



تحقیقات آب و خاک ایران | دوره ۵۳ | شماره ۲ | اردیبهشت ۱۴۰۱ (ص ۳۴۶-۳۳۳)

DOI: <https://dx.doi.org/10.22059/ijswr.2022.333585.669124>

(مقاله علمی- پژوهشی)

Application of Linear and Non-linear Kinetic and Isotherm Models for Evaluation of Lead Removal Efficiency from Aqueous Solutions Using Biochars

HEDIEH BEHNAM¹, AHMAD FARROKHIAN FIROUZI^{1*}

1. Department of Soil Science and Engineering, Faculty of Agriculture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.
(Received: Nov. 7, 2021- Revised: Feb. 20, 2022- Accepted: March. 5, 2022)

ABSTRACT

Heavy metals pose a serious threat to both human and environmental health. As a result, practical and low-cost strategies to remove them are urgently needed. Biochar is such a sustainable adsorbent playing an influential role in reducing pollution caused by heavy metals. This study aimed to investigate the effects of two feedstock types (corn (*Zea mays L.*) residues and *Conocarpus erectus L.* wood) and pyrolysis temperatures (400°C and 700°C) on the removal of lead from aqueous solution and compare linear and nonlinear forms of kinetic and isotherm data of adsorption. For this purpose, characteristics affecting lead removal such as pH of the solution, biochar concentration, contact time, and pollutant concentration were evaluated. In brief, after finding the best pH of the solution, the effect of adsorbent concentration was investigated. Then, the optimum pH and adsorbent concentration were used to assess contact time. Finally, pH, adsorbent concentration, and contact time in the optimum condition were selected to assess the impact of pollutant concentration on the removal of lead by biochars. According to the results, the optimum pH affecting lead adsorption by biochars was 5. The most suitable biochar concentration regarding lead removal was 0.8 gL⁻¹. Lead adsorption by biochars reached equilibrium after 120 minutes. Moreover, sorption capacity increased by elevating the heavy metal concentration. Corn residues biochar produced at 700°C and wood-based biochar fabricated at 400°C had the most and the least lead sorption capacity, respectively. Pseudo-second-order, intra-particle diffusion, and pseudo-first-order models in two linear and non-linear forms revealed the best to the worst description for the sorption process as kinetic models, respectively. According to the model efficiency criteria, Freundlich, Temkin, and Langmuir in non-linear form, and Freundlich, Langmuir, and Temkin in linear form showed the most to the least suitable fit. These results highlighted the importance of using models in their original type being non-linear form. According to the outcome of this study, biochars produced from corn residues had more ability to remove lead than wood-based biochars. Moreover, pyrolysis temperature of 700°C was more effective in the adsorbents' ability to eliminate lead than 400°C. Therefore, the application of low-cost adsorbents with a high capability to remove lead, such as biochars, could positively reduce pollutants from aqueous systems.

Keywords: Corn Residues, Wood, Pyrolysis Temperature, Heavy Metals.

*Corresponding Author's Email: a.farrokhian@scu.ac.ir

استفاده از مدل‌های سینتیک و هم‌دمای خطی و غیرخطی در ارزیابی کارایی حذف سرب از محلول‌های آبی با استفاده از زغال‌های زیستی

هدیه بهنام^۱، احمد فرخیان فیروزی^{۱*}

۱. گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران.
(تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۸/۱۶ - تاریخ بازنگری: ۱۴۰۰/۱۲/۱ - تاریخ تصویب: ۱۴۰۰/۱۲/۱۴)

چکیده

فلزات سنگین خطرات جبران‌ناپذیری برای سلامت انسان و محیط‌زیست دارند. استفاده از روش‌های مؤثر و کم‌هزینه جهت حذف این آلاینده‌ها امری ضروری است. زغال زیستی از جمله جاذب‌های پایداری است که می‌تواند نقش مؤثری در کاهش آلاینده‌های فلزات ایفا کند. هدف از این پژوهش بررسی تأثیر نوع زیست‌توده (بقایای ذرت^۱ و چوب کنوکارپوس^۲) و دمای گرماکافت (۴۰۰°C و ۷۰۰°C) در حذف سرب از محلول آبی و مقایسه عملکرد مدل‌های خطی و غیرخطی در داده‌های سینتیک و هم‌دمای جذب بود. برای این منظور، ویژگی‌های مؤثر بر حذف سرب شامل pH محلول، غلظت زغال زیستی، زمان تماس و غلظت اولیه سرب اندازه‌گیری و ارزیابی شد. به طور مختصر، پس از تعیین بهترین pH محلول، اثر غلظت جاذب بر حذف سرب مورد بررسی قرار گرفت. سپس از PH بهینه محلول و غلظت بهینه جاذب استفاده شد و اثر زمان تماس ارزیابی گردید. در انتها با کمک pH بهینه محلول، غلظت بهینه جاذب و زمان بهینه تعادل، تأثیر غلظت آلاینده در حذف توسط زغال‌های زیستی بررسی شد. نتایج نشان داد شرایط بهینه زغال‌های زیستی برای حداکثر جذب سرب، شامل pH محلول برابر ۵ و همچنین غلظت جاذب ۰/۸ گرم بر لیتر بود. در تمامی جاذب‌ها با گذشت ۱۲۰ دقیقه جذب سرب به تعادل رسیده و ظرفیت جذب با افزایش غلظت آلاینده افزایش یافت. در بین جاذب‌ها، زغال‌های زیستی بقایای ذرت در دمای ۷۰۰°C و چوب در دمای ۴۰۰°C به ترتیب بیش‌ترین و کمترین ظرفیت جذب سرب را داشتند. مدل‌های سینتیک شبه مرتبه دوم، پخشیدگی درون‌ذره‌ای و شبه مرتبه اول در هر دو فرم خطی و غیرخطی به ترتیب بیش‌ترین تا کمترین دقت در توصیف فرآیندهای جذب را داشتند. با توجه به آماره‌های تعیین کارایی مدل، از میان مدل‌های هم‌دمای جذب، مدل‌های فروندلیچ، تمکین و لانگمویر در حالت غیرخطی و مدل‌های فروندلیچ، لانگمویر و تمکین در فرم خطی به ترتیب مناسب‌ترین تا نامناسب‌ترین برازش را نشان دادند. این موضوع اهمیت هرچه بیشتر بررسی مدل‌ها به شکل غیرخطی که همانا فرم اصلی آنها محسوب می‌شود را آشکار می‌کند. بر اساس نتایج این پژوهش، زغال‌های زیستی بقایای ذرت نسبت به زغال‌های زیستی چوب توانایی بهتری در حذف سرب داشتند. همچنین دمای گرماکافت ۷۰۰°C نسبت به دمای ۴۰۰°C تأثیر بیشتری در افزایش توانایی زغال‌های زیستی در حذف سرب داشت؛ بنابراین استفاده از جاذب‌های کم‌هزینه با قابلیت حذف بالای سرب مانند زغال‌های زیستی می‌تواند نقش مثبتی در کاهش آلاینده‌ها در سیستم‌های آبی داشته باشد.

