ۲۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر با اضافه کردن مقدار ۳٫۲ گرم نمک در ۱۰۰۰ میلی‌گرم آب مقطر تهیه و سپس غلظت‌های مورد نیاز (۱۵۰۰، ۱۰۰۰، ۶۰۰، ۲۰۰ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) از طریق رقیق‌سازی محلول مادر با آب مقطر تهیه شد.

#### هم‌دمای جذب

برای بررسی هم‌دمای جذب مقدار ۰٫۱۵ گرم از هر کدام از جاذب‌ها (رس، زغال زیستی ذرت و کمپلکس رس و زغال زیستی) در ظروف سانتریفیوژ از جنس پلی‌اتیلن توزین و به هر کدام مقدار ۲۰ میلی‌لیتر از محلول‌های حاوی سرب با غلظت‌های تهیه شده در سه تکرار اضافه گردید. برای هر سطح غلظت به کاررفته، نمونه شاهد بدون حضور جاذب نیز مورد استفاده قرار گرفت. نمونه‌ها به مدت

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad (۶)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (۷)$$

$$q_t = k_i t^{0.5} + I \quad (۸)$$

که در این معادلات  $q_t$  و  $q_e$  به ترتیب یون‌های فلزی جذب شده (میلی‌گرم بر گرم) در زمان  $t$  و تعادل،  $t$  زمان (دقیقه) و  $k_1$  ثابت سرعت معادله شبه مرتبه اول (بر دقیقه)،  $k_2$  (گرم بر میلی‌گرم دقیقه) ثابت سرعت معادله شبه مرتبه دوم،  $\beta$  ثابت واجذب (گرم بر میلی‌گرم)،  $\alpha$  سرعت جذب اولیه (میلی‌گرم بر گرم دقیقه) و  $k_i$  (میلی‌گرم بر گرم مجذور دقیقه) ثابت سرعت پخشیدگی درون ذره‌ای و  $I$  ثابت مربوط به ضخامت لایه‌مرزی (میلی‌گرم بر گرم) می‌باشد.

برای داده‌های جذب در سه غلظت و سه جاذب و مجموعاً ۹ سطح، مدل‌های بالا روی داده‌ها برازش داده شد. این مدل‌ها از روش رگرسیون غیرخطی در solver نرم‌افزار اکسل اجرا گردید. سپس بر اساس مقدار ضرایب تبیین ( $R^2$ ) و مجموع مربعات خطای برآورد (SSE) مورد مقایسه قرار گرفتند

این پژوهش به صورت آزمون فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با سه تکرار انجام شد. فاکتورهای مستقل شامل نوع جاذب (رس، زغال زیستی و کمپلکس رس و زغال زیستی) و غلظت سرب (۱۵۰۰، ۱۰۰۰، ۶۰۰، ۲۰۰ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) و فاکتور وابسته شامل ظرفیت جذب ( $q_e$ ) و درصد جذب است. مقایسه میانگین با روش دانکن انجام گرفت. تجزیه و تحلیل تمامی مراحل طرح آماری با استفاده از نرم‌افزار SPSS18 انجام شد.

## نتایج و بحث

### آزمایش FTIR

به منظور تعیین گروه‌های عاملی موجود در هر جاذب از آنالیز نمونه‌ها توسط روش FTIR استفاده شد. نتایج مربوط به طیف مادون قرمز جاذب‌های زغال زیستی ذرت و کمپلکس رس و زغال زیستی در **Error! Reference source not found.** (الف) ارائه شده است. طول موج  $cm^{-1}$  ۳۴۲۰/۶۳ در زغال زیستی ذرت و کمپلکس رس و زغال

از solver در محیط نرم‌افزار Excel برازش داده شدند و بر اساس مقدار ضرایب تبیین ( $R^2$ ) و مجموع مربعات خطای برآورد (SSE) مورد مقایسه قرار گرفتند.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (۳)$$

$$q_e = K_F C_e^N \quad (۴)$$

که در این روابط  $q_e$  مقدار سرب جذب شده توسط جاذب (میلی‌گرم بر گرم) در حالت تعادل،  $q_m$  حداکثر سرب جذب شده (میلی‌گرم بر گرم)،  $K_L$  ثابت جذب لانگمویر (لیتر بر میلی‌گرم)،  $K_F$  ثابت معادله فروندلیچ (میلی‌گرم بر گرم) و  $N$  (بدون بعد) ثابت فروندلیچ می‌باشد.

### آزمایش‌های سینتیک

آزمایش‌های سینتیک در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و در فاصله زمانی ۳۰ تا ۱۴۴۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. برای این آزمایش‌ها ۰/۱۵ گرم از جاذب‌ها همراه با ۲۰ میلی‌لیتر محلول سرب با غلظت‌های ۵۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در ۱۸۰ دور بر دقیقه در سه تکرار مخلوط گردید. سوسپانسیون نمونه‌ها پس از سپری شدن زمان‌های ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰، ۴۸۰، ۹۶۰ و ۱۴۴۰ دقیقه، در ۲۵۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ و محلول‌ها از فاز جامد جدا گردید. سپس با استفاده از کاغذ صافی محلول‌ها به ظرف دیگری منتقل شد و با استفاده از دستگاه جذب اتمی غلظت نهایی اندازه‌گیری شد. برای اطمینان از رسوب سرب بر روی دیواره ظروف سانتریفیوژ، نمونه‌های شاهد بدون حضور جاذب در زمان‌های مختلف نیز در نظر گرفته شد (Liang et al., 2013).

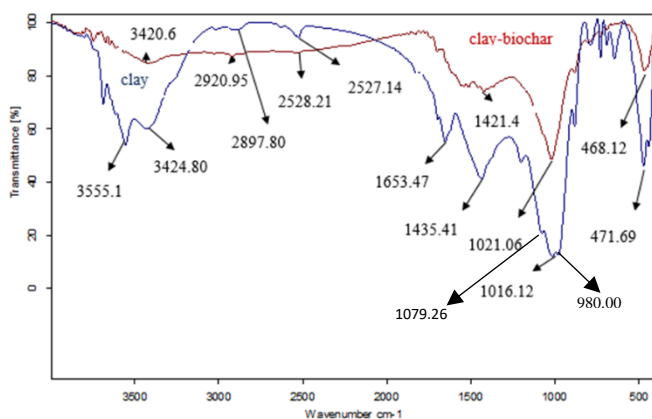
برای بررسی مکانیسم جذب و کنترل مراحل سرعت واکنش نظیر انتقال جرم و پیشرفت واکنش‌های شیمیایی، مدل‌های سینتیکی کاربرد دارند. مدل‌های سینتیکی مختلفی مانند شبه مرتبه اول (Liang et al., 2013) (معادله ۵)، شبه مرتبه دوم (Liang et al., 2013) (معادله ۶)، الوویچ (معادله ۷) و پخشیدگی درون ذره‌ای (معادله ۸) برای پیش‌بینی پارامترهای سینتیک جذب به کار برده شد (Özcan et al., 2009).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (۵)$$





