



Comparative Efficiency of Rice Husk Biochar and Magnesium/Aluminum Layered Double Hydroxide for Lead Removal from Aqueous Solution

Fatemeh Shekasteband¹ | Seyed Mostafa Emadi² | Mohammad Ali Bahmanyar³ | Esmail Goli Kalanpa | Mehdi Ghajar Sepanlou

1. Department of Soil Science and Engineering, Faculty of Crop Sciences, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran. Email: Fatemeh.shekasteband@gmail.com
2. Corresponding Author, Department of Soil Science and Engineering, Faculty of Crop Sciences, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran. Email: mostafaemadi@gmail.com
3. Department of Soil Science and Engineering, Faculty of Crop Sciences, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran. E-mail: m.bahmaniar@sanru.ac.ir
4. Department of Soil Science and Engineering, Faculty of Agriculture and Natural Resources, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran. E-mail: goli@uma.ac.ir
5. Department of Soil Science and Engineering, Faculty of Crop Sciences, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran. E-mail: m.ghajar@sanru.ac.ir

Article Info

ABSTRACT

Article type: Research Article

Article history:

Received: Nov. 1, 2025

Revised: Dec. 29, 2025

Accepted: Feb. 9, 2026

Published online: March. 2026

Keywords:

Adsorbents,
Contamination,
Isotherm,
Kinetics,
Langmuir

Lead contamination of water resources as an environmental challenge requires the development of highly efficient decontamination methods such as the use of efficient, non-toxic and low-cost adsorbents. This study was conducted to compare the performance of rice husk biochar (RHB) and layered double hydroxides (Mg/Al-LDH) in removing lead from aqueous solutions. In this study, biochar was prepared from the pyrolysis of rice straw and stubble residues at 500°C under limited oxygen conditions and magnesium/aluminum layered double hydroxides at a ratio of 2:1 by co-precipitation method. The evaluation of parameters including adsorption kinetics, isotherm, and the initial solution pH on lead adsorption was performed. According to the results, kinetic studies showed that lead adsorption by RHB and LDH reached equilibrium in 60 and 240 min, respectively and the pseudo-second-order kinetic model showed high ability to predict the adsorption kinetics. with the increasing of initial solution pH, lead adsorption by both adsorbents increased. The Langmuir models showed high ability to predict the lead adsorption behavior by the adsorbents. The maximum lead adsorption capacity by RHB and LDH was 297.83 and 173.46 mg/g, respectively. The results of this study confirm that rice husk biochar can be considered a superior, low – cost, non – toxic and environmentally friendly option for the decontamination of lead from aquatic environments due to the high accessibility of active sites and stable performance over a wide pH range.

Cite this article : Shekastehband, F., Emadi, S. M., Bahmaniar, M. A., Goli Kalanpa, E & Ghajar Sepanlu, M. (2026). Comparative Efficiency of Rice Husk Biochar and Magnesium/Aluminum Layered Double Hydroxide for Lead Removal from Aqueous Solution, *Iranian Journal of Soil and Water Research*, 57 (1), 85-105. <https://doi.org/10.22059/ijswr.2026.404609.670043>

© The Author(s).

Publisher: University of Tehran Press.



DOI: <https://doi.org/10.22059/ijswr.2026.404609.670043>



EXTENDED ABSTRACT

Introduction

Lead contamination of water resources poses a significant environmental challenge, necessitating the development of highly efficient, non-toxic, and low-cost remediation methods. The utilization of advanced adsorbents represents a promising solution for the removal of heavy metals. This study was conducted to evaluate and compare the efficacy of two distinct adsorbents: rice husk biochar (RHB), a sustainable carbonaceous material, and magnesium/aluminum layered double hydroxide (Mg/Al-LDH), a synthesized nanomaterial, for the adsorption of lead (Pb(II)) from aqueous solutions.

Materials and Methods

Rice husk biochar (RHB) was prepared through the pyrolysis of rice straw and husk residues at 500 °C under limited oxygen conditions. Magnesium/aluminum layered double hydroxide (Mg/Al-LDH) with a Mg/Al molar ratio of 2:1 was synthesized using the co-precipitation method at a constant pH. Batch adsorption studies were performed to evaluate the lead removal efficiency. The parameters investigated included adsorption kinetics (0-1440 min), adsorption isotherms (0-300mg/L), and the effect of the initial pH (4-10) of the solution on adsorption capacity. The initial pH was adjusted using dilute solutions of HNO₃ or NaOH. The concentration of residual lead in the solutions was measured using atomic absorption spectrometry (AAS) or inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). The surface morphology of RHB and layered double hydroxide (Mg/Al-LDH) was characterized using scanning electron microscopy (SEM), and the mineral structure of rice husk biochar and layered double hydroxide (Mg/Al-LDH) adsorbents was characterized using X-ray diffraction. The Experimental data were fitted to four adsorption models: Langmuir, Freundlich, Temkin, and Dubinin-Radushkevich, and four kinetic models including pseudo-first order, pseudo-second order, Elovitch, and intraparticle diffusion. Parameters such as removal efficiency, apparent energy of adsorption, and separation factor were calculated.

Results

SEM imaging revealed that the RHB possesses a highly porous and heterogeneous structure, which is conducive to high adsorption capacity by providing abundant binding sites. The kinetic studies indicated that the adsorption of lead onto RHB and LDH reached equilibrium within 60 and 240 minutes, respectively. The adsorption data for both adsorbents were best fitted by the pseudo-second-order kinetic model, suggesting that chemisorption was the primary rate-controlling mechanism. The adsorption capacity of both RHB and LDH for lead was highly dependent on the initial pH of the solution, with removal efficiency increasing as the pH rose. This trend is attributed to reduced competition between H⁺ ions and Pb²⁺ ions at higher pH values. The equilibrium adsorption data were accurately described by the Langmuir isotherm model, indicating monolayer adsorption onto homogenous surfaces. The maximum Langmuir adsorption capacities were calculated to be 297.83 mg/g for RHB and 173.46 mg/g for LDH.

Conclusion

The results of this study confirm that RHB biochar can be considered a superior and environmentally friendly option for the removal of lead pollution from aquatic environments due to the high accessibility of active sites and stable performance over a wide pH range.

Funding

The study was funded by the Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Sari, Iran, and Grant No. 1402-12-101.

Authorship contribution

All authors contributed equally to the conceptualization of the article and writing of the original and subsequent drafts.

Declaration of Generative AI and AI-assisted technologies in the writing process

The author declares that no generative AI or AI-assisted technologies were used in the preparation of this manuscript.

Data availability statement

The data supporting the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

Acknowledgements

The authors would like to thank the University of Agricultural Sciences and natural Resources for financial support and also thank the anonymous reviewers for their valuable suggestions in manuscript revision.

Ethical considerations

The authors avoided data fabrication, falsification, and plagiarism, and any form of misconduct.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

مقایسه کارایی بیوجار کاه و کلش برنج و هیدروکسید دوگانه لایه‌ای منیزیم-آلومینیوم در حذف سرب از محلول

آبی

فاطمه شکسته‌بند^۱ | سید مصطفی عمادی^۲ | محمدعلی بهمنیار^۳ | اسماعیل گلی کلانپا^۴ | مهدی قاجار سپانلو^۵

۱. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده علوم زراعی، دانشگاه کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران. رایانامه:

Fatemeh.shekasteband@gmail.com

۲. نویسنده مسئول، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده علوم زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری،

ساری، ایران. رایانامه: mostafaemadi@gmail.com

۳. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده علوم زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران.

رایانامه: m.bahmaniar@sanru.ac.ir

۴. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران. رایانامه:

goli@uma.ac.ir

۵. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده علوم زراعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران. رایانامه:

m.ghajar@sanru.ac.ir

چکیده

اطلاعات مقاله

آلودگی سرب به منابع آب به‌عنوان یک چالش زیست‌محیطی، نیازمند توسعه روش‌های بسیار کارآمد برای رفع آلودگی مانند استفاده از جاذب‌های کارآمد، غیرسمی و کم‌هزینه است. این مطالعه با هدف مقایسه عملکرد بیوجار پوسته برنج (RHB) و هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای (Mg/Al-LDH) در حذف سرب از محلول‌های آبی انجام شد. در این مطالعه، بیوجار از پیرولیز بقایای کاه و کلش برنج در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس تحت شرایط محدود اکسیژن و هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای منیزیم/آلومینیوم با نسبت ۲:۱ به روش هم رسوبی تهیه شد. ارزیابی پارامترهایی شامل سینتیک جذب، ایزوترم و pH اولیه محلول بر جذب سرب انجام شد. طبق نتایج، مطالعات سینتیکی نشان داد که جذب سرب توسط RHB و LDH به ترتیب در ۶۰ و ۲۴۰ دقیقه به تعادل می‌رسد و مدل سینتیکی شبه درجه دوم توانایی بالایی در پیش‌بینی سینتیک جذب نشان داد. با افزایش pH اولیه محلول، جذب سرب توسط هر دو جاذب افزایش یافت. مدل‌های لانگمویر توانایی بالایی در پیش‌بینی رفتار جذب سرب توسط جاذب‌ها نشان دادند. حداکثر ظرفیت جذب سرب توسط RHB و LDH به ترتیب ۲۹۷/۸۳ و ۱۷۳/۴۶ میلی‌گرم بر گرم بود. مطالعات مکانیکی نشان داد که حذف سرب توسط بیوجار عمدتاً از طریق تبادل کاتیونی و تشکیل کمپلکس‌های سطحی با گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن رخ می‌دهد، در حالی که در LDH، فرآیند حذف به دلیل محدود بودن مکان‌های فعال در منافذ ریز محدود است. نتایج این مطالعه تأیید می‌کند که بیوجار پوسته برنج می‌تواند به دلیل دسترسی بالای مکان‌های فعال و عملکرد پایدار در طیف وسیعی از pH، به‌عنوان یک گزینه برتر، کم‌هزینه، غیرسمی و سازگار با محیط زیست برای رفع آلودگی سرب از محیط‌های آبی در نظر گرفته شود.

نوع مقاله: مقاله پژوهشی

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۸/۱۰

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۴/۱۰/۸

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۱۱/۲۰

تاریخ انتشار: فروردین ۱۴۰۵

واژه‌های کلیدی:

آلودگی،

جاذب،

سینتیک،

ایزوترم،

لانگمویر

استناد: شکسته‌بند، فاطمه؛ عمادی، سیدمصطفی؛ بهمنیار، محمدعلی؛ گلی کلانپا، اسماعیل و قاجار سپانلو، مهدی (۱۴۰۴). مقایسه کارایی بیوجار کاه و کلش برنج و هیدروکسید دوگانه لایه‌ای منیزیم-آلومینیوم در حذف سرب از محلول آبی. *مجله تحقیقات آب و خاک ایران*، ۵۷ (۱)، ۸۵-۱۰۵.

<https://doi.org/10.22059/ijswr.2026.404609.670043>

© نویسندگان.

ناشر: مؤسسه انتشارات دانشگاه تهران.

DOI: <https://doi.org/10.22059/ijswr.2026.404609.670043>

مقدمه

با توسعه سریع فعالیت‌های صنعتی و انسانی از جمله معدن‌کاوی، صنعت ذوب، متالورژی، و ساخت باتری، آلودگی فلزات سنگین به تهدیدی بزرگ برای سلامت انسان و امنیت غذایی تبدیل شده است (Maftouh et al., 2024). این فلزات به دلیل تجزیه ناپذیر بودن تمایل دارند در موجودات زنده تجمع یافته و از طریق زنجیره غذایی وارد بدن انسان شوند و آسیب‌های جبران‌ناپذیری ایجاد کنند (Bakhtiari et al., 2024). از این رو، رفع آلودگی فلزات سنگین از منابع آب و خاک به یکی از چالش‌های زیست محیطی تبدیل شده است. فلز سرب به عنوان یک یون فلزی سمی غیر ضروری برای رشد گیاهان و انسان است که بطور گسترده‌ای در محیط‌های آبی آلوده مشاهده می‌شود (Liu et al., 2023).

آلودگی طبیعی و انسان پدید منابع آب و خاک به سرب در اکثر کشورهای دنیا گزارش شده است. قرار گرفتن انسان در معرض سرب عمدتاً از طریق مصرف آب شرب آلوده و مواد غذایی حاصل از آبیاری با آب‌های آلوده به سرب می‌باشد. غلظت قابل قبول سرب در آب آشامیدنی در اکثر کشورهای توسعه یافته براساس معیار سازمان بهداشت جهانی حداکثر ۰/۰۵ میلی‌گرم بر لیتر تعیین شده است و بر اساس استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست کشور ۰/۱ میلی‌گرم بر لیتر تعیین شده است (Shahriari et al., 2020). قرار گرفتن بیش از حد در معرض سرب می‌تواند منجر به طیف وسیعی از بیماری‌ها، از جمله نارسایی کلیوی، آسیب عصبی و سرطان شود (Bayar et al., 2024). در کودکان، چنین مواجهه‌ای ممکن است منجر به بیماری مزمن کلیوی، اختلالات شناختی و تاخیر در رشد شود (Ruebner et al., 2019). در نتیجه مدیریت آلودگی سرب در منابع آبی از اهمیت بالایی برخوردار است.