واژه‌های کلیدی: بقایای ذرت، چوب، دمای گرماکافت، فلزات سنگین.

مقدمه

می‌شود. بر اساس آمار آژانس حفاظت محیط‌زیست آمریکا (EPA)، حد مجاز این فلز در فاضلاب 0.05 mg L^{-1} و طبق گزارش سازمان جهانی بهداشت (WHO) در آب آشامیدنی 0.1 mg L^{-1} تعیین شده است (Lalhrwaitluanga et al., 2010). از بهترین روش‌های حذف سرب می‌توان به جذب اشاره کرد که علت آن عملکرد آسان، نرخ بالای حذف و کم‌هزینه بودن است (Li et al., 2020). یکی از متداول‌ترین جاذب‌ها، زغال زیستی است که از گرماکافت زیست‌توده به دست می‌آید و حاوی کربن

افزایش روزافزون آلاینده‌های آبی مانند فلزات سنگین و اثرات مخرب آنها بر محیط‌زیست به یک چالش جهانی تبدیل شده است (Bilal et al., 2019). کارخانه‌های فرآوری فلزات، چرم‌سازی و باتری‌سازی از جمله عوامل تولیدکننده این فلزات هستند (Tamiji & Nezamzadeh-Ejhih, 2018). سرب که یک فلز سنگین محسوب می‌شود، بسیار سمی و خطرناک بوده و با تجمع در بدن انسان و سایر جانوران موجب آسیب‌های جبران‌ناپذیری

* نویسنده مسئول: a.farrokhan@scu.ac.ir

۱ *Zea mays L.*

۲ *Conocarpus erectus L.*

نتایج متفاوتی را ارائه دهد (Karri et al., 2017). این موضوع اهمیت بررسی این دو فرم از مدل را بیش از پیش زیاد می‌کند. از سویی، بالغ بر نیم‌میلیون تن بقایای ذرت در کشور تولید می‌شود که معمولاً سوزانده می‌شوند. این عمل سبب افزایش انتشار گاز کربن‌دی‌اکسید در هوا شده و آلودگی محیط‌زیست را موجب می‌شود (Najafi et al., 2009). تبدیل شدن این بقایا به زغال زیستی راهکاری اقتصادی در جهت افزایش کارایی ضایعات محسوب می‌شود. همچنین، تهیه زغال زیستی از شاخه‌های حاصل از هرس درخت کنوکارپوس که به‌وفور در استان خوزستان، اهواز، کشت می‌شود، می‌تواند روشی بسیار مفید جهت کنترل این ضایعات باشد.

باتوجه به نقش نوع زیست‌توده و دمای گرماکافت بر خصوصیات زغال زیستی و تأثیر آنها بر میزان حذف آلاینده‌های آبی، هدف از این پژوهش ارزیابی کارایی زغال‌های زیستی بقایای ذرت (*Zea mays L.*) و چوب کنوکارپوس (*Conocarpus erectus L.*) تهیه‌شده در دو دمای گرماکافت 400°C و 700°C بر حذف سرب از محلول‌های آبی بود. همچنین اثر pH محلول آبی، غلظت زغال زیستی، زمان تماس و غلظت اولیه سرب بر مقدار حذف سرب بررسی شده و در ادامه، فرآیند جذب سرب توسط زغال‌های زیستی سنتز شده با مدل‌های سینتیک و هم‌دمای جذب خطی و غیرخطی مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