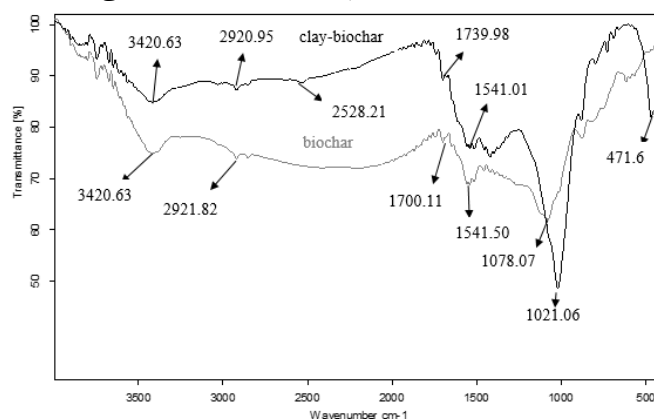
به نوسان‌های (C - H) در گروه‌های متیل و متیلن می‌باشد که ترکیب زغال زیستی با رس تغییر چندانی در شدت پیک ایجاد نکرده است. طول موج‌های  $1435/41 \text{ cm}^{-1}$  در جذب رس و  $1421/4 \text{ cm}^{-1}$  در کمپلکس رس و زغال زیستی مربوط به آلکان (C - H) است (Coates, 2006)، که در کمپلکس رس و زغال زیستی شدت این باند کاهش یافت. باندهای  $1016/12 \text{ cm}^{-1}$  در رس و  $1021/06 \text{ cm}^{-1}$  در کمپلکس رس و زغال زیستی مربوط به ارتعاشات حلقه سیکلوهگزان ( $\text{CH}_2$ ) است (Coates, 2006) که با ترکیب رس و زغال زیستی از شدت این پیک کاسته شد. پیک‌های  $471/69 \text{ cm}^{-1}$  در رس و  $468/12 \text{ cm}^{-1}$  در کمپلکس رس و زغال زیستی مربوط به گروه تیول‌ها (S - S) بوده که شدت این گروه در رس بیشتر است (Coates, 2006).



(ب)

زیستی مربوط به گروه الکل‌ها با پیوند هیدروژنی یا فنول‌ها ( $O - H$ ) است (Liu et al., 2013; Yaman, 2004) که در کمپلکس رس و زغال زیستی شدت این پیک کمتر است. پیک  $2828/21 \text{ cm}^{-1}$  در کمپلکس رس و زغال زیستی که نمایانگر وجود گروه کربوکسیلیک اسیدها با پیوند هیدروژنی ( $O - H$ ) است در جذب زغال زیستی وجود ندارد. پیک‌های  $1700/11 \text{ cm}^{-1}$  در زغال زیستی ذرت و  $1739/98 \text{ cm}^{-1}$  در کمپلکس رس و زغال زیستی نمایانگر وجود گروه آلدهید ( $C = O$ ) است (Coates, 2006).

نتایج مربوط به طیف‌سنجی مادون قرمز جاذب‌های سپیولیت و کمپلکس رس و زغال زیستی در **Error!** **Reference source not found.** (ب) ارائه شده است. باند قرار گرفته در محدوده  $2897/80 \text{ cm}^{-1}$  در جذب رس و  $2920/95 \text{ cm}^{-1}$  در کمپلکس رس و زغال زیستی مربوط



(الف)

شکل (۲): طیف‌سنجی مادون قرمز زغال زیستی ذرت (biochar) و کمپلکس رس و زغال زیستی ذرت (الف) و رس سپیولیت (clay) و کمپلکس رس و زغال زیستی ذرت (ب)

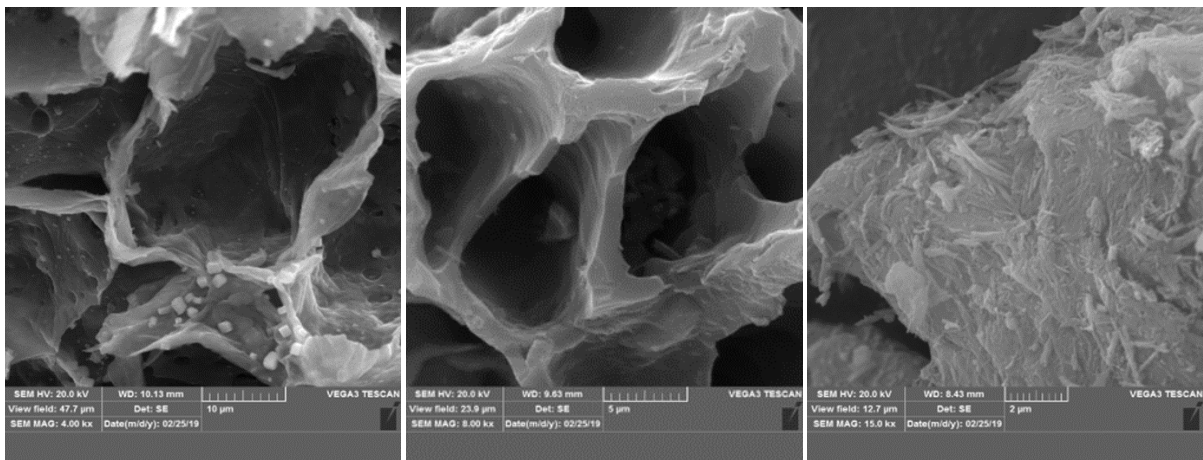
در این پژوهش برای بررسی مورفولوژی سطح جاذب‌ها و تعیین اندازه ذرات جاذب‌های سپیولیت، زغال زیستی ذرت و کمپلکس رس و زغال زیستی از دستگاه SEM استفاده شد. در تصاویر مربوط به جاذب رس سپیولیت (**Error! Reference source not found.**) مورفولوژی سوزنی شکل همراه با خلل و فرج (الف) مشاهده می‌شود و تصویر جاذب زغال زیستی ذرت (**Error! Reference source not found.**) نمایانگر سطوح نامنظم زغال‌های زیستی همراه با روزنه‌های سطحی و حفرات داخلی بسیار زیادی است که نشانگر امکان ورود

