

Efficiency Evaluation of Natural (Crude) and Citric Acid Modified Rice Straw for Removal of Pb (II) From Aqueous Solutions

Ramezan Ali Dianati Tilaki¹,
Zabihola Yousefi¹,
Jamshid Yazdani Cherati²,
Seyed Mehdi Ghasemi^{3*}

1 Department of Environmental Health Engineering, Health Sciences Research Center, School of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

2 Department of Biostatistics, Health Sciences Research Center, School of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

3 MSc student, Department of Environmental Health Engineering, Health Sciences Research Center, School of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

(Received June 21, 2014 ; Accepted December 14, 2014)

Abstract

Background and purpose: Up to now various methods have been considered for removing heavy metals such as Pb from aqueous solution including using agricultural wastes as low cost adsorbent. The purpose of this study was efficiency evaluation of natural (crude) and citric acid modified rice straw for removal of Pb from aqueous solutions.

Materials and methods: This study was performed at laboratory scale and batch system. We studied the influence of process variables such as pH, contact time, Pb concentration and adsorbent dosage. Data from equilibrium study were modeled using isotherm and kinetic models. The concentration of Pb was measured by atomic adsorption. Data was then analyzed using ANOVA test.

Results: Experimental results showed that the optimum pH and equilibrium time for Pb by natural and modified rice straw was 6 and 120 minute, respectively. Removal of Pb increased in both adsorbent dosages by increase in Pb concentration up to 10 mg/l and increasing the dosage of adsorbents. Adsorption isotherm fitted Temkin model but adsorption kinetic followed pseudo second order. The efficiency of natural rice straw and modified rice straw in removal of Pb was 85 and 99%, respectively.

Conclusion: According to the results, rice straw especially the modified one could be used as a suitable, low cost and efficient adsorbent for removal of Pb from aqueous solutions.

Keywords: Pb, modified rice straw, adsorption

بررسی کارایی گاه برنج طبیعی (خام) و اصلاح شده با اسید سیتریک در حذف سرب از محلول‌های آبی

رضانعلی دیانتی تیلکی^۱

ذبیح اله یوسفی^۱

جمشید یزدانی چراتی^۲

سید مهدی قاسمی^{۳*}

چکیده

سابقه و هدف: تاکنون روش‌های مختلفی برای حذف فلزات سنگین، مثل سرب، از محلول‌های آبی مورد توجه قرار گرفته است. استفاده از زائدات کشاورزی به عنوان جاذبی ارزان قیمت از جمله این روش‌ها به شمار می‌رود. هدف از این مطالعه بررسی کارایی گاه برنج طبیعی (خام) و اصلاح شده با اسید سیتریک در حذف سرب از محلول‌های آبی است.

مواد و روش‌ها: آزمایش‌ها در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته انجام شد. تأثیر پارامترهای مؤثر در فرآیندی مثل pH، زمان تماس، غلظت اولیه سرب و دوز جاذب بررسی شد. ایزوترم و سینتیک برای ارزیابی داده‌ها مطالعه شدند. غلظت سرب با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری و از آنالیز ANOVA برای تجزیه و تحلیل داده‌ها استفاده شد.

یافته‌ها: pH و زمان تعادل بهینه برای جذب سرب به وسیله هر دو جاذب برابر ۶ و ۱۲۰ دقیقه به دست آمد. با افزایش غلظت اولیه سرب تا ده میلی‌گرم در لیتر و افزایش دوز جاذب راندمان جذب برای هر دو جاذب افزایش نشان داد. ایزوترم جذب از مدل تمکین و سینتیک جذب از درجه دو پیروی می‌کرد. راندمان گاه برنج طبیعی ۸۵ درصد و گاه اصلاح شده ۹۹ درصد به دست آمد.

استنتاج: بر مبنای نتایج حاصل از این مطالعه می‌توان اظهار کرد، گاه برنج، مخصوصاً گاه برنج اصلاح شده، می‌تواند به عنوان جاذبی ارزان قیمت و مناسب در حذف سرب از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: سرب، گاه برنج اصلاح شده، جذب سطحی.

مقدمه

فاضلاب صنعتی اغلب حاوی فلزات سنگین هستند که اگر بدون تصفیه تخلیه شوند، برای محیط زیست و بهداشت عمومی تهدیدی بزرگ به شمار می‌آیند (۱)، چون فلزات سنگین برخلاف مواد آلی تجزیه نمی‌شود و به دلیل خاصیت تجمع‌زیستی در بدن موجودات زنده تجمع یافته و باعث بروز انواع بیماری‌ها و انواع اختلالات می‌شود (۲).

مؤلف مسئول: سید مهدی قاسمی - ساری مجتمع دانشگاهی پیامبر اعظم، دانشکده بهداشت. Email: Ghasemimehdi61@gmail.com

۱. گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران.
۲. گروه آمار زیستی، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران.
۳. دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران.