تهیه زغال‌های زیستی و اندازه‌گیری ویژگی‌های آن‌ها
در این مطالعه از دو نوع زیست‌توده بقایای ذرت (*Zea mays L.*) و چوب کنوکارپوس (*Conocarpus erectus L.*) برای تولید زغال زیستی استفاده شد. بقایای ذرت از مزارع ذرت شهرستان بهبهان و بقایای چوب از محوطه دانشگاه شهید چمران جمع‌آوری شد. زیست‌توده‌های موردنظر به مدت یک هفته هوا خشک و پس از آن به قطعات کوچک تقسیم شدند. زغال‌های زیستی در دو دمای 400°C و 700°C تحت شرایط گرماکافت آهسته با نرخ افزایش گرمای ۵ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه به مدت ۳ ساعت و با جریان گاز نیتروژن تهیه شدند (Cantrell et al., 2012). در نهایت زغال‌های زیستی با سری الک‌ها در دامنه ۴-۲ میلی‌متر قرار گرفتند و سپس ویژگی‌های آن‌ها اندازه‌گیری شد. بدین صورت که pH با نسبت ۱ به ۱۰ زغال زیستی به آب دیونیزه، عملکرد از تقسیم وزن زغال زیستی به وزن زیست‌توده اولیه، درصد خاکستر (Zhao and Wang, 2017)، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) با آمونیوم کلرات ۰/۰۱ مولار و اندازه‌گیری چهار یون Na، K، Ca و Mg توسط (Cao et al., 2019) ICP-OES (Perkin Elmer, USA)،

زیادی است. این ماده به دلیل داشتن ساختار منفذی، سطح ویژه بالا، گروه‌های عاملی سطحی و ساختار پایدار شیمیایی، پتانسیل بالایی در جذب و حذف فلزات سنگین داشته و می‌تواند در غیرفعال کردن آن‌ها و بهبود کیفیت محیط‌زیست نقش مهمی ایفا کند (Qiu et al., 2021). نوع زیست‌توده و دمای گرماکافت از جمله عوامل تأثیرگذار در خصوصیات زغال زیستی هستند. برای مثال، زغال‌های زیستی چوب سطح ویژه و کربن بیشتری نسبت به زغال‌های زیستی تهیه‌شده از کود و علف داشته اما مواد معدنی و اکسیژن آنها کمتر است. از طرفی، با افزایش دمای گرماکافت، pH، سطح ویژه، اندازه منافذ، درصد خاکستر و آب‌گریزی افزایش می‌یابد درحالی‌که آب دوستی، عملکرد و قطبیت کاهش پیدا می‌کند (Hassan et al., 2020)؛ بنابراین این دو عامل قادرند خصوصیات جذب آلاینده را تحت تأثیر قرار دهند.

در زمینه ارزیابی جذب آلاینده‌ها استفاده از زغال زیستی پژوهش‌های فراوانی انجام شده است. از جمله اینکه (2019) Mireles et al. طی پژوهشی درصد حذف سرب توسط زغال زیستی ذرت و پوست پرتقال را در دماهای گرماکافت به طور متفاوت بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان داد، با افزایش دمای گرماکافت از ۳۰۰ به ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، جذب سرب توسط زغال‌های زیستی ذرت افزایش یافت و علت آن را تبادل یونی بین سرب و کاتیون‌های قلیایی دانستند. در مورد پوست پرتقال، جذب سرب با بالا رفتن دمای گرماکافت کاهش یافت. این پژوهشگران نتیجه گرفتند که کاهش گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار و در نتیجه کاهش نسبت اکسیژن به کربن با افزایش دما علت این پدیده است. Liu et al. (2019) تأثیر زغال زیستی کاه ذرت تهیه‌شده در دماهای ۴۰۰-۶۰۰ درجه سانتی‌گراد در جذب سرب را بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که با افزایش دمای گرماکافت میزان جذب سرب بر اساس فرآیند کمپلکس شدن و تبادل یونی کاهش یافت. پژوهش Wang et al. (2021) بر جذب سرب توسط زغال‌های زیستی تهیه‌شده از نی پنبه در دماهای ۳۰۰-۷۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان داد که با افزایش دمای گرماکافت جذب سرب به دلیل کمپلکس شدن فلز با گروه‌های عاملی و رسوب نمک، زیاد شد و مقدار حداکثر ظرفیت جذب سرب $147/5 \text{ mg g}^{-1}$ در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد بود.

بررسی سینتیک و هم‌دمای جذب از ارکان اصلی مطالعات جذب محسوب می‌شود. سینتیک جذب در تعیین مرحله محدود-کننده سرعت نقش دارد درحالی‌که هم‌دمای جذب توصیف‌کننده فرآیند جذب است. شکل اصلی این مدل‌ها غیرخطی است اما به‌منظور سهولت در کاربرد، مدل‌های خطی از آن‌ها استخراج شد که می‌تواند موجب بروز یک همبستگی کاذب در برازش گردد و

۱ گرم بر لیتر (Cao et al., 2019) بر حذف سرب در ظروف حاوی ۴۰ میلی‌لیتر محلول ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر سرب با pH بهینه حاصل از آزمایش قبل و با لرزش دورانی به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق بررسی شد. پس از پایان آزمایش، زغال‌های زیستی از کاغذ صافی عبور داده شدند و غلظت سرب محلول‌ها با دستگاه جذب اتمی GBC مدل Savant AA (UK) قرائت شد.