پیک  $1079/26 \text{ cm}^{-1}$  در رس و  $1021/06 \text{ cm}^{-1}$  در زغال زیستی (شکل ۲) مربوط به ترکیبات اکسید سیلیکون ( $Si-O-Si$ ,  $Si-O-$ ) است (Coates, 2006) که با توجه به نوع رس این ترکیب عاملی در رس توجه می‌شود. در حالی که با ترکیب رس و زغال زیستی این پیک دیده نمی‌شود، که ممکن است در ترکیب رس و زغال زیستی آنیون فوق خنثی شده باشد. گروه‌های عاملی  $Si-O$  یکی از آنیون‌های مهم در جذب فلزات سنگین در رس بوده که این آنیون در زغال زیستی نیز قابل مشاهده است (رفیعی و همکاران، ۱۳۹۳).

نتایج آزمون SEM

کمپلکس رس و زغال زیستی بوده، حضور ذرات رس بر دیواره‌ی حفرات زغال زیستی مشهود است که این امر باعث به وجود آمدن سطحی زبر در جاذب شده که می‌تواند با توجه به اشغال قسمتی از حفرات زغال زیستی برای فرآیند جذب بهتر از زغال زیستی عمل کند (Premarathna et al., 2019). البته پوشش بیش‌ازحد زغال زیستی با ذرات رس باعث انسداد منافذ شده و می‌تواند منجر به کاهش ظرفیت جذب کمپلکس رس و زغال زیستی شود (Fosso-Kankeu et al., 2016; Yao et al., 2014).

یون‌ها به داخل آن‌ها می‌باشد. با افزایش دمای پیرولیز، به دلیل فرار موادی مانند سلولز و همی سلولز و ایجاد کانال در حین پیرولیز میزان روزنه‌ها و حفرات داخلی زغال زیستی افزایش می‌یابد (Chen et al., 2008; Ahmad et al., 2012). سلولز و همی سلولز در ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد تجزیه می‌شوند و زغال زیستی با ساختار لانه‌ی زنبور ایجاد می‌کنند که قطر منافذ آن در حدود ۴۰-۵ میکرومتر است (Lee et al., 2013). در **Error!** Reference source not found. (ج) که مربوط به



(ج)

(ب)

(الف)

شکل (۳): تصاویر SEM مربوط به رس سپیولیت (الف)، زغال زیستی ذرت (ب) و کمپلکس رس و زغال زیستی (ج)

(**Error!** Reference source not found.) انجام گرفت.

نتایج نشان داد اثر متقابل و اثرات اصلی برای تمام پارامترها در سطح یک درصد معنادار شد.

جدول (۱): تجزیه واریانس اثر نوع جاذب و غلظت جاذب بر ظرفیت جذب (qe) و درصد جذب سرب

### آزمایش جذب

تجزیه واریانس اصلی با آزمون فاکتوریل برای دو فاکتور ظرفیت جذب (qe) و درصد جذب برای محلول سرب

میانگین مجموع مربعات (MS)			
ظرفیت جذب qe	درصد جذب	درجه آزادی	تیمارها
۶۰۳۱۹۰**	۱۳۳۶۰۸**	۲	نوع جاذب
۳۱۹۵۲۱۸۴**	۷۰۶۷۸۶**	۴	غلظت
۴۱۶۶۶۹**	۵۲۸۶۰۱**	۸	اثر متقابل (جاذب × غلظت)
۰/۰۱۲	۰/۰۰۸	۳۰	خطا
۰/۰۰۱	۰/۰۰۱	-	ضریب تغییرات CV

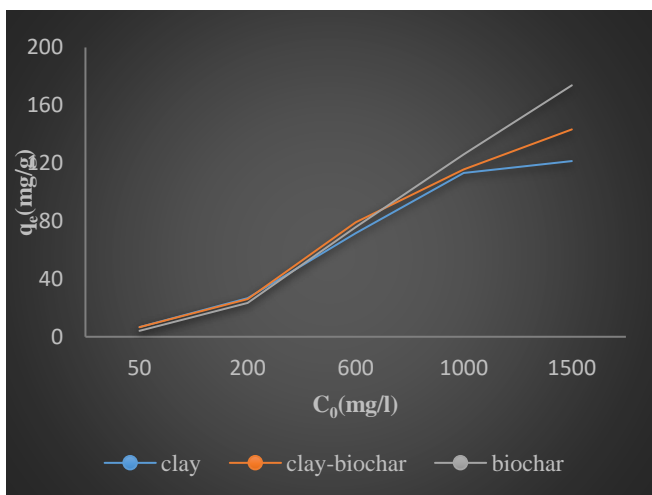
\*\* در سطح یک درصد معنی‌دار، \* در سطح ۵ درصد معنی‌دار و ns غیر معنی‌دار



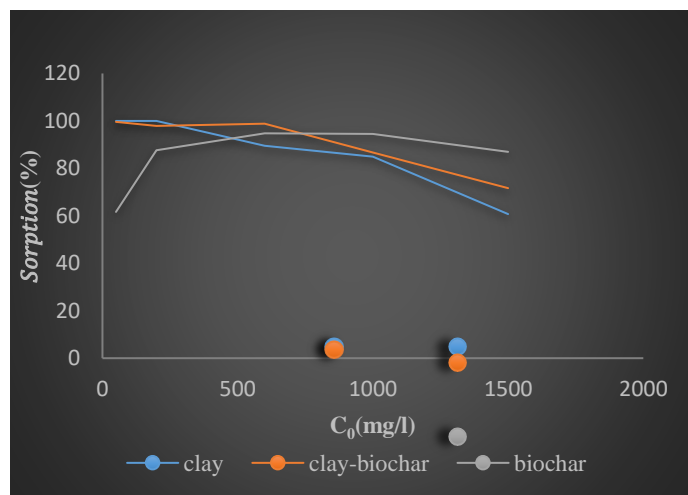
سرب به راحتی جذب می‌شود. اما در غلظت‌های اولیه زیاد، کل مکان‌های جذب در دسترس محدود است و منجر به کاهش درصد جذب سرب می‌شود (Wang et al., 2010). بر اساس نتایج به دست آمده ظرفیت جذب کمپلکس رس و زغال زیستی نسبت به رس بیشتر بوده در صورتی که کمپلکس رس و زغال زیستی نسبت به زغال زیستی ظرفیت کمتری دارد (Yao et al., 2014). از دلایل کاهش ظرفیت و درصد جذب کمپلکس نسبت به زغال زیستی می‌توان به نتیجه آزمون FTIR اشاره نمود. بر اساس نتایج این آزمون گروه‌های عاملی  $Si-O$  در کمپلکس از بین رفته که احتمالاً موجب کاهش جذب سرب شده است (رفیعی و همکاران، ۱۳۹۳؛ Coates, 2006). 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 زغال زیستی نسبت به رس بیشتر بوده و در زغال زیستی حداکثر ظرفیت جذب از کمپلکس رس و زغال زیستی بیشتر می‌باشد. وجود حفرات بیشتر در کمپلکس رس و زغال زیستی سبب افزایش ظرفیت این جاذب‌ها نسبت به رس شده است، این در حالی است که پوشش زغال زیستی توسط رس باعث انسداد منافذ و در نتیجه کاهش ظرفیت جذب می‌شود (Yao et al., 2014; Fosso-Kankeu et al., 2016).