تاریخ تصویب: ۹۳/۹/۲۳

تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۹۳/۶/۱۲

تاریخ دریافت: ۹۳/۳/۳۱

یکی از این فلزات سنگین سرب است که دارای عدد اتمی ۸۲، وزن اتمی ۲۰۷/۱۹، نقطه ذوب ۳۲۷/۵ و نقطه جوش در فشار اتمسفر ۱۷۴۰ درجه سانتی گراد است. آلودگی ناشی از آن در اثر فرآیندهای ذوب و گداخت استخراج معدن و فعالیت‌های دیگر به وجود می‌آید. سرب در صنایع ذوب فلزات، تولید باتری، جوشکاری، تعمیر رادیاتور اتومبیل، تولید رنگ و صنایع اسلحه سازی استفاده می‌شود (۳، ۴). غلظت سرب در فاضلاب صنعتی ممکن است به ۲۰۰ تا ۵۰۰ میلی گرم در لیتر هم برسد که بسیار بالاتر از حد استاندارد است (۵). EPA بیان می‌کند، ۱۰ تا ۲۰ درصد کل تماس انسان ممکن است از آب آشامیدنی باشد. اگر مقدار سرب در آب شرب بالا باشد، این مقدار در بچه‌ها می‌تواند به ۴۰ تا ۶۰ درصد هم برسد (۶). EPA و WHO حد مجاز سرب در آب را به ترتیب ۰/۰۵ و ۰/۰۱ میلی گرم در لیتر می‌داند (۷، ۸). روش‌های گوناگونی برای حذف فلزات مورد استفاده قرار می‌گیرد؛ از جمله این روش‌ها می‌توان به ترسیب شیمیایی، تعویض یونی، الکترودیالیز و اسمز معکوس اشاره کرد. به دلیل گران بودن هزینه و ایجاد لجن شیمیایی، استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت مثل مواد زائد کشاورزی به عنوان یکی از روش‌های حذف فلزات، به خصوص در کشورهای در حال توسعه، محسوب می‌شود (۹). مواد زائد کشاورزی بیشتر از لیگنین و سلولز و سایر مواد مرکب شامل گروه‌های عاملی مثل الکل‌ها، آلدئیدها، کتون‌ها، کربوکسیلات‌ها، فنول و اترها تشکیل شده‌اند. این گروه‌ها از طریق جایگزینی یون‌های هیدروژن با یون‌های فلزی در محلول یا دادن یک جفت الکترون و تشکیل کمپلکس با یون‌های فلزی در محلول به فلز سنگین متصل می‌شوند (۱۰). یکی از این مواد زائد کشاورزی کاه برنج است که تولید جهانی آن ۵۲۵ میلیون تن در سال است و حدود ۹۰ درصد آن در آسیا تولید می‌شود (۱۱).

محققان حذف سرب را به ترتیب با مواد زائد کشاورزی مثل سبوس برنج، پوست سیب اصلاح شده، ساقه آفتابگردان، کاه جو و برگ بلال به ترتیب ۸۰، ۸۰، ۸۶ و ۹۵ درصد به دست آوردند (۱۲، ۱۳). اصلاح شیمیایی جاذب ارزان قیمت باعث افزایش حذف فلزات می‌شود. وانگ و همکاران درصد حذف اورانیوم (VI) را با کاه گندم و اصلاح شده با چند عامل مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها درصد حذف اورانیوم با کاه طبیعی، اصلاح شده با اسید سیتریک، اصلاح شده با اتانول، اصلاح شده با استون، اصلاح شده با اسید نیتریک و هیدروکسید سدیم را به ترتیب ۳۲/۶، ۴۸/۱، ۵۵/۴، ۵۵/۸ و ۶۱ و ۸۴/۴ به دست آوردند (۱۴). Ye و همکاران جذب کادمیوم را با پوسته برنج طبیعی و اصلاح شده با هیدروکسید سدیم مورد بررسی قرار دادند و به این نتیجه رسیدند، ظرفیت جذب پوسته طبیعی و اصلاح شده به ترتیب ۷۳/۹۶ و ۱۲۵/۹۴ mg/g است (۱۵). Farooq و همکاران حذف کادمیوم با کاه گندم اصلاح شده با اوهره را مورد مطالعه قرار دادند؛ ظرفیت جذب کاه طبیعی و اصلاح شده به ترتیب ۴/۲۵ و ۳۹/۲۲ mg/g بوده است (۱۶). بنابراین هدف از انجام این تحقیق با توجه به فراوانی کاه در کشورمان به خصوص در نواحی شمالی و استان مازندران و ارزانی آن، تعیین کارایی کاه برنج طبیعی (خام) و اصلاح شده با اسید سیتریک در حذف سرب از محلول‌های آبی و اثر عوامل مؤثر بر فرآیند شامل pH، زمان تماس، غلظت سرب و مقدار ماده جاذب در وضعیت ناپیوسته (Batch) و تعیین ایزوترم‌ها و سینتیک‌های جذب است.

مواد و روش‌ها

مواد مورد استفاده

در این مطالعه از موادی نظیر استاندارد سرب هزار میلی گرم در لیتر، اسید کلریدریک، نیترات پتاسیم،

هیدروکسید سدیم و اسید سیتریک ساخت شرکت مرک آلمان استفاده شد.

تهیه جاذب

بدین منظور کاه برنج از شهرستان ساری تهیه و سپس با استفاده از آسیاب دستی خرد و با الک ۳۰-۱۸ مش غربال شد تا اندازه جاذب به ۰/۵ میلی متر برسد، سپس برای حذف گردوغبار و خاک با آب دیونیزه شده شسته و در درجه حرارت ۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. جاذب‌ها تا قبل از استفاده در دسیکاتور نگهداری شدند. برای اصلاح کاه ابتدا کاه با اسید سیتریک (CA) ۰/۵ مولار در نسبت یک دوازدهم ($\frac{w}{v} = \frac{g}{ml}$) مخلوط و برای سی دقیقه به هم زده شدند، سپس مخلوط مربوطه در ظروف استیل در فور در ۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند؛ سپس برای انجام واکنش ترموشیمیایی استری شدن دمای فور روی ۱۲۰ درجه سانتی گراد به مدت ۹۰ دقیقه تنظیم شد. بعد از خنک شدن، کاه اصلاح شده به وسیله آب مقطر با pH خنثی شسته و فیلتر شدند. مواد باقی مانده روی فیلتر را در هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار به مدت ۶۰ دقیقه مخلوط شدند؛ سپس برای حذف قلیایی باقی مانده با آب مقطر شسته و برای رسیدن به وزن ثابت، در ۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد و تا زمان استفاده در دسیکاتور قرار داده گرفت (۱۷).