تعیین زمان بهینه و بررسی سینتیک جذب سرب

به‌منظور تعیین زمان بهینه حذف سرب و بررسی سینتیک جذب سرب، آزمایش‌ها در مدت‌زمان‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰ و ۳۰۰ دقیقه انجام گرفت. از این‌رو، ۴۰ میلی‌لیتر محلول ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر سرب با pH بهینه و غلظت جذب بهینه در مدت‌زمان‌های مذکور تکان داده شد و پس از آن، زغال‌های زیستی با کاغذ صافی از محلول‌ها جدا شدند. سرانجام غلظت سرب با دستگاه جذب اتمی GBC مدل Savant AA (UK) اندازه‌گیری شد. به‌منظور محاسبه درصد حذف سرب و مقدار سرب جذب‌شده در جاذب به ترتیب از روابط ۲ و ۳ استفاده گشت:

$$Removal = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (\text{رابطه ۲})$$

$$q_e = \left(\frac{C_0 - C_e}{m} \right) V \quad (\text{رابطه ۳})$$

که در آن‌ها، C_0 غلظت اولیه، C_e غلظت نهایی سرب در محلول (mg L^{-1})، V حجم محلول حاوی سرب (L) و m جرم جاذب (g) است.

جهت بررسی سینتیک فرآیند جذب از مدل‌های سینتیک مرتبه اول، سینتیک مرتبه دوم و پخشیدگی درون‌ذره‌ای به دو شکل خطی و غیرخطی استفاده شد (جدول ۱). که در آن، q_e ظرفیت جذب تعادلی (mg g^{-1})، k_1 ثابت جذب (min^{-1}) و K_2 ثابت معادله ($\text{g (mg)}^{-1} \text{min}^{-1}$)، K_p ثابت مدل درون‌ذره‌ای ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{1/2}$)، C عرض از مبدأ (mg g^{-1}) و t زمان (min) است.

سطح ویژه، حجم منافذ و اندازه منافذ به روش جذب و واجذب با گاز نیتروژن توسط BELSORP-mini analyzer (Japan)، آنالیز مورفولوژی سطحی با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (1455VP, LEO, Germany) و گروه‌های عاملی سطحی با دستگاه طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز (FTIR) مدل (PerkinElmer-Spectrum 65, USA) بررسی شد. به‌منظور تجزیه عنصری زغال‌های زیستی از دستگاه CHNS Analyzer مدل FLASH EA 1112 SERIES (USA) استفاده گشت. درصد اکسیژن نمونه‌ها از رابطه (۱) حاصل شد (Domingues et al., 2017):

(رابطه ۱)

$$O (\%) = 100 - (C\% + H\% + N\% + S\% + \text{Ash}\%)$$

در این رابطه O% درصد اکسیژن، C% درصد کربن، H%

درصد هیدروژن، N% درصد نیتروژن، S% درصد گوگرد و Ash% درصد خاکستر است.

آزمایش‌های جذب سرب

تعیین pH بهینه

بدین منظور ۴۰ میلی‌لیتر از محلول سرب ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر به درون ظروف منتقل شد و ۱۶ میلی‌گرم زغال زیستی با ترازوی ۴ رقم اعشار وزن شد و به هر ظرف منتقل گردید. pH محلول‌ها با کمک اسید نیتریک ۰/۱ مولار و هیدروکسید سدیم ۰/۱ مولار روی ۲، ۳، ۴، ۵، ۶ و ۷ تنظیم شد. در ادامه ظروف حاوی سرب و زغال‌های زیستی به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق بر روی دستگاه لرزاننده قرار داده شدند. پس از اتمام آزمایش، زغال‌های زیستی با کاغذ صافی از محلول جدا شدند و غلظت‌های سرب در ظروف آزمایش با دستگاه جذب اتمی GBC مدل Savant AA (UK) قرائت شد.

تعیین غلظت بهینه جاذب

تأثیر غلظت زغال‌های زیستی با اندازه‌های ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸ و

جدول ۱- شکل‌های خطی و غیرخطی مدل‌های سینتیک

شکل خطی	شکل غیرخطی	مدل سینتیک
$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$	$q_t = q_e (1 - \exp^{-k_1 t})$	شبه مرتبه اول
$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} \frac{1}{q_e} t$	$= \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} q_t$	شبه مرتبه دوم
$q_t = k_p t^{1/2} + C$	$q_t = k_p t^{1/2} + C$	پخشیدگی درون‌ذره‌ای

از محیط آبی، ۴۰ میلی‌لیتر محلول‌های با غلظت‌های متفاوت ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر سرب با غلظت بهینه جاذب،

بررسی اثر غلظت و هم‌دمای جذب

جهت مطالعه اثر غلظت سرب بر حذف آنها توسط زغال زیستی

تبادل (mg L^{-1}) ، q_m حداکثر ظرفیت جذب سطحی (mg g^{-1}) ؛ K_L ثابت تعادل معادله لانگمویر (L mg^{-1}) ؛ K_f ثابت معادله فروندلیچ $(\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1})$ ، n پارامتر شدت جذب معادله فروندلیچ، A ثابت پیوند تعادلی (L g^{-1}) و B مرتبط با گرمای جذب سطحی و برابر با RT/b (ثابت گاز R) $(\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1})$ ، T دمای مطلق (کلوین)، b ثابت جذب $(\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1})$ است.

pH بهینه و زمان بهینه در دمای اتاق لرزانده شد. پس از آن، زغال‌های زیستی با کاغذ صافی صاف شدند و غلظت سرب با دستگاه جذب اتمی GBC مدل Savant AA (UK) قرائت شد. به‌منظور توصیف داده‌های جذب سرب توسط زغال‌های زیستی از مدل‌های هم‌دمای لانگمویر، فروندلیچ و تمکین استفاده شد (جدول ۲). که در آن، q_e مقدار ماده جذب‌شده به ازای جرم جاذب (mg g^{-1}) ؛ C_e غلظت ماده جذب‌شونده در حالت