امروزه، روش‌های مختلفی برای حذف سرب و سایر آلاینده‌ها از محیط‌های آبی توسعه داده شده‌اند که می‌توان به فرایند رسوب‌دهی (Bashir et al., 2022)، تبادل یونی (Wolowicz et al., 2023)، جذب (Dhokpande et al., 2024)، انعقاد (AlJaberi et al., 2023)، فیلتراسیون غشایی (Nguyen et al., 2023) اشاره کرد. برخی از روش‌های ذکر شده علی‌رغم قابلیت بالا در حذف سرب از محیط‌های آبی، ولی بواسطه هزینه‌های تولید عملیات اجرایی بالا، کاربرد محدودی دارند (Dhokpande et al., 2024). در میان روش‌های رفع آلودگی سرب از محیط‌های محلول، جذب یک روش موثر، ساده و اقتصادی در نظر گرفته می‌شود (Anoob et al., 2024). انتخاب جاذب یکی از مهمترین مراحل فرآیند استفاده از روش جذب سرب از محلول است. بنابراین، توسعه جاذب‌هایی که بتوانند سرب را با مقادیر بالا جذب کنند، بیشتر مورد توجه قرار می‌گیرد. جاذب‌هایی که امروزه برای حذف فلزات سنگین از جمله رس مورد استفاده قرار می‌گیرند، عمدتاً شامل کربن فعال، کانی‌های رسی از جمله زئولیت، جاذب‌هایی با چارچوب‌های فلزی-آلی، بیوچار، هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای و ... است (Aziz et al., 2024; Guo et al., 2024). در میان جاذب‌های مختلف، بیوچار (BC) و هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای (LDHs) به دلیل عملکرد بسیار بالا در جذب سطحی، سهولت تولید و اصلاح، کم‌هزینه و دوست‌دار محیط‌زیست بودن بیشتر مورد توجه قرار گرفته است (Lie et al., 2022). بیوچار (BC) ماده‌ای است که در طی فرآیند پیرولیز ضایعات کشاورزی و آلی در یک محیط بدون اکسیژن و یا اکسیژن محدود تولید می‌شود و همچنین دارای گروه‌های عاملی فعال، ساختار متخلخل، ظرفیت تبادل کاتیونی بالا و سطح ویژه زیاد است (Hornung et al., 2021). علاوه بر مزایای ناشی از ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی، این ماده به دلیل فراوانی مواد اولیه و روش تهیه ساده، از نظر اقتصادی مقرون به صرفه است؛ به طوری که هزینه تولید آن بسته به نوع زیست توده و روش پیرولیز، حدود ۰/۰۷۶ دلار در هر کیلوگرم تخمین زده می‌شود. این رقم تنها معادل ۳-۶ درصد قیمت جاذب‌های کربنی با کاربرد تجاری است که پتانسیل بالای بیوچار را به عنوان یک جاذب موثر با هزینه پایین در رفع آلودگی سرب از محیط‌های آبی و خاک اثبات می‌کند (Kumkum et al., 2024; Woolf et al., 2018). هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای (LDHs)، نوعی از رس‌های آنیونی دو بعدی هستند که به عنوان ترکیبات شبه هیدروکسیدهای شناخته شده و قابلیت سنتز در آزمایشگاه را دارند. فرمول کلی هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$ است، که در آن M^{2+} یک کاتیون فلزی دو ظرفیتی و M^{3+} یک کاتیون سه ظرفیتی هستند. A^{n-} آنیون بین لایه‌ای با ظرفیت n است و x نسبت مول $M^{3+}/(M^{2+}/M^{3+})$ است که ممکن است مقدار x بسته به کاربرد و هدف استفاده از هیدروکسید دوگانه لایه‌ای می‌تواند متفاوت باشد (Sun et al., 2023; Mishra et al., 2018). هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای (LDHs) از ورقه‌های اوکته‌درال متناوب شبیه به بروسایت با بار مثبت تشکیل شده‌اند که در اثر جانشینی هم‌شکل کاتیون‌های سه ظرفیتی به جای کاتیون‌های

1. Heavy metals (HMS)
2. Biochar
3. Layered Double Hydroxide
4. Hydrotalcite

دوظرفیتی در ورقه اوکتهدرال، بار لایه‌ای مثبت به وجود آمده که توسط آنیون بین لایه‌ای خنثی می‌شود. هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای (LDHs) بسیار متخلخل بوده و به دلیل ساختار منحصر به فرد و سطح ویژه بالا قابلیت تحمل دماهای بالا را دارند (Johnston et al., 2021).

مطالعات متعددی در خصوص استفاده از جاذب‌های مختلف برای حذف فلزات سنگین از محلول انجام شده است (Sakhiya et al. 2023). در بررسی حذف سرب و روی از محلول آبی با استفاده بیوچار گزارش کردند که بیوچار تولید شده در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس بالاترین مقدار جذب سرب و روی را نشان می‌دهد و تبادل کاتیونی نقش عمده‌ای در جذب (۶۰ و ۷۰ درصد از کل جذب) سرب و روی داشت. (Nzediegwu et al. (2021). در بررسی جذب سرب (II) از محلول آبی توسط بیوچار تولید شده از کاه کلزا گزارش کردند که حداکثر ظرفیت جذب سرب توسط بیوچار کاه کلزای تولید شده در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس ۱۶۵ میلی‌گرم بر گرم است. (2020) chen et al. در بررسی حذف یون‌های کادمیوم از محلول آبی توسط بیوچارهای مختلف (لجن، سرگین گاو، ساقه ذرت و شاخه‌های بید) گزارش کردند که بیوچار ساقه ذرت توانایی جذب بهتری نسبت به سایر بیوچارها برای حذف کادمیوم از آب دارد که ممکن است به دلیل سطح ویژه زیاد آن باشد. (Hamzenejad et al. (2020). در بررسی جذب کادمیم توسط بیوچارهای بقایای هرس درختان انگور و سیب از محلول آبی گزارش کردند که حداکثر ظرفیت جذب کادمیم توسط بیوچار حاصل از بقایای هرس انگور ۵۷ میلی‌گرم بر گرم و برای بیوچار بقایای هرس درختان سیب ۴۹ میلی‌گرم بر گرم است.

کاربرد زیست محیطی هیدروکسید دو گانه لایه‌ای (LDH) بویژه استفاده به‌عنوان جاذب آلاینده‌های مختلف در دهه‌های اخیر گسترش یافته است. حداکثر ظرفیت جذب سرب از محلول آبی توسط هیدروکسید دو گانه لایه‌ای (MgCuCaAl-LDH) ۳۴۵/۷۷ میلی‌گرم بر گرم در دمای ۲۵ درجه سلسیوس در pH اولیه محلول ۵/۵ و زمان تماس ۵ ساعت گزارش شده است (Mahmodi et al., 2022). (Bahrani et al. (2022). در بررسی حذف یون Hg^{2+} از محلول‌های آبی توسط هیدروکسید دوگانه لایه‌ای حاوی آهن و کروم (Fe/Cr LDH) گزارش کردند که حداکثر ظرفیت جذب برای یون Hg^{2+} ۱۱۶ میلی‌گرم بر گرم در دمای ۲۵ درجه سلسیوس به‌دست می‌آید که حاکی از پتانسیل بالای Fe/Cr LDH بعنوان جاذب در حذف یون Hg^{2+} از پساب‌های صنعتی دارد. (Zhou et al. (2018). در بررسی جذب Cd(II) از محلول‌های آبی توسط یک هیدروکسید دو گانه لایه‌ای حاوی آهن، منگنز و منیزیم (FeMnMg-LDH) گزارش کردند که حداکثر ظرفیت جذب حدود ۵۹/۹۹ میلی‌گرم بر گرم در دمای ۲۵ درجه سلسیوس است که به‌طور قابل توجهی بالاتر از سایر انواع جاذب مشابه است. راندمان حذف بالای Cd(II) به دلیل ظرفیت بافری می‌تواند در محدوده pH وسیعی حفظ شود.

با توجه به سمیت بالای سرب، و گزارشات روز افزون آلودگی سرب در مناطق مختلف کشور از جمله در برخی مناطق استان مازندران به‌ویژه منابع آبی نزدیک به معادن و ضرورت یافتن راهکارهای مقرون به صرفه و کارآمد برای رفع آلودگی سرب از منابع آبی، این مطالعه با هدف کلی مقایسه کارایی دو جاذب (Mg/Al-LDH) به‌عنوان یک جاذب معدنی، غیر سمی و قابل سنتز در آزمایشگاه و بیوچار کاه و کلش برنج (به‌عنوان یک جاذب آلی با دسترسی محلی به مواد خام اولیه بویژه در استان مازندران) در حذف یون‌های سرب انجام شده است. در این مطالعه تاثیر عوامل مختلف مثل زمان، pH اولیه محلول حاوی سرب، غلظت اولیه محلول بر مقدار جذب سرب، واجذب در کنار مقایسه کارایی نسبی جاذب‌ها در شرایط رقابتی و دلایل مکانیسمی برتری آنها در حذف سرب در شرایط مختلف بررسی می‌شوند.

مواد و روش‌ها

تهیه جاذب

در این مطالعه، به‌منظور تهیه جاذب بیوچار، ابتدا کاه و کلش برنج (RHB) جهت پاکسازی در آزمایشگاه با آب مقطر شستشو داده شده و سپس در آن در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت خشک و با استفاده از دستگاه خردکن پودر گردید. از آنجایی که سطح تماس ذرات در جذب فلزات سنگین موثر است. برای کنترل اثر این متغیر، پودر حاصل از الک با مش‌های ۳۵ (کمتر از نیم میلی‌متر) عبور داده شدند. برای تولید بیوچار از روش پیرولیز در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس استفاده گردید، به‌طوری که پودر حاصل داخل بوته چینی دربدار قرار گرفت و برای اطمینان از وجود شرایط محدود اکسیژن بوته‌های حاوی پودر با فویل آلومینومی پوشانده شدند. سپس بوته‌ها به کوره الکتریکی منتقل و در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت با نرخ افزایش ۱۵ درجه سلسیوس در

هر دقیقه قرار داده شد. انتخاب این دما به‌عنوان دمای بهینه پیرولیز بدان جهت است که در دماهای پایین‌تر، تکامل ساختار و تخلخل جاذب به‌طور کامل صورت نمی‌گیرد. در حالی که افزایش دما به بیش از این مقدار، موجب تخریب حرارتی گروه‌های عاملی می‌شود که نقش مهمی در فرآیند جذب سطحی آلاینده‌ها دارند. پس از گذشت ۲ ساعت، بوته‌ها از کوره خارج شده و در دمای آزمایشگاه سرد گردید (Shafiq et al., 2023; Nagaraju et al., 2023)، (مراحل سنتز بیوجار در شکل ۱ (الف) بصورت شماتیک نشان داده شده است). هیدروکسید دوگانه لایه‌ای منیزیم/آلومینیوم (Mg/Al-LDH) با استفاده از روش هم‌رسوبی گزارش شده توسط Wang et al., (۲۰۱۶) و با نسبت مولی ۲:۱ Mg:Al سنتز شد انتخاب این نسبت مولی جهت دستیابی به پایداری ساختاری بهینه و جلوگیری از تشکیل فازهای ناخالصی هیدروکسیدی صورت گرفت که با نتایج مطالعات پیشین مطابقت دارد. برای این منظور، ابتدا یک محلول پیش‌ساز با غلظت کل فلزات (Mg+Al) برابر ۰/۶ M تهیه گردید که حاوی غلظت ۰/۴ M نمک کلرید منیزیم ۶ آبه (MgCl₂.6H₂O) و ۰/۲ M نمک کلرید آلومینیوم ۶ آبه (AlCl₃.6H₂O) بود. بر این اساس، ۲۰/۳۳ گرم کلرید منیزیم ۶ آبه و ۱۲/۰۷ گرم کلرید آلومینیوم ۶ آبه در بالن با حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر ریخته و با آب مقطر به حجم رسانده شد. سپس محلول به‌دست آمده به بشر ۱ لیتری انتقال یافت و pH محلول با استفاده از هیدروکسید سدیم ۲ M به صورت قطره ای و تحت شرایط هم‌زدن شدید با همزن مغناطیسی بر روی ۱۰ تنظیم گردید و به هم زده شد. انتخاب pH برابر با ۱۰ به منظور اطمینان از هم‌رسوبی کامل کاتیون‌ها و تشکیل ساختار لایه‌ای منظم انجام شد؛ چرا که در مقادیر pH کمتر، رسوب‌گذاری کاتیون منیزیم ناقص می‌ماند. در نهایت سوسپانسیون به‌دست آمده به مدت ۲۴ ساعت در آن در دمای ۷۰ درجه سلسیوس خشک شد و برای خروج نمک‌های اضافی تا رسیدن به pH خنثی چندین بار با آب مقطر شستشو گردید. این دما جهت حذف موثر رطوبت بدون آسیب به ساختار کریستالی و حفظ گروه‌های هیدروکسیل بین لایه‌ای انتخاب گردید و سپس در آن در دمای ۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت خشک شد، تا پودر نهایی Mg/Al-LDH به دست آید (نمای شماتیک مراحل تهیه هیدروکسید دوگانه لایه‌ای در شکل ۱ (ب) نشان داده شده است).



شکل ۱. نمای شماتیک از روش ساخت جاذب‌های مورد مطالعه: (الف) RHB و (ب) هیدروکسید دوگانه لایه‌ای (Mg/Al-LDH)

ویژگی‌های جاذب

در این مطالعه، سطح ویژه جاذب‌ها با استفاده از روش BET، کانی‌شناسی جاذب‌ها با استفاده از پراش سنج اشعه ایکس (XRD) مجهز به منبع تابش Cu-Kα و مورفولوژی سطحی نمونه‌ها با استفاده از تصویربرداری توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تعیین شد (Zubair et al., 2020). محتوای کربن، هیدروژن و نیتروژن جاذب‌ها با استفاده از دستگاه کربن، هیدروژن و نیتروژن آنالیزر (مدل Flash Smart، ساخت کمپانی Thermo Fisher) تعیین گردید (Afnor, 1997). هدایت الکتریکی (EC) و pH جاذب‌ها در یک سوسپانسیون با نسبت ۱:۲۰ (جاذب: آب) اندازه‌گیری شد (Gao et al., 2021). برای تعیین pH_{pzc} محلول‌های نیترات سدیم ۰/۱ مولار با pH اولیه ۲ تا

۱۱ تهیه شد، سپس ۰/۲ گرم از هریک از جاذب‌ها جداگانه به لوله‌های فالکون منتقل و بر روی آن‌ها ۴۰ میلی لیتر محلول نیترات سدیم ۰/۱ مولار با pHهای مختلف اضافه گردید. نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت بر روی شیکر با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه تکان داده شدند و پس از ته‌نشینی، مقادیر pH محلول رویی به‌عنوان pH_f (نهایی) اندازه‌گیری و PZC از تلاقی نمودار pH_i برابر pH_f با محور pH_f به دست آمد (Al-Maliky et al., 2021).