مشخصات جاذب

در تحقیق حاضر از دستگاه SEM با مدل ۳۲۰۰ KYKY-EM برای رویت ساختار فیزیکی سطح جاذب استفاده شد. برای تعیین pH_{ZPC}، ۵۰ میلی لیتر محلول نترات پتاسیم ۰/۱ مولار را به پنج ارلن ۱۰۰ میلی لیتری انتقال و PH ارلن‌ها به ترتیب به ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ تنظیم

شدند، سپس ۰/۲ گرم جاذب به هر کدام از ارلن‌ها اضافه شد. ارلن‌ها را به مدت ۴۸ ساعت بر روی شیکر با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه قرار داده و بعد از سپری شدن زمان فوق، pH نهایی محتویات ارلن‌ها پس از صاف سازی، با استفاده از دستگاه pH متر قرائت شدند. نقطه pH_{ZPC} جاذب از رسم نمودار مقادیر اولیه pH در برابر pH نهایی تعیین می‌شود (۱۸).

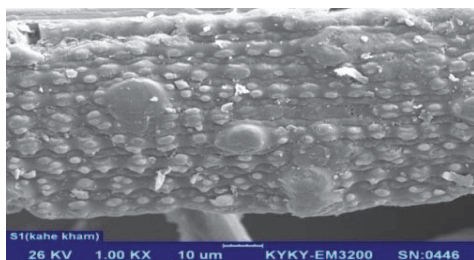
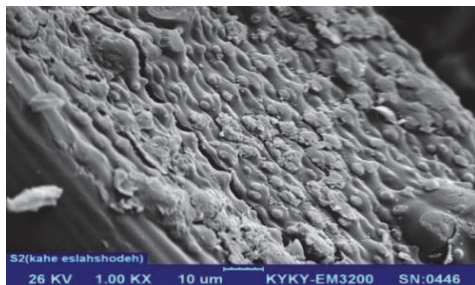
آزمایش جذب در ستون ناپیوسته

این مطالعه در شرایط آزمایشگاهی و به شکل ناپیوسته صورت گرفت. در تمام آزمایش‌ها، حجم محلول مورد استفاده در ارلن‌های ۲۵۰ میلی لیتری، ۱۰۰ میلی لیتر در نظر گرفته شد. در هر مرحله ظروف با اسید و سپس با آب بدون یون به خوبی شسته شدند. عوامل مؤثر در این پژوهش شامل pH ۲-۶، زمان ماند ۵-۱۸ دقیقه، غلظت اولیه سرب ۵-۸۰ میلی گرم در لیتر و مقدار جاذب ۰/۵ تا ۵ گرم در لیتر بوده است که در مراحل جداگانه در طول تحقیق بررسی شد. برای انجام آزمایشات ابتدا pH بهینه با تغییر دامنه pH و ثابت نگه داشتن سایر متغیرها تعیین شد. پس از تعیین pH بهینه، آزمایشات دیگر با ثابت نگه داشتن سه متغیر همرا با در نظر گرفتن شرایط بهینه به دست آمده و تغییر دادن یک متغیر انجام شد. در هر آزمایش ۱۰۰ میلی لیتر نمونه با غلظت مشخص از محلول سرب با pH مشخص و مقدار جاذب مشخص، بر روی شیکر با ۱۷۰ دور در دقیقه در مدت ۱۲۰ دقیقه هم زده شد؛ سپس برای جداسازی جاذب از محلول از صافی با قطر منافذ ۰/۴۵ میکرون عبور داده شد. بعد از عبور دادن محلول از صافی، pH سرب باقی مانده در محلول با اسید نیتریک به حدود دو رسانده و به وسیله دستگاه جذب اتمی با حدود تشخیص ۱ ppb (مدل PerkinElmer AAS 100) اندازه‌گیری شد. لازم به ذکر است تمام آزمایش‌ها در دمای محیط و در محدوده دمایی ۲۱ تا ۲۲ درجه

طبیعی با توجه به نمودار شماره یک، ۳/۷ و ۴/۷ به دست آمد. بعد از اتمام آزمایشات برای کلیه داده های به دست آمده سطح معنی داری با نرم افزار SPSS18 تعیین و آنالیز ANOVA برای تجزیه و تحلیل داده ها استفاده شد.

جدول ۱: معادلات ایزوترمی و سینتیکی (۱۹، ۲۰)

$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m k_1 c_e}$	لانگمیر	ایزوترم
$\text{Log } q_e = \log k_1 + \frac{1}{n} \log c_e$	فرنللیچ	
$q_e = B_1 \ln(k_1) + B_1 \ln(c_e)$	تمکین	
$\log(q_e - q_0) = \log q_e - \left(\frac{k_1 t}{2.303}\right)$	درجه اول کاذب	سینتیک
$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	درجه دوم کاذب	
$\log q_t = \log k_1 + 0.5 \log t$	نفوذ بین ذره ای	



شکل ۱: عکس SEM مربوط به کاه طبیعی (سمت راست) و کاه اصلاح شده (سمت چپ)

سانتی گراد انجام شد. تمام مراحل آزمایش برای پی بردن به خطاهای احتمالی در دو مرحله انجام شد. بنابراین تعداد نمونه های مورد نظر با توجه به بهینه بودن پارامترها و تکرار آزمایش ها برای هر جاذب ۵۲ نمونه است. پس از تعیین غلظت سرب در نمونه های مورد آزمایش، مقدار سرب جذب شده و راندمان جذب از معادله زیر محاسبه شد.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)v}{m}$$

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

C_0 غلظت اولیه سرب و C_e غلظت نهایی سرب در محلول بعد از تماس، q_e مقدار سرب جذب شده بر حسب m mg/g مقدار جاذب بر حسب گرم و v حجم محلول سرب بر حسب لیتر است.