جدول ۲- شکل‌های خطی و غیرخطی مدل‌های هم‌دمای جذب

مدل هم‌دمای جذب	شکل غیرخطی	شکل خطی
لانگمویر	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{(1 + K_L C_e)}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m}$
فروندلیچ	$q_e = K_f C_e^{1/n}$	$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$
تمکین	$q_e = B \ln(A C_e)$ $B = \frac{RT}{b}$	$q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e$

نتایج و بحث

ویژگی‌های زغال‌های زیستی

باتوجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی زغال‌های زیستی که نشانگر سطوح خارجی آن‌هاست (شکل ۱)، افزایش دمای گرماکافت در هر دو نوع زغال زیستی موجب افزایش حجم منافذ شد که مقدار این تغییر حجم در جدول (۳) آورده شده است. در پژوهش Kim *et al.* (2013) نیز بیان شده است که در طول فرآیند گرماکافت، تخریب سلولز، همی سلولز و لیگنین و همچنین خروج مواد فرار موجب افزایش حجم منافذ و تشکیل ساختار متخلخل می‌شود. از سوی دیگر، با افزایش دمای گرماکافت از 400°C به 700°C ، سطح ویژه زغال‌های زیستی زیاد شد. بیش‌ترین مقدار سطح ویژه مربوط به زغال زیستی چوب 700°C است که بیش‌ترین حجم منافذ را داراست (جدول ۳). بر اساس گروه‌بندی اندازه منافذ (Tan *et al.*, 2018)، تمامی زغال‌های زیستی در دسته مزوپور ($2-50 \text{ nm}$) قرار دارند.

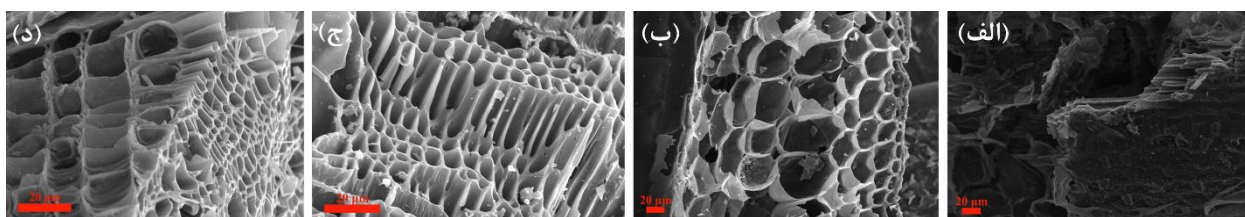
برآزش تمامی مدل‌ها به داده‌های آزمایشی به دو روش خطی و غیرخطی با نرم‌افزار OriginPro (2021) انجام شد. همچنین به‌منظور بررسی دقت مدل‌ها علاوه بر ضریب تعیین (R^2) از خطای استاندارد برآورد (SEE)، کارایی مدل (E) و ریشه میانگین مربعات خطا (RMSE) استفاده شد.

$$SEE = \sqrt{\frac{\sum (Y_{obs} - Y_{fit})^2}{N-2}} \quad (\text{رابطه ۴})$$

$$E = 1 - \frac{\sum_i (Y_{obs} - Y_{fit})^2}{\sum_i (Y_{obs} - Y_{avg})^2} \quad (\text{رابطه ۵})$$

$$RMSE = \left[\frac{\sum (Y_{obs} - Y_{fit})^2}{N} \right]^{1/2} \quad (\text{رابطه ۶})$$

که در آن‌ها، Y_{obs} داده‌های اندازه‌گیری شده، Y_{fit} داده‌های برآزش شده، Y_{avg} میانگین داده‌های اندازه‌گیری شده و N تعداد داده‌هاست.



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از زغال زیستی بقایای ذرت 400°C (الف)، زغال زیستی بقایای ذرت 700°C (ب)، زغال زیستی چوب 400°C (ج) و زغال زیستی چوب 700°C (د)

زغال‌های زیستی بقایای ذرت از $44/1$ به $35/09$ درصد و عملکرد

با افزایش دمای گرماکافت از 400°C به 700°C ، عملکرد

2013). مقادیر کربن زغال‌های زیستی به دلیل افزایش کربونیزه شدن با افزایش دمای گرماکافت، زیاد شد (جدول ۳). به‌طور کلی سلولز اکسیژن بیشتر و کربن کمتری نسبت به لیگنین دارد (Ma *et al.*, 2019). این امر موجب می‌شود تا زغال‌های زیستی بقایای ذرت که سلولز بیشتر و لیگنین کمتری نسبت به چوب دارند، کربن کمتری نیز دارا باشند. مقدار هیدروژن و اکسیژن با افزایش دمای گرماکافت کاهش پیدا کرد که ناشی از هیدروژن و اکسیژن‌زدایی ترکیبات و رهاسازی آن‌ها است (Zhao *et al.*, 2018). مقدار نیتروژن در زغال زیستی بقایای ذرت 400°C بیشتر از 700°C بود که می‌تواند در اثر رهاسازی به شکل NH_3 باشد. اما این روند در زغال زیستی چوب برعکس بود و مقدار آن در زغال زیستی چوب 400°C کاهش یافت. پایدارتر بودن نیتروژن در ساختار زیست‌توده زغال زیستی چوب از جمله دلایل این پدیده است (Ippolito *et al.*, 2016). نسبت‌های H/C و O/C در هر دو نوع زغال زیستی با افزایش دمای گرماکافت کاهش پیدا کرد که بیانگر افزایش خاصیت آروماتیکی و کاهش قطبیت آنهاست. زغال زیستی بقایای ذرت 400°C و زغال زیستی چوب 700°C به ترتیب بیش‌ترین قطبیت، کمترین خاصیت آروماتیکی و کمترین قطبیت، بیش‌ترین خاصیت آروماتیکی را داشت.