سینتیک جذب سرب

برای تهیه محلول‌های سرب با غلظت‌های مختلف، ابتدا محلول مادر ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر سرب از نمک نیترات سرب تهیه شد. در ادامه غلظت‌های مختلف سرب با استفاده از نیترات سدیم ۰/۱ مولار به‌عنوان محلول زمینه از طریق رقیق‌سازی محلول مادر تهیه گردید. برای انجام آزمایش‌های سینتیک جذب سرب توسط بیوچار RHB و Mg/Al-LDH، ۴۰ میلی گرم از هر جاذب (Mg/Al-LDH و RHB) به داخل لوله فالکون با حجم ۵۰ میلی لیتر ریخته و به هریک از نمونه‌ها ۴۰ میلی لیتر از محلول سرب با غلظت 50 میلی گرم در لیتر اضافه گردید. سپس سوسپانسیون مورد نظر به مدت ۱۰، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰، ۳۶۰، ۴۸۰، ۶۰۰، ۸۴۰ و ۱۱۴۰ دقیقه با سرعت 100 دور در دقیقه در دمای اتاق به هم زده شدند. در نهایت نمونه‌های مورد نظر با سرعت ۵۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۵ دقیقه سانتریفیوژ شده و محلول رویی از کاغذ صافی عبور داده شد. غلظت سرب موجود در محلول‌ها توسط دستگاه جذب اتمی (Varian Spectra AA.10) اندازه‌گیری شد. مقدار سرب جذب شده بوسیله جاذب‌ها و درصد جذب سرب به ترتیب با استفاده از روابط ۱ و ۲ محاسبه شد (Rafiq et al., 2023).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \text{رابطه (۱)}$$

$$0\% \text{Removal} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 10 \quad \text{رابطه (۲)}$$

که در آن، q_e مقدار جذب سرب توسط جاذب (mg g^{-1})، C_0 و C_e به ترتیب غلظت محلول‌های اولیه و تعادلی سرب (mg L^{-1})، V حجم محلول (L) و m جرم جاذب (g) است. برای شبیه‌سازی سینتیک جذب سرب از مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول (رابطه ۳) و شبه درجه دوم (رابطه ۴)، انتشار درون ذره‌ای (رابطه ۵) و ایلوویج (رابطه ۶) استفاده شد. شکل غیر خطی مدل‌های سینتیکی در زیر آورده شده است.

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad \text{رابطه (۳)}$$

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad \text{رابطه (۴)}$$

$$q_t = \frac{1}{B} \ln(1 + aBt) \quad \text{رابطه (۵)}$$

$$q_t = K_{FP} t^v \quad \text{رابطه (۶)}$$

که در آن، q_t ، q_e ، K_1 ، K_2 ، a ، B ، t ، K_{FP} و v به ترتیب مقدار سرب جذب شده توسط جاذب (mg g^{-1}) در زمان t (min)، مقدار سرب جذب شده توسط جاذب در زمان تعادل (mg g^{-1})، ثابت سرعت مدل شبه درجه اول (min^{-1})، ثابت سرعت مدل شبه درجه دوم (mg g^{-1})، ثابت وا جذب (g mg^{-1})، مقدار جذب اولیه ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)، ثابت‌های سرعت انتشار درون ذره‌ای (mg g^{-1}) و (min^{-1}) می‌باشد (Edet and Augustine., 2020).

هم‌دمای جذب سرب

برای انجام آزمایش هم‌دمای جذب سرب توسط RHB و Mg/Al-LDH، ۴۰ میلی گرم از هر جاذب (Mg/Al-LDH و RHB) داخل لوله فالکون با حجم ۵۰ میلی لیتر ریخته و به هر یک از نمونه‌ها ۴۰ میلی لیتر از محلول حاوی سرب با غلظت‌های مختلف (۰-۳۰۰ mg/L) اضافه شد. نمونه‌ها با سرعت ۱۰۰ دور در دقیقه در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت به هم زده شده و سپس با سرعت ۵۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۵ دقیقه سانتریفیوژ شد. در نهایت محلول رویی از کاغذ صافی عبور داده شد و غلظت سرب موجود در محلول‌ها توسط دستگاه جذب اتمی (Varian Spectra AA.10) اندازه‌گیری شد. برای ارزیابی رفتار جذبی سرب توسط RHB و Mg/Al-LDH از معادلات

1. pseudo-first order
2. pseudo-second order
3. Intraparticle diffusion
4. Elovich

لانگمویر^۱ (رابطه ۷)، فروندلیچ^۲ (رابطه ۸)، تمکین^۳ (رابطه ۹) و دوبینین-رادوشکویچ^۴ (رابطه ۱۰) استفاده شد. شکل غیر خطی مدل‌های جذبی در زیر آورده شده است.

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{رابطه ۷}$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{رابطه ۸}$$

$$q_e = B_T L n (A_T C_e) \quad \text{رابطه ۹}$$

$$q_e = q_s \exp(-K_{DR} E^2) \quad \text{رابطه ۱۰}$$

که در آن، q_e ، q_{max} ، K_L ، C_e ، K_F ، n ، A_T ، B_T ، q_{sexp} ، k_{DR} و ϵ به ترتیب مقدار سرب جذب شده توسط جاذب ($mg\ g^{-1}$)، حداکثر سرب جذب شده به وسیله جاذب ($mg\ g^{-1}$)، ثابت معادله لانگمویر ($L\ mg^{-1}$)، غلظت سرب در محلول تعادلی ($mg\ L^{-1}$)، ثابت معادله فروندلیچ ($(mg\ g^{-1})(L\ mg^{-1})^{-1/n}$)، پارامتر شدت جذب معادله فروندلیچ، ثابت‌های معادله تمکین ($L\ mg^{-1}$)، ظرفیت اشباع ($mg\ g^{-1}$)، ثابت مدل دوبینین-رادوشکویچ ($mol^2\ kj^{-2}$) و ϵ ثابت در مدل D-R می‌باشد که مقدار ϵ می‌تواند با استفاده از رابطه ۱۱ بیان شود (Edet & Augustine, 2020).

$$\epsilon = R_T L n \left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad \text{رابطه ۱۱}$$

مطلوبیت فرآیند جذب را می‌توان به کمک یک پارامتر بدون واحد بنام فاکتور تفکیک یا پارامتر تعادلی (R_L) تعیین نمود (Wang et al., 2023; Webber & Chakkravorti, 1974). برای تعیین ثابت تفکیک ایزوترم لانگمویر از رابطه ۱۲ استفاده شد.

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_e)} \quad \text{رابطه ۱۲}$$

برای برآزش داده‌های تجربی حاصل از آزمایش‌ها و داده‌های تخمینی ارائه شده توسط مدل‌های سینتیکی و ایزوترم، از دو شاخص آماری ضریب تبیین (R^2) (رابطه ۱۳) و خطای استاندارد^۵ (SE) (رابطه ۱۴) استفاده شد.

$$R^2 = \frac{\sum (q_{e,cal} - \overline{q_{e,exp}})^2}{\sum (q_{e,cal} - \overline{q_{e,exp}})^2 + \sum (q_{e,cal} - q_{e,exp})^2} \quad \text{رابطه ۱۳}$$

$$SE = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n (q_{e,cal} - q_{e,exp})^2} \quad \text{رابطه ۱۴}$$

که در آن، $q_{e,cal}$ و $q_{e,exp}$ به ترتیب مقدار سرب جذب شده برحسب میلی‌گرم بر گرم بر اساس داده‌های حاصل از آزمایش و داده‌های تخمینی حاصل از مدل و n تعداد سری غلظتی است. مدلی که بیشترین ضریب و کمترین خطای استاندارد را داشته باشد مطلوب‌ترین مدل توصیف کننده داده‌های جذبی است.

تاثیر pH

برای بررسی تاثیر pH بر جذب سرب توسط RHB و Mg/Al-LDH، ابتدا محلول سرب با غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر با قدرت یونی ۰/۰۱ مولار نیترات سدیم تهیه شد و با اسیدکلریدریک و هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار در pH ۴ تا ۱۰ (۴، ۶، ۸ و ۱۰) تنظیم شد. سپس ۴۰ میلی‌گرم از جاذب‌ها، داخل فالكون با حجم ۵۰ میلی‌لیتر ریخته و به هر یک ۴۰ میلی‌لیتر از محلول آلوده با غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر اضافه گردید. نمونه‌ها با سرعت ۱۰۰ دور در دقیقه در دمای اتاق به مدت ۱۶ ساعت تکان داده شدند. نمونه‌های محلول پس از گذشت ۱۶ ساعت از شیکر خارج و با سرعت ۵۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۵ دقیقه سانتریفیوژ شد و محلول رویی از کاغذ صافی عبور داده شد و غلظت سرب موجود در محلول‌ها توسط دستگاه جذب اتمی (Varian Spectra AA.10) اندازه‌گیری شد (Carnier et al., 2022).

بازسازی جاذب‌ها

به منظور ارزیابی قابلیت بازیافت و استفاده مجدد از جاذب‌های مورد مطالعه، آزمایش‌های واجذب در سیستم ناپیوسته انجام شد. برای

1. Langmuir
2. Freundlich
3. Temkin
4. Dubinin-Radushkevich
5. Standard Error

بازسازی جاذب‌های مصرف شده، از ۰/۱ مول در لیتر NaOH به‌عنوان عامل واجذب استفاده شد. پس از جذب سرب توسط جاذب‌ها (۴۰ میلی‌گرم جاذب با ۴۰ میلی‌لیتر محلول ۱۰ میلی‌گرم در لیتر سرب در لوله فالدکون باحجم ۵۰ میلی‌لیتر مخلوط شده، با سرعت ۱۰۰ rpm) در دمای اتاق به مدت ۱۶ ساعت تکان داده شد، جاذب‌های حاوی سرب از کاغذ صافی عبور داده شدند. جاذب‌های اشباع شده سه بار با آب دیونیزه شستشو داده شدند تا سرب باقیمانده خارج شود. سپس، بعد از نگهداری در آن ۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت، ۴۰ میلی‌گرم از هر کدام از جاذب‌های مصرف‌شده با ۱۰۰ میلی‌لیتر NaOH با غلظت ۰/۱ مول در لیتر مخلوط شدند و به مدت ۱۲ ساعت با سرعت ۱۰۰ دور در دقیقه هم زده شدند تا سرب جذب شده از آن جدا شود و سپس از کاغذ صافی عبور داده شدند. در نهایت، مراحل جذب-واجذب سرب برای پنج چرخه تکرار شد. غلظت سرب واجذب‌شده با دستگاه جذب اتمی (Varian Spectra AA.10) اندازه‌گیری شد. (Li et al., 2021).

تجزیه و تحلیل آماری

برای برازش مدل‌های سینتیکی و ایزوترمی، از رگرسیون غیرخطی با روش حداقل مربعات استفاده گردید. پارامترهای مدل‌ها و بهینه‌سازی آن‌ها با به‌کارگیری ابزار Solver موجود در نرم‌افزار Microsoft Excel تعیین شد.

نتایج و بحث

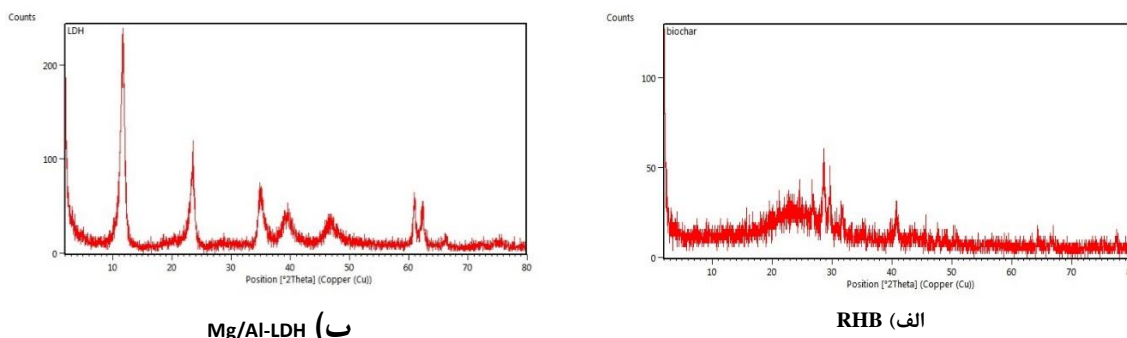
ویژگی‌های جاذب

به منظور بررسی خواص فیزیکیوشیمیایی RHB و Mg/Al-LDH آنالیزهای لازم روی هر دو نمونه انجام شد. ویژگی‌های مورد مطالعه جاذب‌ها در جدول ۱ ارائه شده است. بر اساس نتایج به‌دست آمده مقدار pH برای RHB (۱۰/۰۶) بیشتر از Mg/Al-LDH (۸/۲۱) به‌دست آمد که احتمالاً ناشی از وجود خاکستر در ترکیب RHB می‌باشد. سطح ویژه Mg/Al-LDH (۵۰/۶۲۸ متر مربع بر گرم) به‌دست آمد که نسبت به سطح ویژه RHB (۱۰/۴۹۸ متر مربع بر گرم) بیشتر است. سطح ویژه بالا وجود ساختار بسیار متخلخل با منافذ کوچک را تایید می‌کند که با نتایج گزارش شده توسط سایر پژوهشگران هم‌راستا است. مقدار سطح ویژه برای Mg/Al-LDH، ۵۱ متر مربع بر گرم به‌دست آمده است (Pinthong et al., 2019). این افزایش سطح ویژه در هیدروکسید دوگانه لایه‌ای می‌تواند مکان‌های در دسترس بیشتری را برای جذب آلاینده‌ها فراهم کند. در مقایسه با RHB، Mg/Al-LDH دارای مقادیر بالاتری از عناصر هیدروژن (H)، اکسیژن (O) و نیتروژن (N) بود، اما مقدار کربن (C) کمتری در ترکیب آن به‌دست آمد. کاهش مقدار H و نسبت پایین H/C در RHB می‌تواند نشان‌دهنده افزایش ساختارهای آروماتیک و کاهش ترکیبات آلیفاتیک باشد. نسبت O/C نیز می‌تواند ناشی از اکسیداسیون و حضور گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار در ترکیب RHB باشد (Liu et al., 2022).