برای تشریح حالت تعادل بخش جذب شونده بین فاز جامد و سیال و همچنین سرعت واکنش به ترتیب ایزوترم های جذب (لانگمیر، فرنللیچ و تمکین) و مدل های سینتیکی (درجه اول و دوم کاذب و نفوذ بین ذره ای) مورد مطالعه قرار گرفتند که در جدول شماره یک نشان داده شده است. q_e و q_t ظرفیت جذب در حال تعادل و زمان t ، k_1 ثابت سینتیک درجه اول (l/min)، k_2 ثابت سینتیک درجه دوم (g/(mg.min))، k_1 ثابت سینتیک نفوذ بین ذره ای c_e غلظت تعادلی ماده جذب شدنی در محلول بعد از جذب بر حسب میلی گرم بر لیتر، q_m ظرفیت جذب، k_L ثابت لانگمیر، k_f و n ثابت های فرونللیچ، b_1 دمای جذب، k_t حداکثر انرژی جذب و $B_1 = RT/b_1$ است.

یافته ها

مشخصات ساختاری جاذب

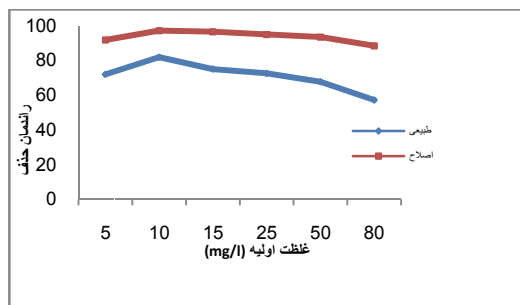
همان طور که در شکل یک مشخص است، ساختار سطح کاه اصلاح شده نسبت به کاه طبیعی، نامنظم تر و دارای سطح تماس بیشتر است. همچنین pH_{ZPC} سطح کاه اصلاح شده و

اثر pH

همان گونه که در نمودار دو مشخص است، با افزایش pH از ۲ تا ۶ راندمان حذف برای کاه طبیعی و اصلاح زیاد می شود؛ به طوری که راندمان حذف برای کاه طبیعی و

اثر غلظت اولیه سرب

دامنه غلظت اولیه سرب در تحقیق حاضر بین ۵ تا ۸۰ میلی گرم در لیتر بوده است. همان طور که در نمودار چهار مشخص است، راندمان جذب از ۱۰ تا ۵۰ میلی گرم در لیتر افزایش و بعد از آن کاهش می یابد. آنالیز ANOVA در مورد کاه طبیعی با $p < 0.05$ معنادار بودن افزایش غلظت سرب را با درصد حذف نشان می دهد، اما در مورد کاه اصلاح نشده معنادار نیست. آنالیز داده ها با استفاده از رگرسیون خطی به گونه معناداری نشان داد، با افزایش یک واحد غلظت سرب میزان درصد حذف برای کاه طبیعی ۰/۲۵ کاهش می یابد.

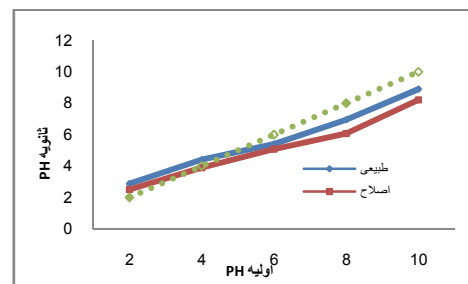


نمودار ۴: اثر غلظت اولیه سرب بر میزان راندمان حذف سرب (pH=۶، دوز جذب ۰/۲ گرم در ۱۰۰ سی سی، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه)

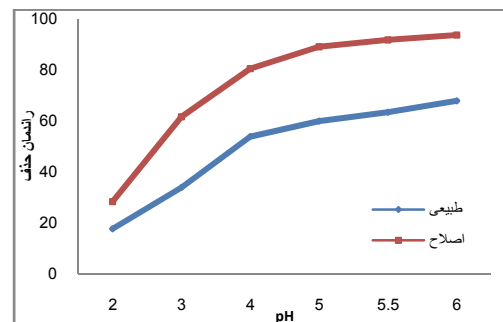
اثر دوز جذب

اثر مقدار کاه طبیعی و اصلاح شده در دامنه ۰/۰۹ تا ۵ گرم در ۱۰۰ سی سی در نمودار شماره پنج آمده است. همان طور که ملاحظه می شود، درصد حذف کاه طبیعی و اصلاح شده به ترتیب از ۶۲ و ۸۵ درصد به ۸۵/۶ و ۹۹/۳ درصد رسید، اما مقدار جذب سرب به ازای هر گرم جذب برای کاه طبیعی و اصلاح شده به ترتیب از ۱۲/۳۸ و ۱۷ میلی گرم در گرم به ۱/۷ و ۱/۹ رسیده است. آنالیز داده ها با استفاده از رگرسیون چندجمله ای به گونه معناداری ($p < 0.05$) نشان داد، با افزایش ۰/۱

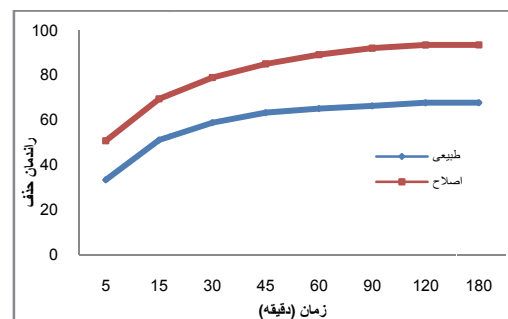
اصلاح در pH برابر ۶، به ترتیب ۶۷ و ۹۳ درصد بوده است. آنالیز داده ها با استفاده از رگرسیون چند جمله ای به طور معناداری ($p < 0.05$) نشان داد که با افزایش یک واحد pH میزان درصد حذف سرب برای کاه طبیعی و اصلاح شده به ترتیب ۲۷/۸۱ و ۴۹/۶۶ افزایش می یابد.