زغال‌های زیستی چوب از $63/30$ به $52/90$ درصد کاهش پیدا کرد (جدول ۳). کم‌شدن عملکرد با افزایش دمای گرماکافت می‌تواند به علت تولید روغن زیستی و گازهای ناشی از حرارت بالا باشد (Zhao *et al.*, 2018). از نظر نوع زیست‌توده، زغال زیستی چوب عملکرد بیشتری نسبت به زغال زیستی بقایای ذرت داشت که به‌خاطر وجود لیگنین و در نتیجه مقاومت بیشتر به تجزیه است (Mandal, 2013). درصد خاکستر زغال‌های زیستی با افزایش دمای گرماکافت بیشتر شد. زغال‌های زیستی بقایای ذرت به علت داشتن مواد معدنی بیشتر، درصد خاکستر بالاتری نسبت به زغال‌های زیستی چوب داشتند (Zhao *et al.*, 2017). از سوی دیگر، تمامی زغال‌های زیستی قلیایی بود ($\text{pH} > 8$). با افزایش دمای گرماکافت، pH زغال‌های زیستی بقایای ذرت نسبت به زغال‌های زیستی چوب افزایش بیشتری داشت که دلیل آن می‌تواند بالا بودن میزان درصد خاکستر و کاتیون‌های قلیایی باشد (Kwak *et al.*, 2019). ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) زغال‌های زیستی با افزایش دمای گرماکافت افزایش یافت و این میزان در زغال‌های زیستی بقایای ذرت بیشتر از زغال‌های زیستی چوب بود. حضور کاتیون‌های قلیایی از قبیل K، Ca و Mg که در زغال‌های زیستی حاصل از زیست‌توده‌های متعدد متفاوت است، عامل بیشتر شدن CEC با افزایش دمای گرماکافت است (Zhao *et al.*, 2018).

جدول ۳- ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی زغال‌های زیستی مورد مطالعه

ویژگی	واحد	زغال زیستی بقایای ذرت		زغال زیستی چوب
		400°C	700°C	
عملکرد	%	۴۴/۱۰	۳۵/۰۹	۵۲/۹۰
خاکستر	%	۱۲/۵۰	۱۶/۷۱	۴/۴۱
pH	-	۹/۵۶	۱۰/۱۰	۹/۷۶
ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)	$\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$	۱۲۷/۶۸	۱۶۸/۶۵	۳۳/۲۸
سطح ویژه	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	۱۴/۱۳	۱۶/۵۲	۲۷/۴۰
اندازه منافذ	nm	۱۱/۳۳	۴/۹۲	۷/۴۳
حجم منافذ	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	۰/۰۰۳۲۱	۰/۰۰۵۵۶	۰/۰۱۳۷۶
کربن	%	۵۴/۵۴	۶۶/۷۵	۸۲/۳۵
هیدروژن	%	۳/۶۷	۱/۵۴	۰/۹۳
نیتروژن	%	۱/۹۰	۱/۶۹	۰/۸۲
گوگرد	%	-	-	-
اکسیژن	%	۲۷/۳۹	۱۳/۳۱	۱۱/۴۹
O/C	-	۰/۳۷۶	۰/۱۴۹	۰/۱۰۴
H/C	-	۰/۸۰۷	۰/۲۷۶	۰/۱۳۵

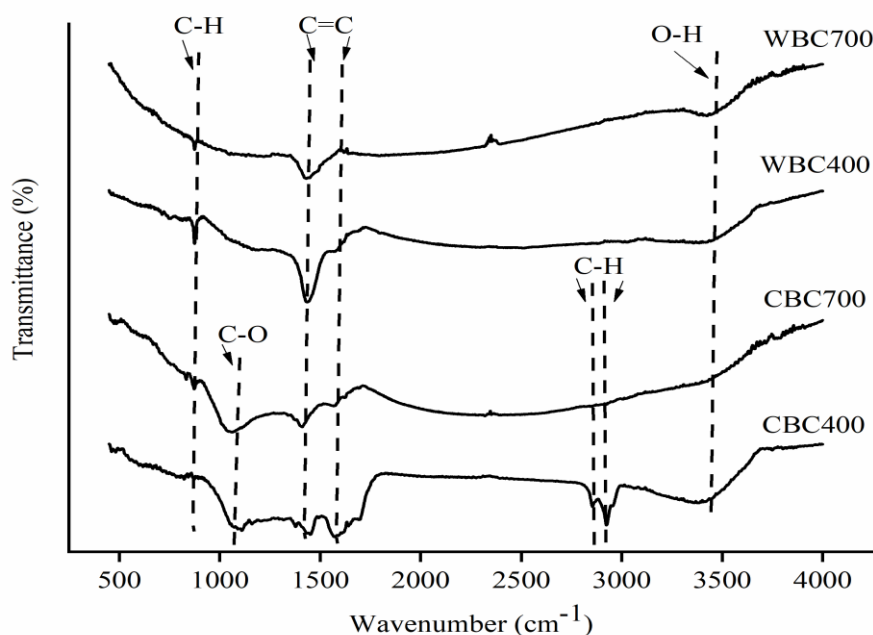
:- ردیابی نشده

گروه‌های O-H است. در تمام زغال‌های زیستی دو پیک در محدوده $1400-1600 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه‌های عاملی C=C آروماتیک مشاهده شدند که شدت آن‌ها در زغال‌های زیستی