جدول ۱. ویژگی‌های اندازه‌گیری شده در RHB و Mg/Al-LDH

اسیدیته	قابلیت هدایت الکتریکی	سطح ویژه	اکسیژن	کربن	هیدروژن
pH	EC (dsm ⁻¹)	Surface area (m ² g ⁻¹)	O (%)	C (%)	H (%)
۱۰/۰۶	۵/۸۴	۱۰/۴۹۸	۲۶/۱۱	۳۷	۱/۸۰
۸/۲۱	۱/۶۲	۵۰/۶۲۸	۴۱/۳۰	۰/۵۲	۴/۱۶

الگوهای پراش اشعه ایکس (XRD) در محدوده زاویه‌ای ۲θ از ۲ تا ۸۰ درجه برای ارزیابی کانی‌شناسی جاذب‌ها در شکل ۲ نشان داده شده است. وجود پیک‌های تیز و متقارن در این الگوها عموماً نشان‌دهنده درجه کریستالی بالا در کانی‌های موجود در نمونه‌ها است (Bolbol et al., 2019). آنالیز XRD برای RHB، شکل بلوری کلسیت را در زوایای ۲θ معادل ۹۶۲/۲۸، ۶۰۲/۲۹ و ۰۷/۳۱ نشان می‌دهد که به ترتیب متناظر با فواصل بین صفحه‌ای ۳/۱۱، ۳/۰۱ و ۲/۸۲ آنگستروم هستند. الگوی XRD هیدروکسید دوگانه لایه‌ای پیک‌های غالب خود را در زوایای ۲θ معادل ۰۵/۲۳، ۰۵۴/۱۱ و ۰۹۸/۳۴ نشان می‌دهد. موقعیت این پیک‌ها همخوانی بالایی با الگوهای XRD گزارش شده برای ساختارهای هیدروکسید دوگانه لایه‌ای در مطالعات سایر محققین دارد (Cui et al., 2019; Yu et al., 2017; Mo et al., 2024)، که تابیدی بر تشکیل موفقیت آمیز کانی‌های مورد نظر در این نمونه است.

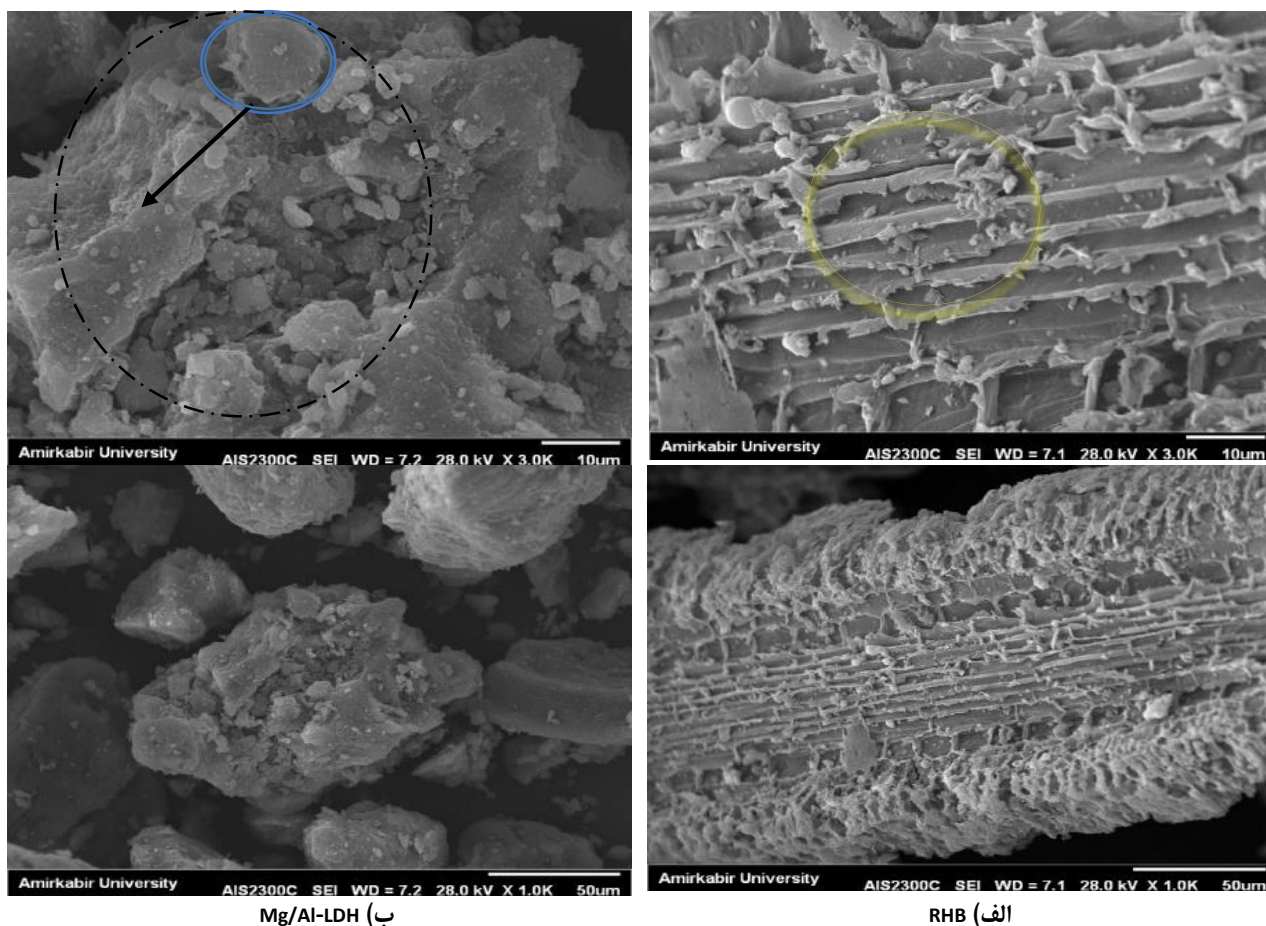


Mg/Al-LDH (ب)

RHB (الف)

شکل ۲. الگوی XRD (الف) RHB و (ب) Mg/Al-LDH

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، به منظور بررسی ریزساختارها و مورفولوژی سطحی جاذب‌های مورد مطالعه در شکل ۳ ارائه شده است. همان‌طور که در شکل ۳ (الف) مشاهده می‌شود، RHB دارای ساختاری متخلخل و ناهمگن (غیریکنواخت) با کانال‌های طولی است. این ساختار متخلخل دارای فضاهایی با اندازه و اشکال متنوعی بوده و در سراسر سطح نمونه توزیع شده‌اند. وجود این ساختار متخلخل و کانال‌های طولی باز در تصویر SEM با دایره زرد رنگ مشخص شده است. در مقابل، تصاویر SEM هیدروکسید دوگانه لایه‌ای در شکل ۳ (ب) حضور کریستالیت‌های کاملاً مشخص با شکل هندسی چند ضلعی را تأیید می‌کند که در تصویر SEM با دایره آبی رنگ متمایز نشان داده شده‌اند. این شکل کریستالی، ویژگی مورفولوژیکی بارز و شناخته شده برای هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای محسوب می‌گردد. علاوه بر آن سطح Mg/Al-LDH در مقایسه با RHB، از زبری و ناهمواری بیشتری برخوردار است که در تصویر SEM با دایره سیاه رنگ بصورت خط چین مشخص شده است. این افزایش زبری سطح در Mg/Al-LDH می‌تواند ناشی از حضور کریستالیت‌های شش ضلعی برجسته و چیدمان خاص آن‌ها باشد (Zhang et al., 2021).



Mg/Al-LDH (ب)

RHB (الف)

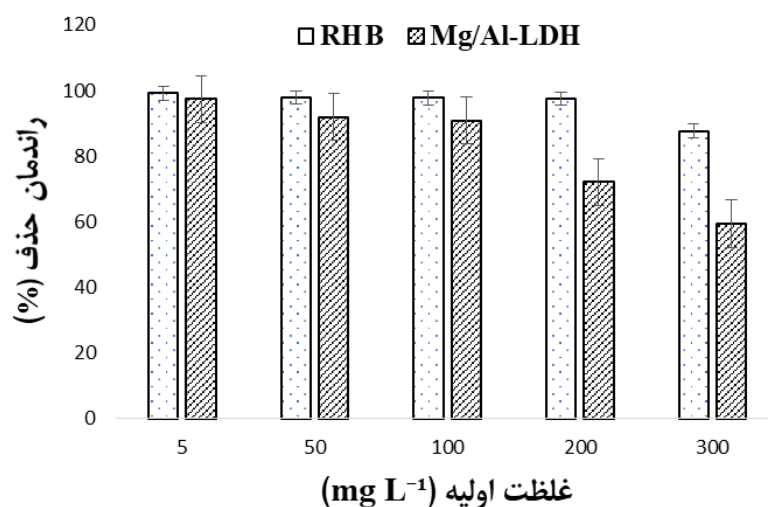
شکل ۳. تصاویر SEM از (الف) RHB و (ب) Mg/Al-LDH

pH_{pzc} جاذب‌ها

نقطه بار صفر (pH_{pzc}) یکی از مهم‌ترین عوامل اصلی دخیل در جذب فلزات سنگین توسط جاذب‌هایی با بار متغیر است. هنگامی که pH محلول کمتر از مقدار PZC باشد، بار سطحی جاذب مثبت است و قادر به جذب آنیون‌ها می‌باشد. اگر pH بالاتر از مقدار PZC باشد، بار سطحی جاذب منفی خواهد بود و امکان جذب بیشتر کاتیون‌ها را فراهم می‌کند (Khalil et al., 2022). مقادیر برای RHB و Mg/Al-LDH به ترتیب ۹/۵۴ و ۸/۹۸ به دست آمد. مشاهده گردید که RHB دارای pH_{pzc} بالاتری نسبت به Mg/Al-LDH است؛ که این امر به دمای پیرولیز و ماهیت ماه اولیه (کاه و کلش برنج) وابسته است. در واقع، افزایش دمای پیرولیز منجر به تجزیه گروه‌های عاملی اسیدی (نظیر کربوکسیل) و غنی‌سازی سطح با ترکیبات معدنی قلیایی و خاکستر (کربنات‌ها، اکسیدها و اجزای آروماتیک) می‌شود که ماهیت بازی سطح را تقویت کرده و pH_{pzc} را به محدوده‌ی قلیایی سوق می‌دهد (Karunanayake et al., 2019). در مقابل، مقدار pH_{pzc} LDH عمدتاً تحت تاثیر نسبت مولی کاتیون‌های فلزی و نوع آنیون‌های محبوس در فضای بین لایه‌ای است (Ma et al., 2022). این نتایج با مطالعات سایر محققان در مورد پیرولیز ضایعات کشاورزی و قلیایی شدن سطح بیوجار در دماهای بالا همخوانی دارد. بعنوان مثال، مقادیر pH_{pzc} برابر با ۸/۶ Mg/Al-LDH (Ma et al., 2022; Nogueira et al., 2016) و ۹/۶ برای بیوجار هرس انگور هم راستا با نتایج این تحقیق گزارش شده است (Hamzenejad et al., 2020).

تأثیر غلظت اولیه سرب

تأثیر غلظت اولیه سرب (۵-۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر) بر راندمان حذف جاذب‌ها در شکل ۴ نشان داده شده است. با افزایش غلظت اولیه سرب از ۵ به ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر، راندمان حذف سرب توسط هر دو جاذب مورد مطالعه کاهش یافت. با این حال، راندمان حذف سرب توسط RHB بیشتر از Mg/Al-LDH به دست آمد. به‌طور مشخص، با افزایش غلظت اولیه سرب از ۵ به ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر، راندمان حذف سرب توسط RHB از ۹۹/۱۲ به ۸۷/۶ درصد و راندمان حذف سرب از محلول توسط Mg/Al-LDH از ۹۷/۴ به ۵۹/۳۹ درصد کاهش یافت. این نتایج را می‌توان به تعداد مکان‌های جذب فعال روی جاذب‌ها برای جذب سرب نسبت داد. در شرایطی که دوز جاذب ثابت نگه داشته می‌شود، با افزایش غلظت اولیه سرب، تراکم یون‌های سرب در واحد حجم محلول افزایش یافته و در نتیجه، پوشش سطحی جاذب‌ها توسط یون‌های جذب شونده بیشتر می‌شود. در نهایت با اشباع مکان‌های فعال جذب، راندمان جذب کاهش می‌یابد. نتایج نشان می‌دهد که RHB به دلیل ظرفیت جذب بالاتر و دسترسی به سایت‌های فعال بیشتر، عملکرد بهتری نسبت به Mg/Al-LDH در حذف سرب از محلول‌های آبی دارد. این تفاوت می‌تواند ناشی از ساختار متخلخل، گروه‌های عاملی سطحی، و ظرفیت تبادل کاتیونی بالاتر بیوجار باشد که با نتایج به دست آمده توسط سایر محققان همخوانی دارد (Gautam et al., 2020).