نمودار ۱: نقطه pHZPC مربوط به کاه طبیعی و اصلاح شده

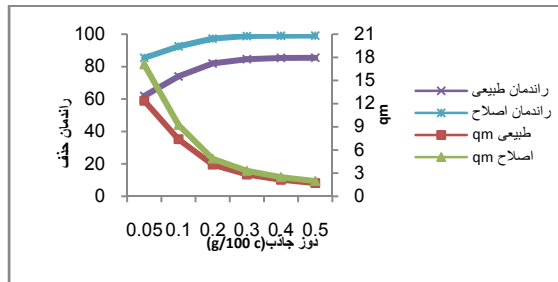


نمودار ۲: اثر pH بر راندمان حذف سرب (زمان ۱۲۰ دقیقه، دوز جذب ۰/۲ گرم در ۱۰۰ سی سی، مقدار سرب ۵۰ میلی گرم در لیتر)



نمودار ۳: اثر زمان تماس بر راندمان حذف سرب (pH=۶، دوز جذب ۰/۲ گرم در ۱۰۰ سی سی، مقدار سرب ۵۰ میلی گرم در لیتر)

دوز جاذب میزان درصد حذف سرب برای کاه طبیعی و اصلاح شده به ترتیب ۱۳/۶۹ و ۸/۱۳ افزایش می‌یابد.



نمودار ۵: اثر دوز جاذب بر میزان حذف سرب (pH=۶، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، غلظت سرب ۱۰ میلی‌گرم در لیتر)

تعیین سینتتیک و ایزوترم جذب

همان گونه که در جداول شماره ۲ و ۳ آمده است، بر اساس بررسی ضرایب همبستگی (R^2)، می‌توان نتیجه گرفت، سینتتیک و ایزوترم جذب در هر دو جاذب طبیعی و اصلاح شده به ترتیب از سینتتیک درجه دوم و ایزوترم تمکین پیروی می‌کند.

بحث

با اصلاح شیمیایی مواد زائد کشاورزی مثل کاه می‌توان ظرفیت جذب فلزات را افزایش داد، این اصلاح می‌تواند با مواد قلیایی (هیدروکسید سدیم)، اسیدهای آلی (اسید هیدروکلریک، اسید فسفریک، اسید تارتاریک، اسید سیتریک، اسید تیوگلیکولیک) و ترکیبات آلی (اتیلن دی‌آمید، فرمالدئید) انجام شود.

Kayal و همکاران حذف سرب را با خاکستر پوسته برنج طبیعی و اصلاح شده مورد مطالعه قرار دادند و درصد حذف سرب را در پوسته برنج اصلاح شده تا ۹۹/۸ درصد افزایش دادند (۲۱). در تحقیق حاضر

مشاهده شد، ظرفیت جذب کاه اصلاح شده نسبت به خام ۱/۵ برابر شده که احتمالاً به دلیل افزایش گروه کربوکسیل در کاه در نتیجه ساختار مولکولی اسید سیتریک بوده است. افزایش سطح تماس در کاه اصلاح شده (شکل شماره ۱) نیز می‌تواند دلیل کارایی بهتر کاه اصلاح شده نسبت به کاه طبیعی باشد که با مطالعات HAN تطابق دارد (۲۲). در مطالعه حاضر به دلیل اینکه فلز سرب در pH بزرگ‌تر از ۶ به شکل رسوب $Pb(OH)_2$ در می‌آید، دامنه pH انتخابی کوچک‌تر از ۶ انتخاب شده است (۲۳، ۲۴). نتایج حاصل از این مطالعه نشان می‌دهد، تغییرات pH محیط از ۲ تا ۶ برای فلز سرب به وسیله هر دو جاذب طبیعی و اصلاح شده باعث افزایش میزان جذب می‌شود و بعد از آن جذب شروع به کاهش می‌کند. علت این پدیده به ساختار کاتیونی فلز سرب و pH_{ZPC} جاذب ارتباط دارد. بررسی‌ها نشان می‌دهد، در pH معادل با pH_{ZPC} بارهای الکتریکی موجود در سطح جاذب متعادل بوده اما در pH بالاتر و پایین‌تر از pH_{ZPC} بار الکتریکی سطحی غالب در سطح جاذب‌ها به ترتیب، به صورت منفی یا مثبت حضور دارد، این شرایط به همراه شرایط آنیونی یا کاتیونی آلانده مورد نظر راندمان حذف را تحت تأثیر قرار می‌دهد. بر اساس نتایج این مطالعه همان گونه که در نمودار یک مشاهده می‌شود، pH_{ZPC} برای کاه طبیعی و اصلاح شده به ترتیب ۴/۷ و ۳/۷ به دست آمد. بدین معنی که در pH بالاتر از ۴/۷ بار سطحی غالب کاه طبیعی منفی و پایین‌تر از ۴/۷ بار سطحی غالب مثبت است، اما بار منفی سطح برای کاه اصلاح شده در pH بالاتر از ۳/۷ رخ می‌دهد. به دلیل اینکه فلز سرب ماهیت کاتیونی دارند، در pH‌های پایین که سطح جاذب دارای

جدول ۲: ضرایب ثابت مربوط به سینتیک جذب سرب بر روی کاه طبیعی و اصلاح شده

نمود بین ذره‌ای	درجه اول کاذب			درجه دوم کاذب			نفوذ بین ذره‌ای	
	R^2	K_1	q_e	R^2	K_2	q_e	R^2	k_i
کاه طبیعی	۰/۹۹۳	۰/۰۵۵	۳/۸۴	۰/۹۹۹	۰/۰۳	۵/۲۶	۰/۸۷۳	۱۳/۸
کاه اصلاح شده	۰/۹۹۳	۰/۰۵۲	۵/۲۷	۰/۹۹۹	۰/۰۲۴	۹/۴۳	۰/۸۴۲	۴/۰۱