### اثر غلظت اولیه فلز سرب بر ظرفیت و درصد جذب

اثر غلظت اولیه سرب بر ظرفیت و درصد جذب توسط جاذب‌های مورد مطالعه در شکل ۴ نشان داده شده است. با افزایش غلظت اولیه سرب از ۵۰ تا ۱۵۰۰ میلی‌گرم 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 زغال زیستی ذرت از ۹۹٫۶ به ۷۱٫۶۷ درصد کاهش یافته در حالی که ظرفیت جذب برای جاذب رس از ۶۶۶ به ۱۲۱٫۴۶ میلی‌گرم بر گرم و برای جاذب کمپلکس رس و زغال زیستی ذرت از ۶۶۴ به ۱۴۳٫۳۴ میلی‌گرم بر گرم افزایش یافته است. در مورد جاذب زغال زیستی ذرت با افزایش غلظت از ۵۰ تا ۱۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر ظرفیت جذب از ۴٫۱۱ به ۱۷۳٫۸۴ افزایش یافت اما با افزایش غلظت از ۵۰ تا ۶۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، درصد جذب از ۶۱٫۶۶ به ۹۴٫۷ افزایش یافته و برای غلظت از ۶۰۰ تا ۱۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، درصد جذب به ۸۶٫۹۲ کاهش یافته است. با افزایش غلظت ماده، جذب سطحی در ابتدا افزایش می‌یابد، اما نهایتاً با پر شدن مکان‌های جذب، مقدار جذب کاهش یافته و به صفر می‌رسد (Giles et al., 1960) در غلظت‌های اولیه کم، مکان‌های جذب قابل دسترس نسبتاً بالاست و



(الف)



(ب)

شکل (۴): تأثیر غلظت اولیه سرب بر ظرفیت جذب (الف) و درصد جذب (ب) به وسیله جاذب‌ها (رس (clay)، کمپلکس رس و زغال زیستی (clay-biochar) و زغال زیستی (biochar))

### مدل‌های هم‌دمای جذب سرب

شکل ۵ هم‌دماهای جذب سرب به وسیله جاذب‌ها را نشان می‌دهد. پارامترهای به‌دست‌آمده از شکل غیرخطی مدل‌های هم‌دمای لانگمویر و فروندلیچ برای جذب سرب در جدول ۲ و ۳ نشان داده شده است.

برای تمام جاذب‌های مورد مطالعه مدل لانگمویر با بالاترین ضریب تبیین ( $R^2$ ) برابر با ۰/۹۱۲۳، ۰/۹۳۱۹ و ۰/۸۲۵۰ و کمترین مجموع مربعات خطای معیار (SSE) برابر با ۹۱۱/۱۴۶، ۹۱۱/۱۸۵ و ۳۴۶۷/۵۹ به ترتیب برای رس سپیولیت، کمپلکس رس و زغال زیستی و زغال زیستی ذرت، بهترین برازش را با داده‌های آزمایشگاهی جذب سرب نشان داد. حداکثر سرب جذب‌شده توسط مدل لانگمویر

برای جاذب‌های رس، کمپلکس رس زغال زیستی و زغال زیستی به ترتیب ۱۳۵/۸۸، ۱۳۶/۳۹ و ۲۸۷/۸۲۴ میلی‌گرم بر گرم است، بر این اساس بیشترین مقدار جذب برای جاذب زغال زیستی است که با روند داده‌های آزمایشگاهی مشابهت دارد. از طرفی مقادیر پارامتر  $N$  مدل فروندلیچ برای تمام جاذب‌ها کمتر از واحد است که نشان‌دهنده افزایش انرژی پیوند با تراکم سطح است و شرایط جذب مطلوب سرب را نشان می‌دهد؛ (Dinu and Gupta, 2005; Humelnicu et al., 2011).

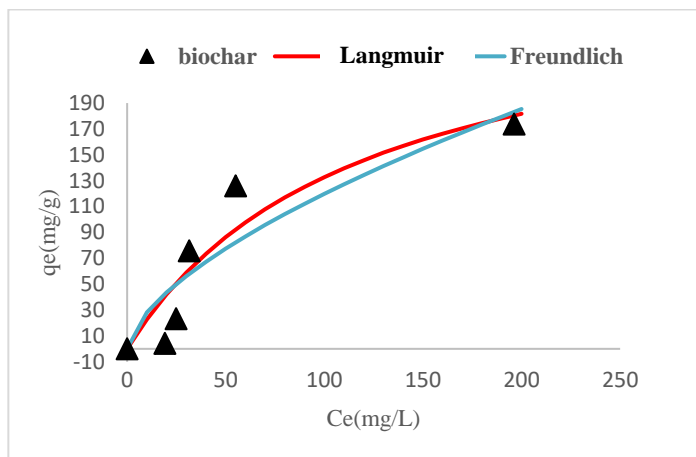
مقدار RL به‌دست‌آمده از جدول ۲ برای تمام جاذب‌ها کمتر از واحد می‌باشد که نشان‌دهنده جذب مطلوب سرب به وسیله این جاذب‌ها می‌باشد (Özcan et