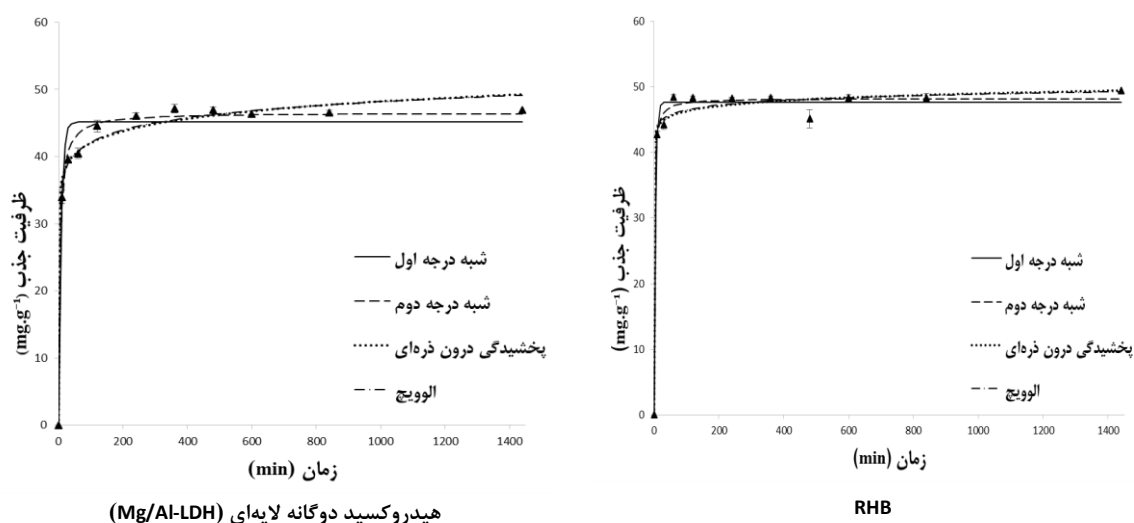


شکل ۴. تأثیر غلظت اولیه سرب بر راندمان حذف سرب توسط RHB و Mg/Al-LDH (pH = ۷، قدرت یونی = ۰/۰۱ مول در لیتر، وزن جاذب = ۴۰ میلی‌گرم، حجم محلول = ۴۰ میلی‌لیتر)

سینتیک جذب

مطالعه سینتیک برای ارزیابی مراحل کنترل سرعت و مکانیسم‌های جذب استفاده می‌شود. از این رو، سینتیک یکی از مهم‌ترین عوامل

در طراحی سیستم‌های جذب برای رفع آلودگی آب در نظر گرفته می‌شود. نمودارهای تغییر زمانی جذب سرب توسط RHB و Mg/Al-LDH در شکل ۵ نشان داده شده است. مقدار جذب سرب توسط هر دو جاذب با افزایش زمان تماس افزایش یافت. ظرفیت جذب سرب توسط Mg/Al-LDH پس از ۲۴۰ دقیقه به تعادل ظاهری رسید. در مقابل ظرفیت جذب سرب توسط RHB زمان تعادل کوتاه‌تری داشت، به طوری که بیش از ۹۰ درصد جذب سرب توسط RHB در 60 دقیقه اول رخ داد. پس از این زمان، سرعت جذب ثابت شد (تغییر قابل توجهی در منحنی جذب سرب وجود نداشت). جذب سریع در زمان‌های اولیه، ممکن است به دلیل مکان‌های قابل دسترس زیاد برای جذب شونده روی سطح جاذب‌ها باشد. مطالعه حاضر از نظر سینتیک جذب و زمان رسیدن به تعادل (~۶۰ دقیقه) با نتایج گزارش شده توسط Mbui et al. (2021) در زمینه حذف سرب (II) از محلول‌های آبی با استفاده از بیوچار حاصل از پوسته برنج همخوانی دارد. این تطابق نشان‌دهنده نقش کلیدی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی بیوچار (مانند وجود گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار و تخلخل بالا) در تسهیل جذب سریع کاتیون‌های فلزات سنگین است. با توجه به اینکه جذب آلاینده سینتیک سریع و زمان نسبتاً کوتاهی برای رسیدن به تعادل نشان داد، جاذب ظرفیت بالایی برای رفع آلودگی آب در یک سیستم ستونی خواهد داشت. برای توصیف فرآیند جذب داده‌های سینتیک جذب سرب از چهار مدل (شبه درجه اول، شبه درجه دوم، انتشار درون ذره‌ای و الویج) استفاده شد. مقدار بالای R^2 و SE پایین (جدول ۲) نشان داد که مدل سینتیک شبه درجه دوم جذب سرب را توسط RHB و Mg/Al-LDH بهتر از سایر مدل‌ها توصیف می‌کند که این یافته‌ها با نتایج گزارش شده توسط Amin et al. (۲۰۱۸) و Hadjar et al. (۲۰۲۵) برای حذف سرب از محلول آبی توسط بیوچار موز و هیدروکسید دوگانه لایه‌ای مطابقت دارد. در مدل شبه درجه دوم سینتیک جذب توسط ظرفیت جاذب و غلظت آلاینده کنترل می‌شود (Chaudhry et al., 2017). بر اساس مقادیر پارامترهای مدل الویج، RHB سینتیک جذب اولیه سریع‌تر نسبت به Mg/Al-LDH داشت. اختلاف زمان رسیدن به تعادل در RHB به طور قابل توجهی بیشتر از LDH است. این تفاوت در سرعت رسیدن به تعادل احتمالاً ناشی از **اختلاف در مورفولوژی و ساختار جاذب‌ها** است که بر مسیرهای نفوذ و مقاومت انتقال جرم تأثیر می‌گذارد و توسط آنالیزهای SEM و BET قابل تفسیر است. بر اساس آنالیز SEM ساختار متخلخل RHB با ایجاد مسیرهای کوتاه و مستقیم، نفوذ یون‌ها را تسهیل و مقاومت انتقال جرم را کاهش می‌دهد. در مقابل، ساختار لایه‌ای فشرده LDH سبب افزایش مقاومت نفوذ و کندی فرآیند جذب می‌شود. بر اساس آنالیز BET، بیوچار دارای یک **ساختار تخلخل سلسله مراتبی** است که در آن حفرات به‌عنوان راهی برای انتقال سریع جرم عمل کرده و دسترسی به مکان‌های فعال در حفرات ریزتر را تسهیل می‌کنند. در حالی که LDH اگرچه ممکن است سطح ویژه بالاتری داشته باشد، اما بخش عمده‌ای از این سطح در **حفرات بسیار ریز (میکروپور) یا فضای بین لایه‌ای** قرار دارد که دسترسی به آن‌ها با **محدودیت انتقال جرم** همراه است و سرعت کلی فرآیند را کاهش می‌دهد (Hameed et al., 2024).



شکل ۵. نمودارهای دوره زمانی مدل‌های سینتیکی در مقابل نتایج اندازه‌گیری شده جذب سرب توسط RHB و Mg/Al-LDH (pH=۷، قدرت یونی = ۰/۰۱ مول در لیتر، وزن جاذب = 40 میلی‌گرم، حجم محلول = ۴۰ میلی‌لیتر).

جدول ۲. پارامترهای مدل‌های سینتیک برای جذب سرب توسط RHB و Mg/Al-LDH

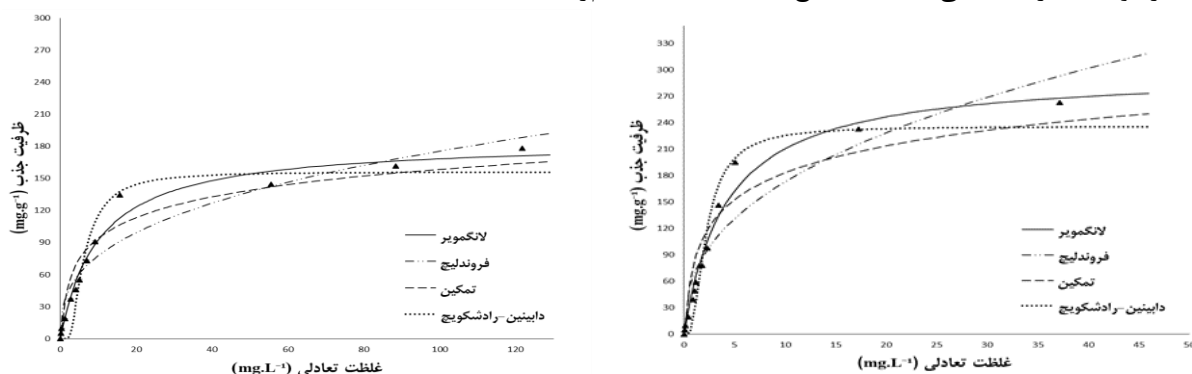
Mg/Al-LDH	RHB	پارامترها	مدل‌های سینتیکی
۰/۱۳	۰/۲۲	(min ⁻¹).K	شبه درجه اول
۴۵/۱۵	۴۷/۷۱	q _e (mg g ⁻¹)	
۰/۹۶۹	۰/۹۸۹	R ²	
۲/۵۶۵	۱/۶۱۸	SE	
۰/۰۱	۰/۰۱	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	شبه درجه دوم
۴۶/۵۴	۴۸/۲۴	q _e (mg g ⁻¹)	
۰/۹۹۲	۰/۹۹۲	R ²	
۱/۲۷	۱/۳۴	SE	
۳۱/۹۸	۴۱/۳۶	K _{FP} (mg g ⁻¹)	انتشار درون ذره‌ای
۰/۰۶	۰/۰۲	V (min ⁻¹)	
۰/۹۸۷	۰/۹۸۹	R	
۱/۶۶۹	۱/۵۸۶	SE	
۲۵۷۷۴۴	۳۴۷۹۵۰۳۷۴۱۵۳۰۰۵×۱۰ ^۲	α(mg g ⁻¹ min ⁻¹)	الوویج
۰/۳۸	۰/۹۷	β (g mg ⁻¹)	
۰/۹۸۹	۰/۹۸۹	R ²	
۱/۵۱۰	۱/۵۵۸	SE	

ایزوترم جذب

ایزوترم‌ها کلید ارزیابی عملکرد و رفتار جذبی جاذب‌ها هستند. همان‌طور که در شکل ۶ نشان داده شده است، ایزوترم‌های جذب سرب برای هر دو جاذب، تمایل بیشتری از جاذب‌ها را برای سرب موجود در غلظت‌های کم نسبت به غلظت‌های زیاد نشان دادند. این امر می‌تواند به تعداد کمتر مکان‌های فعال جذب با افزایش غلظت سرب در محلول نسبت داده شود. مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دوینین-رادوشکوویچ برای پیش‌بینی ظرفیت و رفتار جذب سرب از محلول با استفاده از جاذب‌ها به کار گرفته شدند. نتایج (جدول ۳؛ شکل ۶) نشان داد که داده‌های جذب توسط مدل‌های لانگمویر و دوینین-رادوشکوویچ بهتر از مدل‌های فروندلیچ و تمکین برای RHB و Mg/Al-LDH شبیه‌سازی شده‌اند. بر اساس مقادیر R² و SE (جدول ۳)، جذب سرب توسط (RHB و Mg/Al-LDH) با مدل‌های لانگمویر و دوینین-رادوشکوویچ مطابقت دارد. این تطابق نشان‌دهنده آن است که مکانیسم جذب احتمالاً به صورت تک لایه‌ای و بر اساس کمپلکس سطحی یا توزیع غیریکنواخت انرژی روی سطح جاذب صورت می‌گیرد. مدل لانگمویر حاکی از تشکیل تک‌لایه‌ای از مولکول‌های جذب‌شده بر سطح همگن جاذب است، در حالی که مدل دوینین-رادوشکوویچ نشان‌دهنده نقش پتانسیل‌های ترمودینامیکی و تخلخل در فرآیند جذب می‌باشد (Abdelfattah et al., 2016; Zhang et al., 2019). حداکثر ظرفیت جذب (q_{max} معادله لانگمویر) ۲۹۷/۹۵ میلی‌گرم سرب به ازای هر گرم RHB و ۱۸۵/۲۴ میلی‌گرم سرب به ازای هر گرم Mg/Al-LDH به دست آمد. ظرفیت جذب سرب برای RHB بیشتر از برخی بیوچارها و هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای گزارش شده است (جدول ۴). این نتایج نشان می‌دهد که سطح ویژه به تنهایی عامل تعیین‌کننده ظرفیت جذب نیست؛ چرا که علیرغم سطح ویژه به مراتب پایین‌تر بیوچار در مقایسه با هیدروکسید دوگانه لایه‌ای، ظرفیت جذب آن برای یون‌های سرب بسیار بالاتر به دست آمده است. در واقع، عملکرد برتر RHB را می‌توان به وجود متراکم گروه‌های عاملی فعال بر سطح (مانند کربوکسیل، هیدروکسیل و فسفات) نسبت داد که شیمی جذب فعال و پایدارتری دارند. همچنین، وجود تخلخل‌های درشت‌تر و قابل‌دسترس‌تر در ساختار بیوچار نسبت به منافذ ریز محصور در LDH، نفوذ یون‌های حجیم سرب و انتقال جرم را تسهیل کرده و تبادل کاتیونی ذاتی زیست‌توده را افزایش می‌دهد (Cheng et al., 2022). در مقابل، اگرچه LDH دارای سطح ویژه بالایی است، اما محصور شدن بخش قابل‌توجهی از سایت‌های جذبی در منافذ بسیار ریز، دسترسی یون‌های سرب را محدود کرده و باعث کاهش کارایی آن در مقایسه با RHB شده است. هرچند بهینه‌سازی شرایط پیرولیز (دما و زمان) می‌توانست سطح ویژه بیوچار را بهبود بخشد، اما مطالعه حاضر نشان داد که پتانسیل گروه‌های عاملی ذاتی بیوچار حتی در سطح ویژه پایین نیز کارایی بالاتری در رقابت با جاذب‌های لایه‌ای منظم دارد. از این رو، بیوچار می‌تواند به عنوان جاذب مؤثر برای حذف سرب از آب در سیستم‌های بستر ثابت استفاده شود.