جدول شماره ۳: پارامترها و ضرایب همبستگی مدل‌های ایزوترم جذب سرب بر روی کاه طبیعی و اصلاح شده

مدل تمکین		مدل فرنلیچ				مدل لانگیور				
R^2	B1	k_f	R^2	1/n	K_f	R_L	R^2	q_m	k_L	
۰/۹۶۴	۶/۴۵	۱۲/۹	۰/۹۴۳	۰/۷۳۱	۲/۰۱	۰/۲۱-۰/۸۱	۰/۹۰۲	۳۸/۴۶	۰/۰۴۶	کاه طبیعی
۰/۹۵۹	۹/۲۵	۴/۰۳	۰/۸۵۴	۰/۶۹۲	۸/۷۴	۰/۰۵-۰/۰۵	۰/۶۹۱	۵۵/۵۵	۰/۲	کاه اصلاح

نشان داد، جذب تحت تأثیر زمان قرار دارد و همچنین سرعت جذب بسیار بالاست، به طوری که ۸۵ درصد جذب در پنج دقیقه اول صورت می‌گیرد (۲۸). ززولی و همکاران با بررسی حذف جیوه و کادمیوم با نانو لوله به این نتیجه دست یافتند که با افزایش زمان تماس درصد حذف بیشتر می‌شود و با نتیجه حاضر مطابقت دارد (۲۹)، (۳۰). با بررسی تأثیر غلظت اولیه سرب در این مطالعه مشخص شد، میزان درصد حذف برای فلز سرب تا ده میلی‌گرم در لیتر زیاد و سپس کم می‌شود. این کاهش درصد می‌تواند به خاطر فقدان سطح کافی برای غلظت‌های زیاد سرب باشد (۳۱). به عبارت دیگر می‌توان گفت در غلظت‌های بسیار زیاد به دلیل اینکه نسبت سطح فعال جذب به یون فلزی محلول کم است، میزان درصد حذف نیز کم است (۳۲). با افزایش غلظت اولیه سرب در غلظت کم میزان جذب افزایش می‌یابد که می‌توان این پدیده را با افزایش نیروی رانش توضیح داد. همچنین با توجه به اینکه هر جاذبی دارای مکان‌های سطحی فعال است، در غلظت‌های پایین مقدار

بار مثبت است به دلیل نیروی دافعه خوب جذب نمی‌شوند و راندمان جذب کم است، اما در pH های بالاتر از pH_{ZPC} به دلیل نیروی جاذبه الکترو استاتیکی، فلز با بار مثبت، جذب سطح منفی جاذب می‌شود. به خاطر همین با افزایش مقدار معینی pH راندمان حذف بیشتر می‌شود (۲۶، ۲۵). در بررسی اثر زمان تماس بر روی میزان جذب سرب با کاه طبیعی و اصلاح شده مشخص شد که در دقایق اولیه جذب، میزان حذف به سرعت افزایش می‌یابد، احتمالاً دلیل آن وجود تعداد زیاد مکان‌های جذب فعال در سطح کاه است. همان‌طور که زمان افزایش می‌یابد، مکان‌های جذب در دسترس برای فلز سرب کاهش یافته و به تدریج پر می‌شود و بنابراین از سرعت جذب سرب کاسته می‌شود و بعد از مدتی هیچ تغییری نمی‌کند (۲۷)؛ بنابراین می‌توان نتیجه گرفت، حداکثر حذف سرب در تحقیق حاضر در ۱۲۰ دقیقه حاصل شده است. EL-SAYED و همکاران در سال ۲۰۱۰ تحقیقی در مورد حذف کادمیوم و نیکل بر روی ساقه برنج از محلول‌های آبی انجام دادند. نتایج

سرب در دسترس برای جذب کم است و با افزایش غلظت سرب به راحتی از طریق مکان‌های فعال جذب می‌شوند. این کار تا غلظتی ادامه می‌یابد که مکان‌های سطحی جذب به وسیله سرب اشباع نشده باشد. با اشباع شدن جذب، میزان جذب با افزایش غلظت سرب کاهش می‌یابد. این پدیده به علت وجود محدودیت مکان‌های جذب در سطح جذب است و با افزایش غلظت سرب میزان سطح در دسترس نسبت به مقدار آلاینده‌ای که باید جذب شود، کمتر است. این امر باعث کاهش راندمان و جذب سرب از آب می‌شود (۳۳). در مطالعه‌ای که Zafar و همکاران بر روی میزان حذف نیکل به وسیله سبوس برنج اصلاح شده با اسید و باز انجام دادند، به این نتیجه رسیدند، با افزایش غلظت نیکل از ۲۵ تا ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر درصد حذف بیشتر اما از ۱۰۰ به بعد درصد حذف کاهش می‌یابد (۳۴، ۳۵). در مطالعه Gong و همکاران بر روی حذف سرب به وسیله کاه برنج اصلاح شده با اسید تیوگلیکونیک این نتیجه به دست آمد که میزان حذف در ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر از ۹۸ درصد به ۵۰ درصد در ۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر رسیده است (۳۶). در خصوص اثر مقدار جذب بر میزان جذب سرب همان گونه که انتظار می‌رفت، با افزایش مقدار جذب درصد جذب سرب نیز افزایش یافت. علت افزایش جذب به این دلیل است که با افزایش مقدار جذب، تعداد سایت‌های فعال جذب بر روی جذب که می‌تواند در اختیار یون‌های سرب قرار گیرد، افزایش می‌یابد. با این حال مقدار سرب جذب شده در واحد جرم جذب (بر حسب میلی‌گرم در گرم) روندی کاهشی را نشان می‌دهد. این روند کاهشی در