طیف مادون قرمز که مشخص‌کننده گروه‌های عاملی زغال-های زیستی است، در شکل (۲) نشان داده شده است. پیک‌های موجود در محدوده $3200-3500 \text{ cm}^{-1}$ نمایانگر ارتعاشات کششی

چوب بیشتر است (Cole et al., 2019). پیک‌های موجود در دامنه $600-890 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات خمشی خارج از صفحه C-H آروماتیک است و در زغال‌های زیستی چوب بیشتر نمایان است (Jin et al., 2020). کاهش شدت پیک O-H که متعلق به ساختارهای الکلی و یا کربوکسیلیک اسید است با افزایش دمای گرماکافت مشخص است. این کاهش می‌تواند به دلیل تجزیه و آب‌زدایی سلولز و لیگنین در ساختار زغال‌های زیستی باشد (Zhang et al., 2011). نوع زیست‌توده تأثیر بسزایی در تنوع گروه‌های عاملی زغال‌های زیستی داشت. به‌عنوان مثال زغال‌های زیستی چوب خاصیت آروماتیکی بیشتری داشت که علت آن وجود لیگنین بیشتر در ساختار چوب است. از طرفی، زغال‌های زیستی بقایای ذرت در پیک‌های $2924/56 \text{ cm}^{-1}$ و 1060 cm^{-1} به ترتیب دارای C-H آلیفاتیک و C-O بود و این پیک در زغال‌های زیستی چوب مشاهده نشد.

چوب بیشتر است (Cole et al., 2019). پیک‌های موجود در دامنه $600-890 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات خمشی خارج از صفحه C-H آروماتیک است و در زغال‌های زیستی چوب بیشتر نمایان است (Jin et al., 2020). کاهش شدت پیک O-H که متعلق به ساختارهای الکلی و یا کربوکسیلیک اسید است با افزایش دمای گرماکافت مشخص است. این کاهش می‌تواند به دلیل تجزیه و آب‌زدایی سلولز و لیگنین در ساختار زغال‌های زیستی باشد



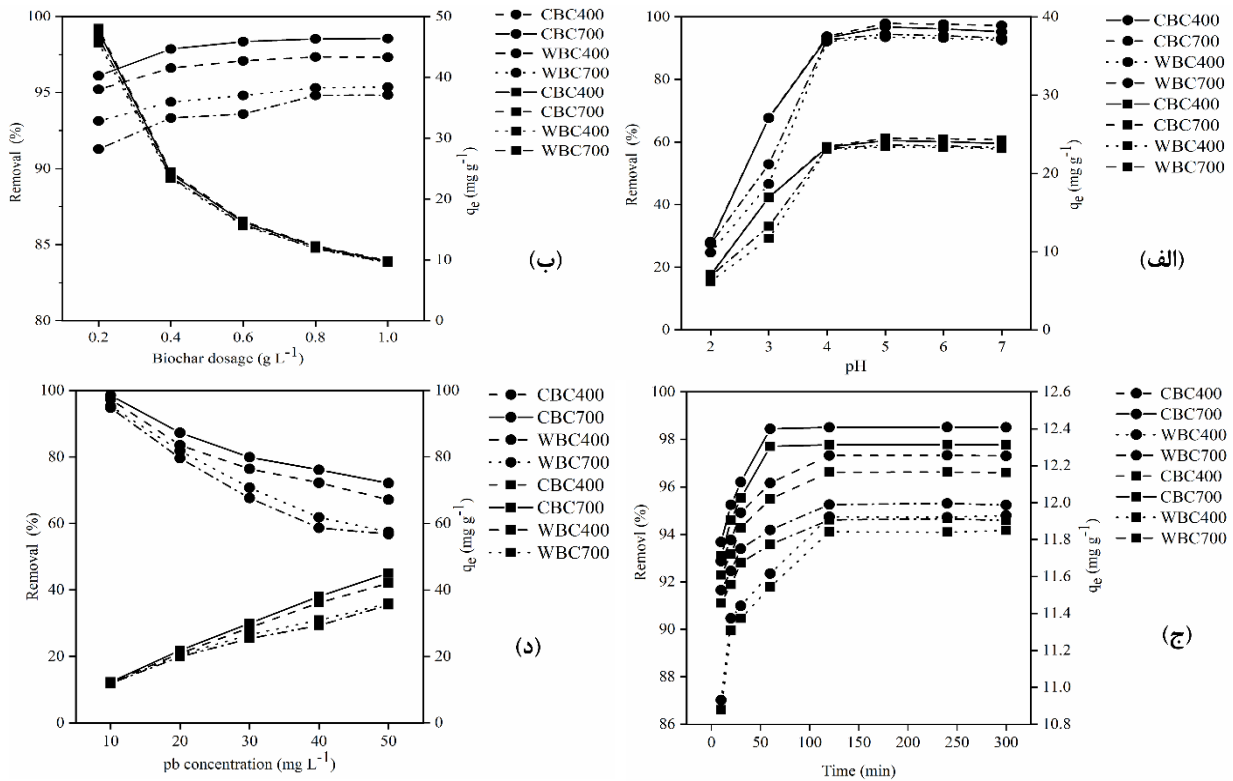
شکل ۲- طیف آنالیز مادون قرمز زغال‌های زیستی بقایای ذرت 400°C (WBC400)، زغال زیستی بقایای ذرت 700°C (CBC700)، زغال زیستی چوب 400°C (WBC400) و زغال زیستی چوب 700°C (CBC700)