جدول (۲): پارامترهای مدل لانگمویر حاصل از برازش بر داده‌های آزمایشگاهی سرب

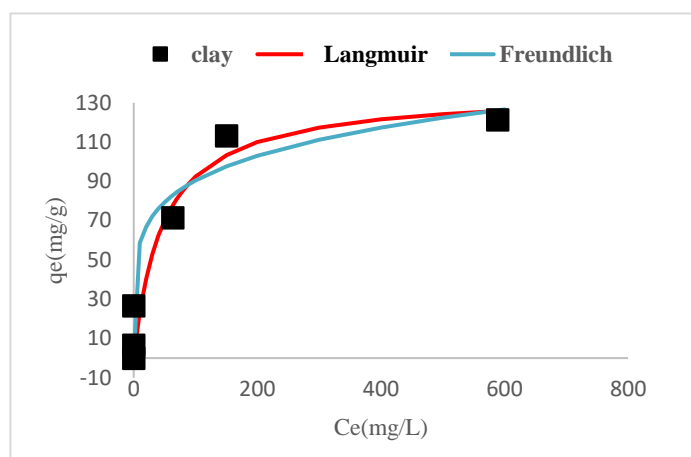
مدل	جاذب	$q_{max}(mg.g^{-1})$	$q_{max}(lab)$	$K_1(L.mg^{-1})$	RL	$R^2$	SSE
رس	(c)	۱۳۵/۸۸۹	۱۲۱/۴۶	۰/۰۲۱	۰/۰۳ - ۰/۴۸	۰/۹۱۲۳	۹۱۱/۱۴۶
کمپلکس (c-b)		۱۳۶/۳۹	۱۴۳/۳۴	۰/۱۱۵	۰/۰۰۵ - ۰/۱۴	۰/۹۳۱۹	۹۱۱/۱۸۵
زغال زیستی (b)		۲۸۷/۸۲۴	۱۷۳/۸۴	۰/۰۰۸	۰/۰۷ - ۰/۱۷	۰/۸۲۵	۳۴۶۷/۵۹

جدول (۳): پارامترهای مدل فروندلیچ حاصل از برازش بر داده‌های آزمایشگاهی سرب

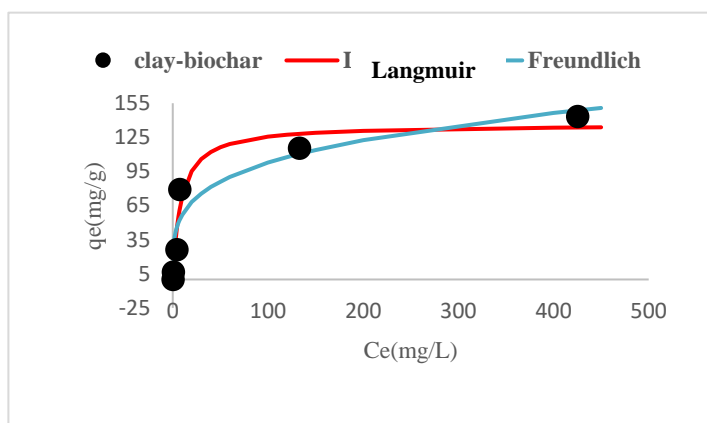
فروندلیچ	جاذب	$K_f(mg.g^{-1})$	N	$R^2$	SSE
رس (c)		۳۸/۰۷۷	۰/۱۸۷۸	۰/۸۸۹	۱۱۵۴/۰۰۲
کمپلکس (c-b)		۳۱/۶۷۱	۰/۲۵۵	۰/۸۹۸۱	۱۳۶۴/۱۵۹
زغال زیستی (b)		۶/۶۰۰	۰/۶۲۹۵	۰/۷۷۴۶	۴۴۸۶/۲۷۶



(ب)



(الف)



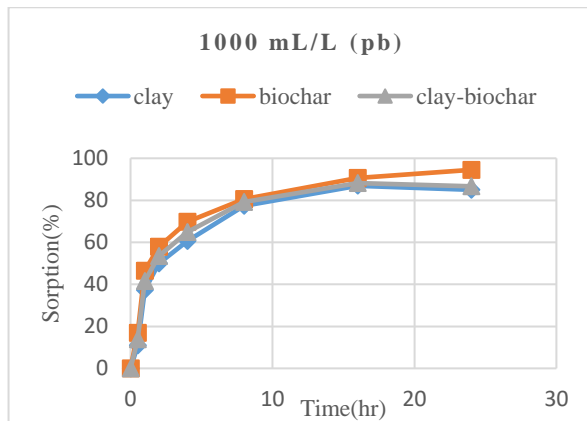
(ج)

شکل (۵): برازش مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ بر داده‌های آزمایشگاهی حاصل از جذب سرب توسط رس (الف)، زغال زیستی (ب) و کمپلکس رس و زغال زیستی (ج)

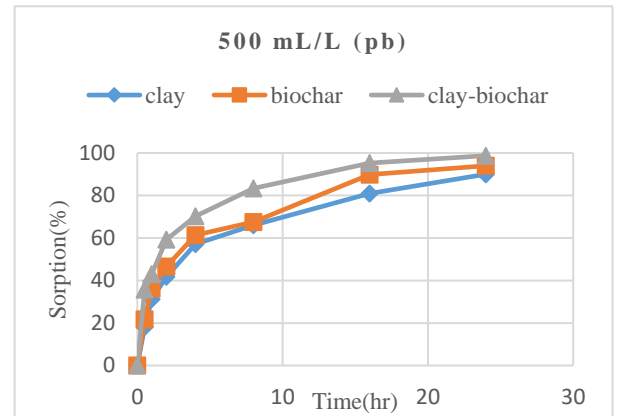
### اثر زمان تماس بر جذب سرب به وسیله جاذب‌ها

سرب به تدریج کند می‌شود. با افزایش زمان تماس، درصد جذب سرب به وسیله جاذب‌ها افزایش یافت. پس از گذشت ۲۴ ساعت از شروع آزمایش، بیشترین درصد جذب در غلظت ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر سرب در جاذب کمپلکس رس و زغال زیستی رخ داد. میزان درصد جذب آن برابر با ۹۸٫۷۴ گردید. کمترین درصد جذب سرب نیز در غلظت ۱۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر سرب برای جاذب رس رخ داد و میزان آن ۶۲ درصد گردید. (شکل ۶).