ضریب جداسازی (R_L) که بر اساس مدل ایزوترم لانگمویر به دست می‌آید، پارامتر مهمی در ارزیابی فرآیند جذب سطحی می‌باشد

که نشان‌دهنده طبیعت جذب است. مقادیر R_L بین صفر و یک نشان‌دهنده جذب مطلوب است (Al-Ghouti et al., 2020). در این مطالعه، مقادیر R_L برای جذب سرب روی RHB و Mg/Al-LDH به ترتیب $0.01-0.45$ و $0.03-0.67$ به دست آمد که روند مطلوب جذب سرب توسط هر دو جاذب را تأیید می‌کند که با نتایج (Li et al., 2018) هم‌راستا است.



هیدروکسید دوگانه لایه‌ای (Mg/Al-LDH)

RHB

شکل ۶. مدل‌های ایزوترم در مقابل نتایج اندازه‌گیری شده جذب سرب توسط RHB و Mg/Al-LDH ($pH = 7$ ، قدرت یونی $= 0.01$ مول در لیتر، وزن جاذب = 40 میلی‌گرم، حجم محلول = 40 میلی‌لیتر، زمان تماس = 24 ساعت).

جدول ۳. پارامترهای مدل‌های ایزوترم برای جذب سرب توسط بیوجار RHB و Mg/Al-LDH

Mg/Al-LDH	RHB	پارامترها	مدل‌های ایزوترم
0/1	0/24	$K_L (L \cdot mg^{-1})$	لانگ مویر
185/24	297/95	$q_{max} (mg \cdot g^{-1})$	
0/982	0/981	R^2	
8/75	12/79	SE	
34/30	68/66	$K_f [(mg \cdot g^{-1})(L \cdot mg^{-1})^{-1/n}]$	فروندلیچ
0/35	0/4	$1/n$	
0/926	0/89	R^2	
17/19	29/05	SE	
86/70	55/23	$b_T (J \cdot mol^{-1})$	تمکین
2/86	6/45	$A_T (L \cdot g^{-1})$	
0/918	0/874	$\ln R$	
18/75	33/31	SE	
156/16	235/94	$q_s (mg \cdot g^{-1})$	دوبینین-رادشکوویچ
5/67	0/86	$K_{DR} (mol^2 \cdot KJ^{-2})$	
0/297	0/763	E	
0/951	0/961	R^2	
15/88	19/91	SE	

جدول ۴. مقایسه حداکثر ظرفیت جذب برخی از بیوجارها (RHB) و هیدروکسیدهای دو گانه لایه‌ای (Mg/Al-LDH) به عنوان جاذب سرب

منبع	ظرفیت جذب ($mg \cdot g^{-1}$)	جاذب
Chaijak et al., (2023)	390	RHB
Xu et al., (2022)	222/6	RHB
Li et al., (2018)	276	RHB
Zhao et al., (2011)	70	Mg/Al-LDH
Su et al., (2022)	126	Mg/Al-LDH

مدل ایزوترمی دوبینین-رادشکوویچ برای توصیف جذب بر روی سطوح ناهمگن به کار می‌رود و می‌تواند برای تخمین انرژی آزاد، تخلخل ظاهری و ویژگی‌های جذب زیستی مورد استفاده قرار گیرد. بر اساس این مدل، میانگین انرژی آزاد جذب زیستی (E) می‌تواند

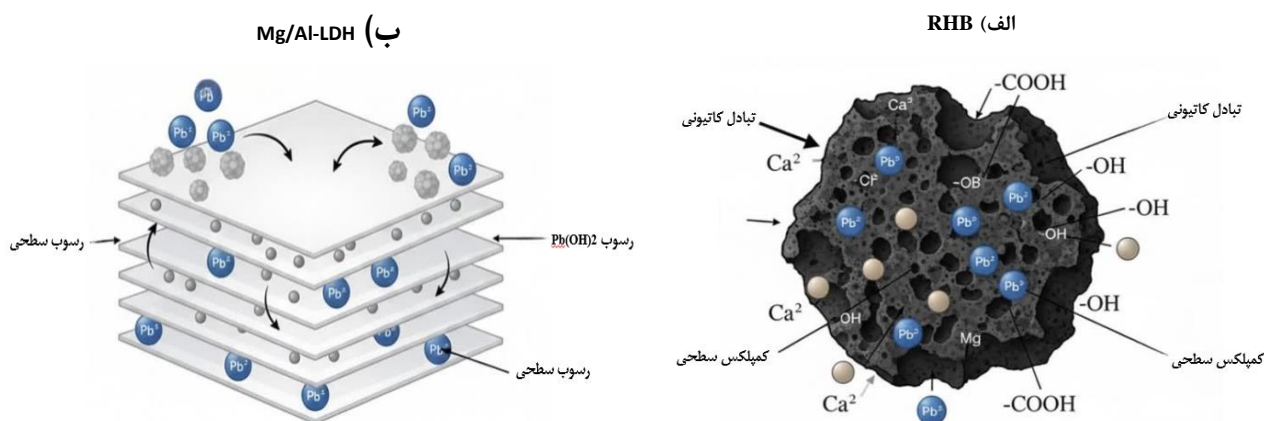
به‌عنوان شاخصی کلیدی در تعیین مکانیسم حاکم بر فرآیند جذب مورد استفاده قرار گیرد. انرژی ظاهری جذب، E (kJ mol^{-1}) مقدار انرژی موردنیاز برای انتقال یک مول سرب از محلول به سطح جاذب است؛ می‌توان آن را با استفاده از K_{DR} (رابطه ۱۵) محاسبه کرد.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad \text{رابطه ۱۵}$$

اگر E برابر با ۸-۱۶ کیلوژول بر مول باشد، جذب زیستی یک فرآیند شیمیایی از طریق تبادل یونی است و اگر $E < ۸$ کیلوژول بر مول باشد، یک فرآیند فیزیکی است. در مطالعه حاضر، میانگین مقادیر انرژی ظاهری (E) برای RHB و Mg/Al-LDH به ترتیب ۰/۷۶۳ و ۰/۲۹۷ کیلوژول بر مول به‌دست آمد (جدول ۳). هرچند برازش مدل سینتیکی شبه‌درجه دوم ممکن است در ابتدا بیانگر جذب شیمیایی باشد، اما مقدار انرژی آزاد محاسبه شده از مدل دوبینین-رادوشکوویچ کمتر از ۸ نشان می‌دهد که نیروهای فیزیکی (مانند نیروهای واندروالس یا جاذبه‌های الکترواستاتیک) نقش غالب را در برهم‌کنش بین یون‌های سرب و سطح جاذب ایفا می‌کنند. این تضاد ظاهری نشان‌دهنده یک سیستم جذب پیچیده است که در آن، هرچند سرعت فرآیند تابع اشغال ظرفیت سطحی است (مطابق با مدل سینتیکی)، اما پیوندهای تشکیل شده از نوع فیزیکی ضعیف نیز در فرآیند جذب دخیل هستند (Shafiq et al., 2023; Liu et al., 2022).

مکانیسم‌های حاکم بر حذف سرب توسط RHB و Mg/Al-LDH

به منظور درک عمیق‌تر تفاوت عملکرد دو جاذب مورد مطالعه، مکانیسم‌های حاکم بر حذف سرب (Pb^{2+}) بر اساس ویژگی‌های ساختاری و گروه‌های عاملی بررسی گردید که شماتیک آن در شکل ۷ نشان داده شده است. حذف سرب توسط این دو جاذب ترکیبی از فرآیندهای فیزیکوشیمیایی است؛ با این حال، ماهیت این فرآیندها در هر یک متفاوت می‌باشد. در مورد بیوچار (RHB)، علیرغم سطح ویژه پایین، کارایی جذب بالا نشان‌دهنده غلبه مکانیسم‌های شیمیایی است که عمدتاً شامل تبادل کاتیونی بین یون‌های Pb^{2+} و کاتیون‌های موجود در ساختار (نظیر Ca^{2+} و Mg^{2+}) و همچنین تشکیل کمپلکس‌های سطحی با گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار (مانند کربوکسیل و هیدروکسیل) می‌باشد. علاوه بر این، رسوب سطحی به صورت کانی‌های کم محلول سرب نیز نقش مهمی در پایداری جذب ایفا می‌کند (شکل ۷ الف)). (Li et al., 2017). در مقابل، مکانیسم جذب در Mg/Al-LDH عمدتاً بر پایه رسوب سطحی از طریق تشکیل هیدروکسیدهای سرب استوار است. با این حال، محصور شدن برخی سایت‌های فعال در ریزمانفذ LDH باعث محدودیت در دسترسی یون‌های حجیم سرب به این نقاط می‌گردد (شکل ۷ ب)). به‌طور خلاصه، نتایج این مطالعه تأیید می‌کند که برتری بیوچار در حذف سرب احتمالاً ناشی از تنوع گروه‌های عاملی و سهولت دسترسی یون‌ها به سایت‌های تبادل کاتیونی در مقایسه با ساختار لایه‌ای LDH است (Zhu et al., 2022).

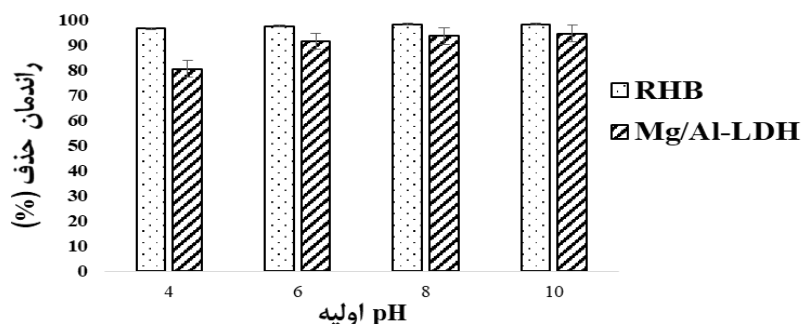


شکل ۷. مکانیسم جذب سرب توسط جاذب‌های مورد مطالعه: (الف) RHB و (ب) Mg/Al-LDH

تأثیر pH اولیه

pH اولیه محلول حاوی آلاینده یکی از پارامترهای مؤثر بر فرآیند جذب است. اثرات pH بر جذب سرب توسط جاذب‌ها در محدوده pH ۴ الی ۱۰ با غلظت اولیه یون سرب در محلول برابر با ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و مقدار جاذب ۰/۰۴ گرم مطالعه شد (شکل ۸). در pH‌های اسیدی درصد حذف پایین بوده که این احتمالاً به دلیل مقادیر بالای یون H^+ است که رقابت بیشتری را برای یون‌های فلز سنگین با بار مثبت برای اتصال به سطح جاذب‌ها ایجاد می‌کند. غلظت‌های پایین H^+ در مقادیر pH بالا، شانس بیشتری را برای یون‌های فلز دو ظرفیتی برای اتصال به سطح جاذب فراهم می‌کند که منجر به افزایش درصد حذف می‌شود (Shafiq et al., 2023). بیشترین کارایی جذب برای RHB و Mg/Al-LDH در $\text{pH}=۱۰$ به ترتیب با درصد حذف ۹۹/۲۶ و ۹۴/۶۴ درصد می‌باشد. با افزایش مقدار pH بین ۴ تا ۱۰، راندمان

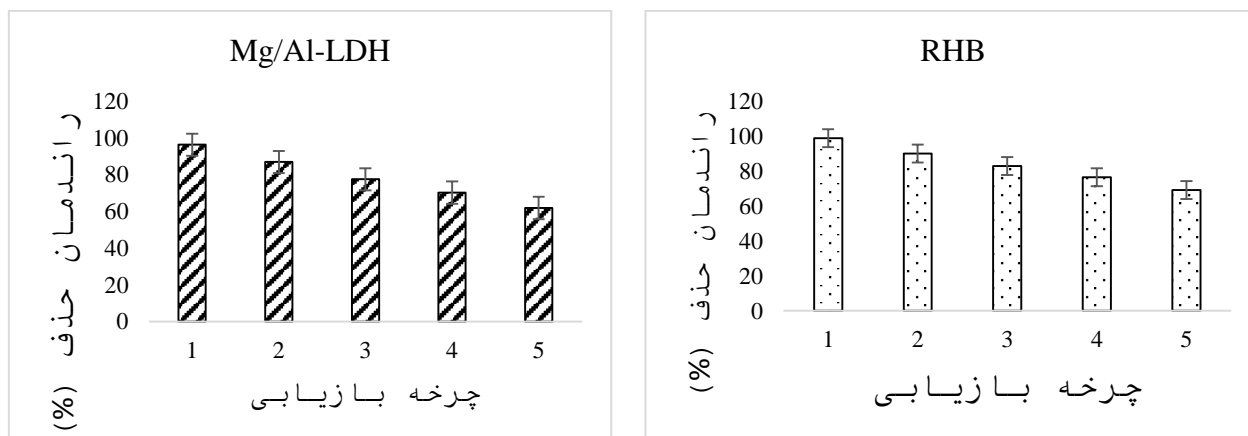
حذف سرب افزایش می‌یابد که این نتایج با نتایج گزارش شده توسط Zhang et al. (2015) همخوانی دارد. شایان ذکر است که اگر چه در pH بالاتر از ۸ راندمان حذف به حداکثر می‌رسد، اما بر اساس توزیع گونه‌ها، یون‌های سرب در این بازه تمایل شدیدی به تشکیل رسوب هیدروکسید سرب دارند بنابراین در pHهای قلیایی فرآیند حذف احتمالا ترکیبی از جذب سطحی و رسوب است. (Shafiq et al., 2023).



شکل ۸. تأثیر pH اولیه محلول بر راندمان حذف سرب توسط RHB و Mg/Al-LDH (قدرت یونی = ۰/۰۱ مول در لیتر، غلظت سرب = ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، وزن جاذب = ۴۰ میلی‌گرم، حجم محلول = ۴۰ میلی‌لیتر، زمان تماس = ۱۶ ساعت). خطوط میله‌ای نشان‌دهنده \pm خطای استاندارد میانگین‌ها هستند.