ظرفیت جذب با افزایش مقدار جذب به خاطر تعداد زیاد سایت‌های غیراشباع جذب است. در واقع با افزایش مقدار جذب تعداد زیادی از سایت‌های جذبی که می‌تواند، در عمل جذب شرکت کند به دلیل محدود بودن تعداد یون‌های سرب به صورت آزاد باقی می‌ماند (۳۷). یکی دیگر از دلایل کاهش میزان جذب در واحد جرم جذب می‌تواند، به این علت باشد که افزایش جرم جذب منجر به همپوشانی سطوح جذب و تجمع آن‌ها شده که برآیند آن کاهش سطح مفید در دسترس است. همچنین افزایش دوز جذب و تجمع آن‌ها باعث افزایش مسیر انتشار در طی مرحله انتشار آلاینده در سطوح قابل جذب جذب شده که نتیجه آن کاهش میزان جذب خواهد بود. از طرفی در چنین شرایطی به دلیل رقابت ایجاد شده میان مولکول‌های آلاینده در اشغال سطوح خالی جذب، سطوح جذب به صورت غیراشباع استفاده شده و تمام ظرفیت‌های آن به صورت بهینه استفاده نمی‌شود که نتیجه آن کاهش میزان آلاینده جذب شده در واحد جرم جذب است. بر همین اساس تعیین دوز بهینه برای جلوگیری از هدر رفت جذب بسیار مهم است (۳۸). در تحقیق حاضر مقدار جذب بهینه برای فلز سرب ۰/۴ گرم در ۱۰۰ سی‌سی به دست آمد که درصد حذف آن به ترتیب برای کاه طبیعی و اصلاح شده به ترتیب ۸۵ و ۹۹ درصد شده است.

مدل‌های سینتیک برای شفاف‌سازی مکانیسم جذب و ارزیابی عملکرد جذب پیشنهاد می‌شود که بستگی به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی جذب و فرآیند انتقال جرم دارد. همان گونه که در جدول شماره دو مشاهده می‌شود، سینتیک درجه دوم دارای بالاترین

جاذبی ارزان قیمت و مناسب در حذف سرب از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گیرد و همچنین پیشنهاد می‌شود، برای قابلیت کاربرد در صنعت، آزمایشات پیوسته و واجذب نیز در آینده از سوی محققان محترم انجام شود.

سپاسگزاری

از معاونت تحقیقات و فناوری و مرکز تحقیقات دانشگاه علوم بهداشتی مازندران به خاطر حمایت‌های مادی و معنوی از این تحقیق (طرح شماره ۱۵-۹۲) که بخشی از پایان‌نامه کارشناسی ارشد اینجانب است، کمال تشکر را داشته و قدردانی می‌شود.

R^2 و بیانگر این کاذب بودن سینتیک واکنش از نوع درجه دوم است که با نتیجه اکثر محققان دیگر مطابقت داشت (۲۴، ۳۹). ایزوترم جذب هم یکی از عوامل مهم در طراحی سیستم‌های جذب است. در واقع ایزوترم جذب چگونگی فعل و انفعالات بین جاذب و جسم جذب شونده را تشریح می‌کند. لذا همواره به عنوان عاملی اساسی برای تعیین ظرفیت یک جاذب و بهینه کردن مصرف جاذب در نظر گرفته می‌شود. با بررسی مقدار R^2 ، در جدول شماره سه می‌توان نتیجه گرفت، ایزوترم تمکین مناسب‌ترین مدل است که با مطالعه حیدری مطابقت داشت (۳). در پایان بر مبنای نتایج حاصل از این مطالعه می‌توان نتیجه گرفت، کاه برنج، مخصوصاً کاه برنج اصلاح شده، می‌تواند به عنوان

References

1. Guo X, Du B, Wei Q, Yang J, Hu L, Yan L, et al. Synthesis of amino functionalized magnetic graphenes composite material and its application to remove Cr(VI), Pb(II), Hg(II), Cd(II) and Ni(II) from contaminated water Journal of Environmental Science & Engineering. 2014;278(1):211-220.
2. Al Othman ZA, Hashem A, Habila MA. Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies of Cadmium (II) Adsorption by Modified Agricultural Wastes. Molecules. 2011;16(12):10443-10456.
3. Heidari ZS. Lead Removal from Aqueous Solutions Using Low-cost Adsorbents. water and wastewater. 2010(3):45-50(persian)
4. Tangahu BV, Abdullah SRS, Basri H, Idris M, Anuar N, Mukhlisin M. A Review on Heavy Metals (As, Pb, and Hg) Uptake by Plants through Phytoremediation. International Journal of Chemical Engineering. 2011;1-30.
5. Li W, Zhang L, Peng J, Li N, Zhang S, Guo S. Tobacco stems as a low cost adsorbent for the removal of Pb (II) from wastewater: Equilibrium and kinetic studies. Industrial crops and products. 2008;28(3):294-302.
6. Tiemann M. Lead in Drinking Water: Washington, DC Issues and Broader Regulatory Implications. CRS Report for Congress. 2004;1-6
7. Ozgul G, GerSel HF. Adsorption of lead (II) ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from biomass plant material of Euphorbia rigida. Chemical Engineering Journal. 2007;132(1-3):289-297.
8. Momodu MA, Anyakora CA. Heavy metal contamination of ground water: The