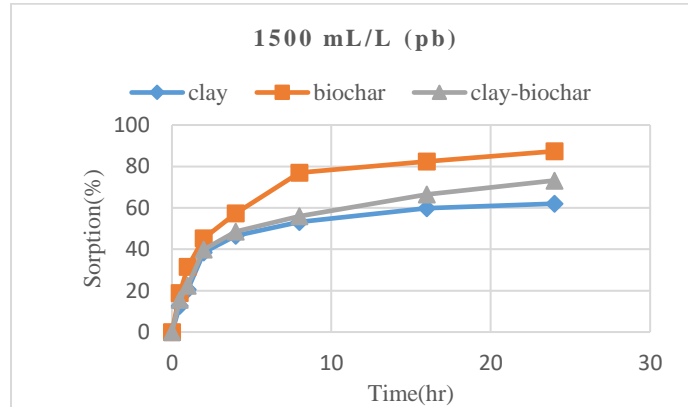
از داده‌های سینتیک برای تعیین زمان مورد نیاز جهت برقراری تعادل جذب استفاده می‌شود و یکی از خصوصیات مهم برای تعیین کارایی فرآیند جذب می‌باشد. شکل ۶ تأثیر زمان تماس را بر درصد جذب سرب به وسیله جاذب‌ها نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود سرعت جذب به وسیله جاذب‌ها در شروع فرآیند جذب سریع می‌باشد، زیرا در ابتدا مکان‌های جذب بیشتر در دسترس هستند و یون‌های سرب به راحتی روی این مکان‌ها جذب می‌شوند و پس از آن جذب



(ب)



(الف)



(ج)

شکل (۶): تأثیر زمان تماس بر جذب سرب به وسیله جاذب‌های رس (clay)، کمپلکس رس و زغال زیستی (clay-biochar) و زغال زیستی (biochar) در غلظت اولیه سرب ۵۰۰ (الف)، ۱۰۰۰ (ب) و ۱۵۰۰ (ج) میلی‌گرم بر لیتر زغال زیستی

### مدل‌های سینتیک جذب سرب

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 زغال زیستی ۶۰/۱۸ و ۶۶/۸۰ و برای جاذب زغال زیستی ۵۶/۹۷ و ۶۵/۰۸ واحد می‌باشد که به خوبی با داده‌های آزمایشگاهی همخوانی دارد. در معادله الویچ،  $\alpha$  و  $\beta$  که ثابت‌های مدل می‌باشند برای جاذب کمپلکس رس و زغال زیستی بیشترین مقدار  $\alpha$  و کمترین مقدار  $\beta$  را نمایش می‌دهد که نشان‌دهنده سرعت جذب بالای این جاذب نسبت به سایر جاذب‌ها می‌باشد و این مدل نیز با داده‌های آزمایشگاهی همخوانی خوبی دارد.

پارامترهای سینتیک محاسبه شده به وسیله برازش غیرخطی مدل‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، الویچ و پخشیدگی درون‌ذره‌ای نیز در جدول ۵ خلاصه گردیده است. برای تمام جاذب‌ها مدل الویچ با داشتن مقادیر ضریب تبیین بالاتر نسبت به سایر مدل‌ها، جذب سرب به وسیله جاذب‌ها را بهتر توصیف نمود. همان‌طور که در جدول ۴ 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 زغال زیستی ۰/۰۰۰۷ و ۰/۰۰۰۰۲ و برای زغال زیستی ۰/۰۰۰۶ و ۰/۰۰۰۱ می‌باشد که نمایانگر سرعت بیشتر جذب سرب توسط جاذب کمپلکس رس و زغال زیستی در غلظت ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد و



جدول (۴): پارامترهای سینتیک جذب در غلظت‌های ۵۰۰ و ۱۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر سرب

غلظت ۱۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر			غلظت ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر			پارامتر	مدل
b	c-b	c	b	c-b	c		
۱۶۵/۹۲	۱۳۲/۶۷	۱۱۷/۶۶	۵۶/۹۷	۶۰/۱۸	۵۴/۲۳	$q_e$	شبه مرتبه اول
۰/۰۰۶۲	۰/۰۰۶۵	۰/۰۰۷۵	۰/۰۰۶	۰/۰۰۷	۰/۰۰۵	$k_1$	
۰/۹۸۱	۰/۹۶۷	۰/۹۸۷	۰/۹۳۹	۰/۹۴۳	۰/۹۵	$R^2$	
۵۱۱/۱۴	۵۹۵/۶۴	۱۹۲/۰۸۵	۱۹۸/۴۱	۱۹۸/۶	۱۲۳/۶۸	SSE	
۱۸۹/۰۴	۱۵۲/۵۳	۱۳۳/۸۸	۶۵/۰۸۳	۶۶/۸	۶۲/۵۳	$q_e$	شبه مرتبه دوم
۰/۰۰۰۰۴	۰/۰۰۰۰۵	۰/۰۰۰۰۶	۰/۰۰۰۱	۰/۰۰۰۲	۰/۰۰۰۱	$k_2$	
۰/۹۹۶	۰/۹۹	۰/۹۹۲	۰/۹۷۷	۰/۹۸۴	۰/۹۸۸	$R^2$	
۱۰۹/۸۲	۱۷۳/۵۸	۱۰۹/۱۹	۷۲/۶۴	۵۴/۷۸	۳۵/۵۹	SSE	
۰/۰۲۷	۰/۰۳۳	۰/۰۳۸۱	۰/۰۸	۰/۰۸۷	۰/۰۸۲	$q_e$	الوویج
۳/۵۸	۲/۸۱۹	۲/۷۷۷	۱/۳۳	۲/۸۲۷	۱/۰۷۸	$k_1$	
۰/۹۸۶	۰/۹۸۹	۰/۹۶۲	۰/۹۸۸	۰/۹۹۳	۰/۹۹۶	$R^2$	
۲۲۱/۳۷	۱۲۱/۸۹	۳۳۰/۴۷	۲۲/۱۶	۹/۷۷۸	۵/۶۲	SSE	
۴/۰۸	۳/۳۵	۲/۸۴۷	۱/۴۱۹	۱/۲۹	۱/۳۹	$q_e$	پخشیدگی درون ذره‌ای
۳۸/۰۱۴	۲۹/۳۵	۳۰/۶۸	۱۳/۲۸	۲۲/۱۷	۱۰/۷۷	$k_1$	
۰/۰۸۹	۰/۹۰۹	۰/۸۵۲	۰/۹۴۴	۰/۹۲	۰/۹۴۶	$R^2$	
۱۸۳۸/۱۵	۱۰۰۶/۱	۱۵۳۸/۱	۱۰۷/۰۶	۱۲۹/۱۴	۹۷/۱۸	SSE	

این ثابت‌های  $\alpha$  و  $\beta$  مربوط به مدل الوویج نیز مصدافی بر کاهش سرعت جذب در غلظت ۱۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد.