بازسازی جاذب‌ها

یکی از جنبه‌های مهم در ارزیابی کارایی یک جاذب به‌ویژه در مقیاس صنعتی، قابلیت بازسازی آن در چرخه‌های متوالی جذب-واحد است؛ این ویژگی نه تنها باعث کاهش هزینه‌های عملیاتی می‌شود، بلکه از منظر زیست محیطی نیز حائز اهمیت فراوان است (Vithanage et al., 2020). در این مطالعه پتانسیل احیای بیوچار کله و کلش برنج و هیدروکسید دوگانه لایه‌ای در پنج چرخه متوالی جذب - و جذب یون سرب (Pb(II)) با استفاده از محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید مورد بررسی قرار گرفت. راندمان حذف سرب توسط جاذب‌های RHB و Mg/Al-LDH در شکل ۹ نشان داده شده است. طبق نتایج، راندمان حذف Pb(II) توسط هر دو جاذب با افزایش تعداد چرخه‌ها، روند کاهش تدریجی را نشان داد. به طوری که راندمان حذف برای RHB از ۹۸،۶۴٪ به ۶۹،۰۷٪ و Mg/Al-LDH از ۹۶،۱۷٪ به ۶۱،۷۷٪ در طی پنج چرخه متوالی کاهش یافت. این کاهش راندمان می‌تواند ناشی از اشغال دائمی برخی سایت‌های فعال توسط یون‌های سرب یا تخریب جزئی ساختار متخلخل جاذب و از دست رفتن مقداری از جاذب که ساختار خیلی کوچک در مقیاس کلوییدی مثل LDH در اثر شستشوی مکرر باشد. با این حال، بازیابی قابل قبول سرب نشان دهنده کارایی NaOH در ایجاد محیط قلیایی و تسهیل و جذب از طریق تبادل یونی و تشکیل کمپلکس‌های هیدروکسیدی است (Zhang et al., 2022). این یافته‌ها گامی مهم در جهت توسعه جاذب‌های پایدار و اقتصادی برای حذف آلاینده‌های زیست محیطی محسوب می‌شود. Bayuo و همکاران (۲۰۲۰)، در بررسی جذب سرب توسط پوسته بادام زمینی نشان دادند که اگر چه راندمان حذف پس از سه چرخه کاهش می‌یابد اما جاذب‌ها همچنان پایدار و مقرون به صرفه هستند. همچنین، Carnier و همکاران (۲۰۲۲)، در مطالعه بروی ضایعات قهوه (تغاله مصرف‌شده SCG و پوست قهوه CP) پایداری بالایی را در تشبیت سرب گزارش کردند که با نتایج این تحقیق در مورد قابلیت بازیافت مناسب RHB و LDH مطابقت دارد.



شکل ۹. و جذب یون‌های سرب (II) جذب شده روی جاذب‌ها (RHB و Mg/Al-LDH)

تحلیل کاربردی و جنبه‌های صنعتی

از نظر کاربردی، انتقال فرآیند جذب از مقیاس آزمایشگاهی (Batch) به مقیاس صنعتی مستلزم در نظر گرفتن متغیرهای هیدرودینامیکی در سیستم‌های ستونی است. نتایج این پژوهش نشان داد که RHB و LDH به دلیل پایداری مکانیکی و شیمیایی، پتانسیل خوبی برای استفاده در راکتورهایی با بستر ثابت دارند. با این حال، محدودیت‌هایی نظیر افت فشار در ستون‌های بلند و نیاز به تصفیه اولیه فاضلاب برای جلوگیری از گرفتگی سایت‌های فعال به‌ویژه برای هیدروکسید دوگانه لایه‌ای باید مد نظر قرار گیرد. همچنین، بررسی قابلیت احیا در این مطالعه ثابت کرد که این جاذب‌ها پس از چندین چرخه جذب-جاذب همچنان کارایی قابل قبولی دارند که این امر هزینه‌های جایگزینی را به شدت کاهش می‌دهد و در مقایسه با سایر جاذب‌ها، توجیه اقتصادی بیشتری دارد. از طرفی در دسترس بودن مواد اولیه در ساخت این جاذب‌ها و بومی‌سازی دانش فنی، می‌تواند در مقایسه با نمونه‌های موجود در بازار، از لحاظ اقتصادی و پایداری در تولید بسیار کارآمد باشد. برای کاربردهای واقعی، انجام آزمایش‌های پایلوت جهت تعیین زمان رخنه و بهینه‌سازی دبی جریان ضروری است تا کارایی این جاذب‌ها در مقایسه با استانداردهای صنعتی تضمین شود.

محدودیت‌ها، چالش‌ها و مطالعات آینده

اگرچه نتایج این پژوهش کارایی بالای بیوچار و LDH را در حذف سرب نشان داد، اما تعمیم این یافته‌ها با محدودیت‌ها و چالش‌هایی همراه است که می‌تواند در جهت‌دهی و تبیین مسیر تحقیقات آتی مفید باشد. نخست، این مطالعه در سیستم‌های ناپیوسته و با محلول‌های سنتزی (تنها برای محلول حاوی سرب) انجام شده است؛ لذا رفتار این جاذب‌ها در مقیاس صنعتی و در مواجهه با پساب‌های واقعی که دارای ترکیبات پیچیده و یون‌های رقیب هستند، یک محدودیت پژوهشی محسوب می‌شود که نیازمند بررسی در سیستم‌های ستونی است. با توجه به این موارد، مطالعات آینده باید بر آزمایش‌های پایلوت جهت تعیین پارامترهای طراحی مهندسی، ارزیابی سمیت پسماند نهایی و همچنین اصلاح ساختاری جاذب‌ها برای افزایش گزینش‌پذیری در سیستم‌های چندفازی متمرکز شوند تا پتانسیل تجاری‌سازی این فناوری ارزیابی گردد.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق، حذف سرب با استفاده از RHB و Mg/Al-LDH تهیه شده به روش هم‌رسوبی، ارزیابی شد. RHB نسبت به Mg/Al-LDH تمایل جذب بالاتری برای سرب نشان داد. داده‌های سینتیک جذب سرب توسط RHB و Mg/Al-LDH از مدل سینتیکی شبه درجه دوم پیروی کردند که نشان دهنده فرآیند جذب شیمیایی است. داده‌های تجربی ایزوترم جذب سرب توسط RHB و Mg/Al-LDH هر دو توسط مدل‌های لانگمویر و دوبینین-رادشکوویچ به خوبی شبیه‌سازی شدند. نتایج نشان می‌دهد که جذب تک لایه و همگن با توزیع یکنواخت انرژی بر روی جاذب‌ها رخ داده است. جذب سرب توسط RHB و Mg/Al-LDH به ترتیب بعد از ۶۰ و ۲۴۰ دقیقه به تعادل رسید و RHB ظرفیت خوبی (q_{max} لانگمویر ۲۹۷/۹۵۱ میلی‌گرم بر گرم) برای جذب سرب از محیط‌های آبی نشان داد، که به طور قابل توجهی بالاتر از Mg/Al-LDH (۱۸۵/۲۴۳ میلی‌گرم بر گرم) بود، و ظرفیت حذف سرب بالاتری (۹۹/۱۳ درصد؛ غلظت اولیه ≈ 5 میلی‌گرم در لیتر) نسبت به Mg/Al-LDH (۹۷/۴) داشت. حذف سرب توسط RHB و Mg/Al-LDH به‌طور قابل توجهی تحت تأثیر pH اولیه محلول قرار گرفت؛ حداکثر راندمان حذف در pH برابر با ۱۰ در RHB و Mg/Al-LDH مشاهده شد. نتایج نشان می‌دهد که RHB به دلیل تهیه و کاربرد آسان، هزینه کم و دوست‌دار محیط زیست نسبت به Mg/Al-LDH کاربرد بالقوه‌ای بعنوان یک جاذب غیرسمی برای رفع آلودگی آب آلوده به سرب می‌تواند داشته باشد.

ملاحظات اخلاقی

حامی مالی

مقاله حاضر با حمایت مالی و معنوی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری انجام شد.

مشارکت نویسندگان

نویسندگان به طور مساوی در کلیه مراحل طراحی و انجام پژوهش، گردآوری داده‌ها، تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها، تحلیل و تفسیر اطلاعات و نتایج، تهیه پیشنویس مقاله، بررسی و کنترل نتایج، اصلاح، بازبینی و نهایی‌سازی مقاله مشارکت داشتند.

بیانیه دسترسی به داده‌ها

داده‌هایی پژوهش حاضر از طریق درخواست از نویسندگان قابل دسترسی است.

سپاسگزاری

از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری به خاطر حمایت مالی و حمایت معنوی همکاری در اجرای پژوهش حاضر سپاسگزاری می‌شود. همچنین از داوران محترم به خاطر ارائه نظرهای ساختاری و علمی سپاسگزاری می‌شود.

پیروی از اصول اخلاق پژوهش

نویسندگان اصول اخلاقی را در انجام و انتشار این پژوهش علمی رعایت نموده‌اند و این موضوع مورد تأیید همه آنهاست.

تعارض منافع

بنا بر اظهار نویسندگان این مقاله تعارض منافع ندارد.

REFERENCES

- Abdelfattah, I., Ismail, A. A., Al Sayed, F., Almedolab, A., & Aboelghait, K. M. (2016). Biosorption of heavy metals ions in real industrial wastewater using peanut husk as efficient and cost effective adsorbent. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 6, 176-183.
- AFNOR, N. (1997). Analyse de l'eau. Lignes directrices pour le dosage du carbone organique total (TOC) et le carbone organique dissous (COD). *NF EN, 1484*, 90-102.
- Al-Ghouti, M. A., & Da'ana, D. A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of hazardous materials*, 393, 122383.
- AlJaberi, F. Y., & Hawaas, Z. A. (2023). Electrocoagulation removal of Pb, Cd, and Cu ions from wastewater using a new configuration of electrodes. *MethodsX*, 10, 101951.
- Al-Maliky, E. A., Gzar, H. A., & Al-Azawy, M. G. (2021, September). Determination of point of zero charge (PZC) of concrete particles adsorbents. In *IOP conference series: materials science and engineering* (Vol. 1184, No. 1, p. 012004). IOP Publishing.
- Amin, M. T., Alazba, A. A., & Shafiq, M. (2018). Removal of copper and lead using banana biochar in batch adsorption systems: isotherms and kinetic studies. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 43(11), 5711-5722.
- Anoob, F., Arachchi, S., Azamathulla, H. M., Al-mahbashi, N., & Rathnayake, U. (2024). Nanoadsorbents as an effective wastewater treatment candidate for pharmaceutical contaminants; towards sustainable policy development. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 9, 100639.
- Azimzadeh, Y., Najafi, N., Reyhanitabar, A., Oustan, S., & Khataee, A. R. (2021). Modeling of phosphate removal by Mg-Al layered double hydroxide functionalized biochar and hydrochar from aqueous solutions. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 40(2), 565-579.
- Aziz, K. H. H., Mustafa, F. S., Hassan, M. A., Omer, K. M., & Hama, S. (2024). Biochar as green adsorbents for pharmaceutical pollution in aquatic environments: A review. *Desalination*, 583, 117725.
- Bahrami, H., Mejmarian, M., Jafari, H., & Rasekh, F. (2022). Synthesis of new Fe/Cr LDH for removal of Hg²⁺ ion from aqueous solutions and adsorption study using smartphone-based colorimetry. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 18, 100702.
- Bakhtiari, S., Salari, M., Shahrashoub, M., Zeidabadinejad, A., Sharma, G., & Sillanpää, M. (2024). A comprehensive review on green and eco-friendly nano-adsorbents for the removal of heavy metal ions: synthesis, adsorption mechanisms, and applications. *Current Pollution Reports*, 10(1), 1-39.
- Bashir, M., Mohan, C., Tyagi, S., & Annachhatre, A. (2022). Copper removal from aqueous solution using chemical precipitation and adsorption by Himalayan Pine Forest Residue as Biochar. *Water Science and Technology*, 86(3), 530-554.
- Bayar, J., Ali, N., Dong, Y., Ahmad, U., Anjum, M. M., Khan, G. R., ... & Ali, L. (2024). Biochar-based adsorption for heavy metal removal in water: a sustainable and cost-effective approach. *Environmental geochemistry and health*, 46(11), 428.
- Bayuo, J., Abukari, M. A., & Pelig-Ba, K. B. (2020). Desorption of chromium (VI) and lead (II) ions and regeneration of the exhausted adsorbent. *Applied Water Science*, 10(7), 171.
- Bolbol, H., Fekri, M., & Hejazi-Mehrizi, M. (2019). Layered double hydroxide-loaded biochar as a sorbent for the removal of aquatic phosphorus: behavior and mechanism insights. *Arabian Journal of Geosciences*, 12(16), 503.
- Carnier, R., Coscione, A. R., Abreu, C. A. D., Melo, L. C. A., & Silva, A. F. D. (2022). Cadmium and lead adsorption and desorption by coffee waste-derived biochars. *Bragantia*, 81, e0622.
- Chaijak, P., Michu, P., Thipraksa, J., & Kongthong, A. (2023). Biochar derived from the husk and straw of rice (*Oryza sativa* L.) produced via low-temperature pyrolysis as an effective adsorbent for pb (ii) removal. *Pollution*, 9(4), 1666-1675.
- Chaukura, N., Murimba, E. C., & Gwenzi, W. (2017). Sorptive removal of methylene blue from simulated wastewater using biochars derived from pulp and paper sludge. *Environmental Technology & Innovation*, 8, 132-140.