- Surulere case study. Res J Environ Earth Sci. 2010;2(1):39-43.
9. Ahluwalia SS, Goyal D. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. Bioresource Technology. 2007;98(12):2243-2257.
10. Rao M, Reddy D, Venkateswarlu P, Seshaiyah K. Removal of mercury from aqueous solutions using activated carbon prepared from agricultural by-product/waste. Journal of environmental management. 2009;90(1):634-643.
11. Buranov AU, Mazza G. Lignin in straw of herbaceous crops. Industrial crops and products. 2008;28(3):237-259.
12. Sud D, Mahajan G, Kaur MP. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions-A review. Bioresource Technology. 2008;99(14):6017-6027.
13. Surchi KMS. Agricultural Wastes as Low Cost Adsorbents for Pb Removal: Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics. International Journal of Chemistry. 2011;3(3):103-112.
14. Wang X, Xia L, Tan K, Zheng W. Studies on adsorption of uranium (VI) from aqueous solution by wheat straw. Environmental Progress & Sustainable Energy. 2012;31(4):566-576
15. Ye H, Zhu Q, Du D. Adsorptive removal of Cd (II) from aqueous solution using natural and modified rice husk. Bioresource technology. 2010;101(14):5175-5179.
16. Farooq U, Khan MA, Athar M, Kozinski JA. Effect of modification of environmentally friendly biosorbent wheat (*Triticum aestivum*) on the biosorptive removal of cadmium (II) ions from aqueous solution. Chemical Engineering Journal. 2011;171(2):400-410.
17. Gong R, Jin Y, Chen F, Chen J, Liu Z. Enhanced malachite green removal from aqueous solution by citric acid modified rice straw. Journal of hazardous materials. 2006;137(2):865-870.
18. Hasan SH, Ranjan D, Talat M. Water hyacinth biomath for the biosorption of hexavalent chromium :optimization of process parameters. bioresources. 2010;5(2):563-575.
19. Dada AO, Olalekan AP, Olatunya AM, Dada O, . Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk Journal of Applied Chemistry. 2012;3(1):38-45.
20. Al-Degs YS, El-Barghouthi MI, Issa AA, Khraisheh MA, Walker GM. Sorption of Zn (II), Pb (II), and Co (II) using natural sorbents: equilibrium and kinetic studies. Water Research. 2006;40(14):2645-2658.
21. Kayal N, Sinhia PK, Kundu D. Application of chemically modified rice husk for the removal of heavy metals from aqueous solution. Journal of Environmental Science & Engineering. 2010;52(1):15-18.
22. Han R, Zhang L, Song C, Zhang M, Zhu H, Zhang LJ. Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode. Carbohydrate Polymers. 2010;79(4):1140-1149.
23. El-Said AG. Biosorption of Pb(II) Ions from Aqueous Solutions Onto Rice Husk

- and its Ash. American Science 2010;6(10):143-150.
24. Bulut Y, Baysal Z. Removal of Pb (II) from wastewater using wheat bran. Journal of environmental management. 2006;78(2):107-113.
25. Khan MN, Wahab MF. Characterization of chemically modified corncobs and its application in the removal of metal ions from aqueous solution. . Journal of Hazardous Materials. 2007;141:237-244.
26. Onwu FK, Ogah SPI. Studies on the effect of pH on the sorption of cadmium (II), nickel (II), lead (II) and chromium (VI) from aqueous solutions by African white star apple (*Chrysophyllum albidum*) shell . African Journal of Biotechnology. 2010;9(42):7086-7093.
27. Nale BY, Kagbu JA, A U, T NE, S S, H M. Kinetic and Equilibrium Studies of the Adsorption of Lead(II) and Nickel(II) ions from aqueous solutions on Activated Carbon Prepared from Maize cob Der Chemica Sinica. 2012;3(2):302-312.
28. El-Sayed GO, Dessouki A, Ibrahim S. Biosorption Of Ni (II) And Cd (II) Ions From Aqueous Solutions Onto Rice Straw. Journal of Chemical Sciences. 2010;9(1):1-11
29. Zazouli MA, Yousefi Z, Cherati aY, Tabarinia H, Tabarinia F, Adergani BA. Evaluation of L-Cysteine Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes On Mercury Removal from Aqueous Solutions J Mazand Univ Med Sci 2014;24(109):10-21(persian).
30. Zazouli MA, Yousefi Z, Taghavi M, Akbari B, J Y. Cadmium removal from aqueous solutions using L-Cysteine functionalized Single-walled Carbon Nanotubes J Mazand Univ Med Sci 2013;23(98):37-47(persian).
31. Muthusamy P, Murugan S, Smitha M. Removal of Nickel ion from Industrial Waste Water using Maize Cob Biological Sciences 2012;1(2):7-11.
32. Mousavi H, Seyedi S. Nettle ash as a low cost adsorbent for the removal of nickel and cadmium from wastewater. . J Environ Sci Tech. 2011;8(1):195-202.
33. Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y, Barafrashtehpour M, Ebrahimi M. Adsorption of Bisphenol from Industrial Wastewater by Modified Red Mud . Journal of Health & Development 2013;2(2):1-11(persian).
34. Zafar MN, Abbas I, Nadeem R, Sheikh MA, Ghauri MA. Removal of nickel onto alkali treated rice bran. Water, Air, & Soil Pollution. 2009;197(1):361-370.
35. Zafar MN, Nadeem R, Hanif MA. Biosorption of nickel from protonated rice bran. Journal of hazardous materials. 2007;143(1):478-485.
36. Gong R, Du Y, Li C, Zhu S, Qiu Y, Jiang J. Thioglycolic acid esterified into rice straw for removing lead from aqueous solution. J Environ Health Sci Eng. 2011;8(3):219-226.
37. Maleki A, Eslami A. Isotherm and Kinetics of Arsenic(V) Adsorption from Aqueous Solution Using Modified Wheat Straw. JHealth&Environ. 2011;3(4):439-50(persian).
38. Asgari G, Mohammadi AS, Mehralipour J, Ahmadzadeh A. Performance of uride adsorption by snail shell in aqueous. J pajohan. 2011;11(1):39-45(persian).
39. Naiya TK, Bhattacharya AK, Mandal S, Das SK. The sorption of lead (II) ions on rice husk ash. Journal of hazardous materials. 2009;163(2/3):1254-1264.