### نتیجه‌گیری

نتایج آزمون FTIR حاکی از تشکیل کمپلکس رس و زغال زیستی می‌باشد. تصاویر SEM نیز گویای وجود حفره‌های مناسبی در زغال زیستی و کمپلکس می‌باشد. که این امر مبحث جذب مناسب سرب را تأیید می‌کند. بر اساس نتایج ظرفیت جذب و درصد جذب، عملکرد زغال زیستی بهتر از کمپلکس بود. با وجود اینکه انتظار می‌رفت که کمپلکس بهتر عمل کند ولی نتایج عدم برتری این جذب را نسبت به زغال زیستی نشان داد. دلیل این امر هم شاید به خاطر کاهش خلل و فرج زغال زیستی و پوشیده شدن آن توسط ذرات رس باشد. اگر ذرات رس در ترکیب با زغال زیستی به صورت ذرات نانو ترکیب شود شاید این مشکل نیز حل گردد.

پارامترهای سینتیک محاسبه شده به وسیله برازش غیرخطی مدل‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، الوویج و پخشیدگی درون ذره‌ای نیز در جدول ۴ خلاصه گردیده است. برای تمام جاذب‌ها مدل شبه مرتبه دوم با داشتن مقادیر ضریب تبیین بالاتر نسبت به سایر مدل‌ها جذب سرب به وسیله جاذب‌ها را بهتر توصیف نمود. بر اساس جدول ۴ 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 زغال زیستی ۱۳۲/۶۷ و ۱۵۲/۵۳ و برای جاذب زغال زیستی ۱۶۵/۹۲ و ۱۸۹/۰۴ ( $\text{mgr/gr}$ ) 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 میلی‌گرم بر لیتر نسبت به سایر غلظت‌ها می‌باشد که می‌توان با اشاره به کاهش سرعت جذب با افزایش غلظت و محدود شدن سایت‌های جذبی و پر شدن منافذ موجود بر جاذب اشاره شده در بحث هم‌دما توجیه کرد. علاوه بر

در کل برای غلظت‌های بالا و به‌منظور طراحی فیلترهای زیستی بر اساس نتایج زغال زیستی عملکرد بهتری نسبت به دو جاذب دیگر داشت. در انتها می‌توان نتیجه گرفت که علت ناکامی کمپلکس زغال زیستی و رس نسبت به زغال زیستی به دلیل اندازه بزرگ ذرات رس در ترکیب آن می‌باشد.

از بین دو مدل هم‌دمای جذب، مدل لانگمویر مدل بهتری بود. این مدل برای جاذب کمپلکس رس و زغال زیستی بهترین ضریب همبستگی را داشت. از مدل‌های سینتیک جذب رس نیز بر اساس ضریب تبیین ( $R^2$ ) مدل شبه مرتبه دوم و مدل الوویچ عملکرد بسیار خوبی داشتند.

## منابع

- بی‌نام، سالنامه آماری آب کشور ۹۰-۱۳۸۹. ۱۳۹۴. وزارت نیرو، دفتر برنامه‌ریزی کلان آب و آبفا.
- پورکیوانی نرگور، ن. ۱۳۹۱. روش‌های حذف فلزات سنگین توسط جاذب‌ها، پایان‌نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه آزاد
- حاج علیلو، ب. و ب. وثوق. ۱۳۹۰. زمین‌شناسی پزشکی، چاپ اول، انتشارات دانشگاه پیام نور، صفحه ۵۰ و ۵۵.
- حجتی، س.، ا. لندی و ه. آل کثیری. ۱۳۹۲. ارزیابی توانایی کانی سپیولیت در کاهش آبخوبی سرب و روی از ستون‌های خاک. مجله عامی کشاورزی مهندسی زراعی. ۳۶(۱): ۲۲-۱۳.
- رفیعی، م. ر.، م. شیروانی و ط. بهزاد. ۱۳۹۳. کارایی سپیولیت و بنتونیت اصلاح‌شده با سورفکتانت کاتیونی در جذب سرب از محلول‌های آبی. نشریه آب‌و خاک (علوم و صنایع کشاورزی). ۲۸(۴): ۸۳۵-۸۱۸.
- کوتاه زاده، 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.
- محمدی فتیده، م. ۱۳۷۷. شناخت منابع آب (ترازنامه‌ها - آلودگی‌ها). چاپ دوم. انتشارات دانشگاه گیلان.
- نبی زاده، س.، ف. صادق زاده، ب. جلیلی و م. عمادی. ۱۳۹۷. جذب متیلن توسط بیوچار از محلول‌های آبی. مجله تحقیقات آب‌و خاک ایران (مجله علوم کشاورزی ایران)، ۴۹(۱): ۵۷-۵۱.

Ahmad, M., S. S. Lee, X. Dou, D. Mohan, J. K. Sung, J. E. Yang, and Y. S. Ok. 2012. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover-and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresource technology*, 118, 536-544.

Ali, I. O., A. M. Hassan, S. M. Shaaban and K. S. Soliman. 2011. Synthesis and characterization of ZSM-5 zeolite from rice husk ash and their adsorption of Pb<sup>2+</sup> onto unmodified and surfactant-modified zeolite. *Separation and Purification Technology*, 83, 38-44.

Ayyappan, P., G. Sirokman, O. R. Evans, T. H. Warren and W. Lin. 2004. Non-linear optically active zinc and cadmium p-pyridinecarboxylate coordination networks. *Inorganica chimica acta*, 357(13), 3999-4004.

Baycu, G., D. Tolunay, H. Özden and S. Günebakan. 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.

Chen, B., D. Zhou and L. Zhu. 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.





Chen, X., G. Chen, L. Chen, Y. Chen, J. Lehmann, M. B. McBride and A. G. Hay. 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.

Coates, J. (2006). Interpretation of infrared spectra, a practical approach. *Encyclopedia of analytical chemistry: applications, theory and instrumentation*.

Dinu, M. V. and E. S. Dragan. 2010. Evaluation of Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> ions removal from aqueous solution using a novel chitosan, clinoptilolite composite: Kinetics and isotherms. *Chemical Engineering Journal*, 160(1), 157-163.

Dubey, S. S. and R. K. Gupta. 2005. Removal behavior of Babool bark (*Acacia nilotica*) for submicro concentrations of Hg<sup>2+</sup> from aqueous solutions: a radiotracer study. *Separation and purification technology*, 41(1), 21-28.