- Chen, G., Wang, C., Tian, J., Liu, J., Ma, Q., Liu, B., & Li, X. (2020). Investigation on cadmium ions removal from water by different raw materials-derived biochars. *Journal of Water Process Engineering*, 35, 101223.
- Cheng, X., Deng, J., Li, X., Wei, X., Shao, Y., & Zhao, Y. (2022). Layered double hydroxides loaded sludge biochar composite for adsorptive removal of benzotriazole and Pb (II) from aqueous solution. *Chemosphere*, 287, 131966.
- Cui, Q., Jiao, G., Zheng, J., Wang, T., Wu, G., & Li, G. (2019). Synthesis of a novel magnetic Caragana korshinskii biochar/Mg–Al layered double hydroxide composite and its strong adsorption of phosphate in aqueous solutions. *RSC advances*, 9(32), 18641-18651.
- Dhokpande, S. R., Deshmukh, S. M., Khandekar, A., & Sankhe, A. (2024). A review outlook on methods for removal of heavy metal ions from wastewater. *Separation and Purification Technology*, 350, 127868.
- Edet, U. A., & Ifelebuegu, A. O. (2020). Kinetics, isotherms, and thermodynamic modeling of the adsorption of phosphates from model wastewater using recycled brick waste. *Processes*, 8(6), 665.
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical engineering journal*, 156(1), 2-10.
- Gao, L., Li, Z., Yi, W., Li, Y., Zhang, P., Zhang, A., & Wang, L. (2021). Impacts of pyrolysis temperature on lead adsorption by cotton stalk-derived biochar and related mechanisms. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105602.
- Gautam, A. K., Markandeya, Singh, N. B., Shukla, S. P., & Mohan, D. (2020). Lead removal efficiency of various natural adsorbents (*Moringa oleifera*, *Prosopis juliflora*, peanut shell) from textile wastewater. *SN Applied Sciences*, 2(2), 288.
- Guo, J., Kong, S., Lian, Y., & Zhao, M. (2024). Recent bio-applications of covalent organic framework-based nanomaterials. *Chemical Communications*, 60(8), 918-934.
- Hadjar, H., Mammari, A. C., Harouche, T., Yahia, T., & Kichou, N. (2025). Design of Mg–Al layered double hydroxides for lead capture from polluted water: kinetics, isoelectric point, and pH effect. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 22(1), 171-188.
- Hameed, R., Abbas, A., Lou, J., Khattak, W. A., Roha, B., Iqbal, B., ... & Zhao, X. (2024). Synthesis of biochar-ZnAl-layered double hydroxide composite for effective heavy metal adsorption: Exploring mechanisms and structural transformations. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(3), 112687.
- Hamzenezjad Taghliabad, R., Sepehr, E., Khodaverdiloo, H., Samadi, A., & Rasouli-Sadaghiani, M. H. (2020). Characterization of cadmium adsorption on two cost-effective biochars for water treatment. *Arabian journal of geosciences*, 13(12), 448.
- Ho Nguyen Nhat Ha, H. N. N. H., Nguyen Thi Kim Phuong, N. T. K. P., Tran Boi An, T. B. A., Nguyen Thi Mai Tho, N. T. M. T., Tran Ngoc Thang, T. N. T., Bui Quang Minh, B. Q. M., & Cao Van Du, C. V. D. (2016). Arsenate removal by layered double hydroxides embedded into spherical polymer beads: batch and column studies.
- Hornung, A., Stenzel, F., & Grunwald, J. (2024). Biochar—just a black matter is not enough. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14(5), 5889-5900.
- Johnston, A. L., Lester, E., Williams, O., & Gomes, R. L. Impacts of Multipollutants on Sulfonamide Antibiotic Adsorptive Removal from Water Matrices using Layered Double Hydroxides.
- Khalil, A. K., Dweiri, F., Almanassra, I. W., Chatla, A., & Atieh, M. A. (2022). Mg-Al layered double hydroxide doped activated carbon composites for phosphate removal from synthetic water: Adsorption and thermodynamics studies. *Sustainability*, 14(12), 6991.
- Kumkum, P., & Kumar, S. (2024). A review on biochar as an adsorbent for Pb (II) removal from water. *Biomass*, 4(2), 243-272.
- Kwak JinHyeob, K. J., Islam, M. S., Wang SiYuan, W. S., Ashagre, F., Naeth, M. A., El-Din, M. G., & Chang, S. X. (2019). Biochar properties and lead (II) adsorption capacity depend on feedstock type, pyrolysis temperature, and steam activation.
- Li, H., Dong, X., da Silva, E. B., de Oliveira, L. M., Chen, Y., & Ma, L. Q. (2017). Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications. *Chemosphere*, 178, 466-478.
- Li, J., Shen, F., Yang, G., Zhang, Y., Deng, S., Zhang, J., ... & Mei, Z. (2018). Valorizing rice straw and its anaerobically digested residues for biochar to remove Pb (II) from aqueous solution. *International Journal of Polymer Science*, 2018(1), 2684962.
- Liu, X., Li, G., Chen, C., Zhang, X., Zhou, K., & Long, X. (2022). Banana stem and leaf biochar as an effective adsorbent for cadmium and lead in aqueous solution. *Scientific reports*, 12(1), 1584.
- Liu, Y., Chen, Y., Li, Y., Chen, L., Jiang, H., Jiang, L., ... & Chen, Y. (2023). Elaborating the mechanism of lead adsorption by biochar: Considering the impacts of water-washing and freeze-drying in preparing biochar. *Bioresource Technology*, 386, 129447.
- Ma, X., Li, S., Ren, H., Zhang, Y., & Ma, Z. (2022). Egg white-mediated fabrication of Mg/Al-LDH-hard biochar composite for phosphate adsorption. *Molecules*, 27(24), 8951.
- Maftouh, A., El Fatni, O., Ben Moussa, A., Boukir, F., & Noor us Subha, W. (2024). Heavy metals in the ecosystem; sources and their effects. In *Heavy metal remediation: Sustainable nexus approach* (pp. 27-44). Cham: Springer Nature Switzerland.
- Mahdi, Z., Yu, Q. J., & El Hanandeh, A. (2018). Removal of lead (II) from aqueous solution using date seed-derived biochar: batch and column studies. *Applied Water Science*, 8(6), 181.

- Mahmoudi, S., Chemat-Djenni, Z., Bouguettoucha, A., Guediri, A., Chebli, D., & Gil, A. (2022). Removal of Pb (II) from aqueous solutions by new layered double hydroxides adsorbent MgCuAl-LDH: Free Gibbs energy, entropy and internal energy studies. *Inorganic Chemistry Communications*, 144, 109910.
- Mbui, D., Njomo, N., Gitita, M., & Ndekei, A. (2021). Synthesis and characterization of rice husk biochar and its application in the adsorption studies of lead and copper. *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry*, 22(4), 36-50.
- Mo, W., He, C., Yang, Y., Cheng, B., Yang, J., & Huang, Y. (2024). Adsorption behavior of Mg–Al layered double hydroxide on Pb (II), Zn (II), Cd (II), and As (V) coexisting in aqueous solution. *Materials Today Sustainability*, 27, 100861.
- Nagaraju, K., Prasad, T. N. V. K. V., Naidu, M. V. S., Chari, M. S., Ramu, Y. R., & Murthy, B. R. (2023). Exploring the benefits of rice husk waste: synthesis and characterization of biochar and nanobiochar for agricultural and environmental sustainability. *International Journal of Environment and Climate Change*, 13(9), 715-725.
- Nguyen, D. A., Nguyen, D. V., Jeong, G., Asghar, N., & Jang, A. (2023). Critical evaluation of hybrid metal–organic framework composites for efficient treatment of arsenic–contaminated solutions by adsorption and membrane–separation process. *Chemical Engineering Journal*, 461, 141789.
- Nogueira, K. A., Cecilia, J. A., Santos, S. O., Aguiar, J. E., Vilarrasa-Garcia, E., Rodriguez-Castellon, E., ... & Silva Jr, I. J. (2016). Adsorption behavior of bovine serum albumin on Zn–Al and Mg–Al layered double hydroxides. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 80(3), 748-758.
- Nzediegwu, C., Naeth, M. A., & Chang, S. X. (2021). Lead (II) adsorption on microwave-pyrolyzed biochars and hydrochars depends on feedstock type and production temperature. *Journal of hazardous materials*, 412, 125255.
- Pinthong, P., Praserttham, P., & Jongsomjit, B. (2019). Effect of calcination temperature on Mg-Al layered double hydroxides (LDH) as promising catalysts in oxidative dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde. *Journal of oleo science*, 68(1), 95-102.
- Rafiq, S., Wongrod, S., & Vinitnantharat, S. (2023). Adsorption kinetics of cadmium and lead by biochars in single-and bisolute brackish water systems. *ACS omega*, 8(48), 45262-45276.
- Ruebner, R. L., Hooper, S. R., Parrish, C., Furth, S. L., & Fadrowski, J. J. (2019). Environmental lead exposure is associated with neurocognitive dysfunction in children with chronic kidney disease. *Pediatric nephrology*, 34(11), 2371-2379.
- Sakhiya, A. K., Vijay, V. K., & Kaushal, P. (2022). Efficacy of rice straw derived biochar for removal of Pb²⁺ and Zn²⁺ from aqueous: Adsorption, thermodynamic and cost analysis. *Bioresource Technology Reports*, 17, 100920.
- Shafiq, M., Alazba, A. A., & Amin, M. T. (2023). Preparation of ZnMgAl-layered double hydroxide and rice husk biochar composites for Cu (II) and Pb (II) ions removal from synthetic wastewater. *Water*, 15(12), 2207.
- Shahriyari, J., Rezaei, M. R., Kamani, H., & SAYADI, A. M. H. (2020). Carcinogenic and non-carcinogenic risk assessment of heavy metals in drinking tap water in Zabol city, Iran.
- Su, X., Chen, Y., Li, Y., Li, J., Song, W., Li, X., & Yan, L. (2022). Enhanced adsorption of aqueous Pb (II) and Cu (II) by biochar loaded with layered double hydroxide: Crucial role of mineral precipitation. *Journal of Molecular Liquids*, 357, 119083.
- Sun, X., Hu, T., Sun, Y., Gao, X., Cao, Z., Liu, Y., ... & Li, L. (2023). Flower-like spherical ZnCdS/Bi₂WO₆/ZnAl-LDH with dual type II heterostructure as a photocatalyst for efficient photocatalytic degradation and hydrogen production. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 183, 111650.
- Vithanage, M., Ashiq, A., Ramanayaka, S., & Bhatnagar, A. (2020). Implications of layered double hydroxides assembled biochar composite in adsorptive removal of contaminants: Current status and future perspectives. *Science of The Total Environment*, 737, 139718.
- Wang, S., Gao, B., Li, Y., Zimmerman, A. R., & Cao, X. (2016). Sorption of arsenic onto Ni/Fe layered double hydroxide (LDH)-biochar composites. *Rsc Advances*, 6(22), 17792-17799.
- Wang, J., & Guo, X. (2023). Adsorption kinetics and isotherm models of heavy metals by various adsorbents: An overview. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 53(21), 1837-1865.
- Weber, T. W., & Chakravorti, R. K. (1974). Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *AIChE Journal*, 20(2), 228-238.
- Wolowicz, A., Staszak, K., & Hubicki, Z. (2023). Effect of anionic surfactants on the heavy metal ions removal by adsorption onto ion exchangers-batch and column studies. *Journal of Water Process Engineering*, 53, 103792.
- Woolf, D., Lehmann, J., Cowie, A., Cayuela, M. L., Whitman, T., & Sohi, S. (2018). Biochar for climate change mitigation. *Soil and climate*, 219-248.
- Xu, Z., Hu, Y., Guo, Z., Xiao, X., Peng, C., & Zeng, P. (2022). Optimizing pyrolysis temperature of contaminated rice straw biochar: Heavy metal (loid) deportment, properties evolution, and Pb adsorption/immobilization. *Journal of Saudi Chemical Society*, 26(2), 101439.
- Yu, S., Wang, X., Chen, Z., Wang, J., Wang, S., Hayat, T., & Wang, X. (2017). Layered double hydroxide intercalated with aromatic acid anions for the efficient capture of aniline from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 321, 111-120.
- Zhan, W., Gao, L., Fu, X., Siyal, S. H., Sui, G., & Yang, X. (2019). Green synthesis of amino-functionalized carbon nanotube-graphene hybrid aerogels for high performance heavy metal ions removal. *Applied Surface Science*, 467,

1122-1133.

- Zhang, F., Song, Y., Song, S., Zhang, R., & Hou, W. (2015). Synthesis of magnetite–graphene oxide-layered double hydroxide composites and applications for the removal of Pb (II) and 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solutions. *ACS applied materials & interfaces*, 7(13), 7251-7263.
- Zhang, F., Zhang, B., Han, D., Wu, L., & Hou, W. (2021). Preparation of composite soybean straw-based materials by LDHs modifying as a solid sorbent for removal of Pb (II) from water samples. *Open Chemistry*, 19(1), 726-734.
- Zhao, D., Sheng, G., Hu, J., Chen, C., & Wang, X. (2011). The adsorption of Pb (II) on Mg₂Al layered double hydroxide. *Chemical Engineering Journal*, 171(1), 167-174.
- Zhou, H., Jiang, Z., Wei, S., & Liang, J. (2018). Adsorption of Cd (II) from aqueous solutions by a novel layered double hydroxide FeMnMg-LDH. *Water, Air, & Soil Pollution*, 229(3), 78.
- Zhu, M., Bian, Z., & Zhao, C. (Eds.). (2022). *Persulfate-based Oxidation Processes in Environmental Remediation* (Vol. 7). Royal Society of Chemistry.
- Zubair, M., Manzar, M. S., Mu'azu, N. D., Anil, I., Blaisi, N. I., & Al-Harthi, M. A. (2020). Functionalized MgAl-layered hydroxide intercalated date-palm biochar for Enhanced Uptake of Cationic dye: Kinetics, isotherm and thermodynamic studies. *Applied Clay Science*, 190, 105587.