Fosso-Kankeu, E., F. B. Waanders and F. W. Steyn. 2015. 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).

Giles, C. H., T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa and D. Smith. 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.

Humelnicu, D., M. V. Dinu and E. S. Drăgan. 2011. Adsorption characteristics of UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> and Th<sup>4+</sup> ions from simulated radioactive solutions onto chitosan, clinoptilolite sorbents. *Journal of hazardous materials*, 185(1), 447-455.

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

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

Kubilay, Ş., R. Gürkan, A. Savran and T. Şahan. 2007. Removal of Cu (II), Zn (II) and Co (II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite. *Adsorption*, 13(1), 41-51.

Lazarević, S., I. Janković-Častvan, D. Jovanović, S. Milonjić, D. Janačković and R. Petrović. 2007. Adsorption of Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Sr<sup>2+</sup> ions onto natural and acid-activated sepiolites. *Applied Clay Science*, 37(1-2), 47-57.

Lee, Y., C. Ryu, Y. K. Park, J. H. Jung and S. Hyun. 2013. Characteristics of biochar produced from slow pyrolysis of *Geodae-Uksae 1*. *Bioresource Technology*, 130, 345-350.

Lehmann, J., J. P. da Silva, C. Steiner, T. W. Nehls, Zech and B. Glaser. 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.

Liang, X., Y. Xu, L. Wang, Y. Sun, D. Lin, Y. Sun and Q. Wan. 2013. Sorption of Pb<sup>2+</sup> on mercapto functionalized sepiolite. *Chemosphere*, 90(2), 548-555.

Liu, Z., A. Quek, S. K. Hoekman and R. Balasubramanian. 2013. Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization. *Fuel*, 103, 943-949.

Lu, H., W. Zhang, Y. Yang, X. Huang, S. Wang and R. Qiu. 2012. Relative distribution of Pb<sup>2+</sup> sorption mechanisms by sludge-derived biochar. *Water research*, 46(3), 854-862.



Özcan, A. S., Ö. Gök and A. Özcan. 2009. Adsorption of lead (II) ions onto 8-hydroxy quinoline-immobilized bentonite. *Journal of Hazardous materials*, 161(1), 499-509.

Premarathna, K. S. D., A. U. Rajapaksha, N. Adassoriya, B. Sarkar, N. M. Sirimuthu, A. Cooray and M. Vithanage. 2019. Clay-biochar composites for sorptive removal of tetracycline antibiotic in aqueous media. *Journal of environmental management*, 238, 315-322.

Qiu, Y., H. Cheng, C. Xu and G. D. Sheng. 2008. Surface characteristics of crop-residue-derived black carbon and lead (II) adsorption. *Water Research*, 42(3), 567-574.

Özcan, A. S., Ö. Gök and A. Özcan. 2009. Adsorption of lead (II) ions onto 8-hydroxy quinoline-immobilized bentonite. *Journal of Hazardous materials*, 161(1), 499-509.

Sheikhhosseini, A., M. Shirvani, H. Shariatmadari, F. Zvomuya and B. Najafic. 2014. Kinetics and thermodynamics of nickel sorption to calcium-palygorskite and calcium-sepiolite: A batch study. *Geoderma*, 217, 111-117.

Shirvani, M., H. Shariatmadari, M. Kalbasi, F. Nourbakhsh and B. Najafi. 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.

Wang, F. Y., H. Wang and J. W. Ma. 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.

Yaman, S. 2004. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy conversion and management*, 45(5), 651-671.

Yao, Y., B. GAO, J. Fang, M. Zhang, H. Chen, Y. Zhou and L. Yang. 2014. Characterization and environmental applications of clay-biochar composites. *Chemical Engineering Journal*, 242, 136-143



## Removal of Pb from Aqueous Solution Using Sepiolite Clay, Corn Biochar, and Clay-biochar Complex

Soroosh Soleymanian<sup>1</sup>, Zahra Ganji Norouzi<sup>2</sup>, Vajiheh Dorostkar<sup>3</sup>, Mohammad Hadi Movahednejad<sup>4</sup>, Mashallah Rezakazemi<sup>5</sup>

### Abstract

Increasing population and water consumption in agriculture and industry sectors enhanced the entry of various pollutants into the environment and water resources. In this study, the removal of lead from water by three adsorbents, sepiolite clay, corn biochar, and corn biochar-clay complex were investigated. For this purpose, the adsorption isotherms and kinetics were performed by the three studied adsorbents. By increasing the concentration in lead from 50 to 1500 mg L<sup>-1</sup>, the absorption capacity of the adsorbents increased, but the absorption percentage decreased. The results showed that the lead highest absorption capacity is related to the corn biochar adsorbent, while the clay-biochar complex had a higher absorption capacity than the clay adsorbent. To study the absorption process, Langmuir and Freundlich's isotherms were checked for each adsorbent and it was found that the absorption of lead follows both models, but the Langmuir model with the highest coefficient of explanation (R<sup>2</sup>) and the lowest sum of squared standard error (SSE) has the best fit. The effect of contact time with the adsorbent on the absorption rate was investigated and it was found that the absorption efficiency increased with increasing contact time. The pseudo-first-order, pseudo-second-order, Elovich and intraparticle diffusion kinetic models were fitted for lead at concentrations of 600, 1000 and 1500 mg L<sup>-1</sup> in 30 to 1440 min. The Elovich model at the concentration of 500 mg/L and the pseudo-second order model at the concentrations of 1000 and 1500 mg/L showed the best fit with the laboratory data. At low concentrations, the clay-biochar complex showed better absorption performance, but biochar was a better absorber with increasing lead concentration than the other two adsorbents.

**Keywords:** lead, adsorbent, sepiolite, biochar, Langmuir model, Elovich model, adsorption kinetics model.

<sup>1</sup> MS. Graduated Student, Soil and Water Department, Faculty of Agriculture, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran (sorouhsoleymanian@gmail.com)

<sup>2</sup> Assistant Professor, Soil and Water Department, Faculty of Agriculture, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran (z\_ganji@shahroodut.ac.ir)

<sup>3</sup> Assistant Professor, Soil and Water Department, Faculty of Agriculture, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran (vdorostkar@shahroodut.ac.ir)

<sup>4</sup> Assistant Professor, Soil and Water Department, Faculty of Agriculture, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran (mhmovahed@shahroodut.ac.ir)

<sup>5</sup> Associate Professor, Faculty of Chemical and Materials Engineering, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran (rezakazemi@shahroodut.ac.ir)