جاذب را دارای بار مثبت می‌کند، از سویی سرب نیز دارای بار مثبت است و با پدیده دفع الکترواستاتیکی مانع جذب سرب به سطح جاذب می‌شود. با افزایش pH، مکان‌های جاذب حامل بار منفی می‌شوند و فرآیند جذب را بهبود می‌بخشند. در pH های بالاتر یون فلزی سرب به شکل هیدروکسید سرب رسوب می‌کند و جذب آن توسط جاذب کاهش می‌یابد (Liu and Zhang, 2009). ظرفیت جذب سرب در زغال‌های زیستی بقایای ذرت 700°C ، زغال زیستی بقایای ذرت 400°C ، زغال زیستی چوب 700°C و زغال زیستی چوب 400°C در pH اولیه ۲ به ترتیب $7/03$ ، $6/95$ ، $6/85$ و $6/15$ میلی‌گرم بر گرم بود که این مقدار در pH اولیه ۵ به بیش‌ترین مقدار خود یعنی $24/47$ ، $24/18$ ، $23/60$ و $23/36$ میلی‌گرم بر گرم رسید.

ویژگی‌های جذب

اثر pH اولیه محلول

تأثیر pH اولیه محلول در درصد حذف و ظرفیت جذب سرب توسط زغال‌های زیستی حاصل از بقایای ذرت و چوب در دماهای گرماکافت 400°C و 700°C در شکل (۳-الف) آورده شده است. افزایش چشمگیر درصد حذف سرب توسط تمامی زغال‌های زیستی از pH اولیه ۲ به ۵ مشاهده می‌شود. مؤثرترین pH در حذف سرب، ۵ بود و مبنای سایر آزمایش‌ها قرار گرفت. بیش‌ترین درصد حذف سرب توسط زغال زیستی بقایای ذرت 700°C ، زغال زیستی بقایای ذرت 400°C ، زغال زیستی چوب 700°C و زغال زیستی چوب 400°C به ترتیب $97/88$ ، $96/75$ ، $94/43$ و $93/47$ درصد به دست آمد. در pH های ۶ و ۷ میزان حذف روند نزولی داشت. در pH های پایین، غلظت بالای H^+ در محلول، سطح



شکل ۳- اثر pH (الف)، غلظت جاذب (ب)، زمان تماس (ج)، غلظت اولیه سرب (د) بر حذف (●) و جذب (■) توسط زغال‌های زیستی بقایای ذرت ۴۰۰ °C (CBC400)، زغال زیستی بقایای ذرت ۷۰۰ °C (CBC700)، زغال زیستی چوب ۴۰۰ °C (WBC400) و زغال زیستی چوب ۷۰۰ °C (WBC700)

(al., 2009).

اثر غلظت زغال زیستی

همان‌گونه که در شکل (۳-ج) قابل مشاهده است، درصد حذف سرب با افزایش زمان تماس زیاد شد. جذب سرب توسط جاذب‌ها سریع بود و در مدت ۱۰ دقیقه به ترتیب بیش‌ترین به کم‌ترین برای زغال‌های زیستی بقایای ذرت ۷۰۰ °C، زغال زیستی بقایای ذرت ۴۰۰ °C، زغال زیستی چوب ۷۰۰ °C و زغال زیستی چوب ۴۰۰ °C، ۹۳/۶۸، ۹۲/۸۷، ۹۱/۶۵ و ۸۷/۰۲ درصد از سرب جذب شد. زمان تعادل جذب سرب ۱۲۰ دقیقه بود و بر اساس ترتیب موردنظر، ۹۸/۵۰، ۹۸/۳۲، ۹۵/۲۵ و ۹۴/۷۳ درصد از آن توسط زغال‌های زیستی از محلول حذف شد. جذب سریع سرب می‌تواند ناشی از دسترس بودن مکان‌های فعال در سطح جاذب برای جذب یون فلزی باشد (Chakravarty et al., 2010). با کاهش مکان‌های در دسترس برای جاذب، مقدار حذف و ظرفیت جذب ثابت شد (Ghasemi et al., 2014). جذب دو مرحله‌ای فلزات سنگین توسط زغال زیستی امری معمول است (Pellera et al., 2012)، که نشان‌دهنده وجود مکان‌های فعال فراوان در سطح زغال زیستی است که با گذر زمان اشباع می‌شوند.

اثر غلظت اولیه سرب

با افزایش غلظت اولیه سرب از ۱۰ به ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار

شکل (۳-ب) اثر غلظت زغال زیستی بر درصد حذف سرب از محلول آبی را نشان می‌دهد. با افزایش غلظت زغال زیستی، درصد حذف سرب افزایش یافت. علت این پدیده افزایش دسترسی به سایت‌های فعال در نتیجه افزایش غلظت زغال زیستی است (Bernardo et al., 2013). در کل، روند صعودی درصد حذف سرب در تمامی زغال‌های زیستی تا غلظت ۰/۸ g L⁻¹ ادامه داشت و از آن نقطه بعد روند ثابت شد؛ بنابراین غلظت ۰/۸ g L⁻¹ غلظت اصلی برای ادامه آزمایش‌ها در نظر گرفته شد. کمترین درصد حذف سرب در زغال‌های زیستی بقایای ذرت ۷۰۰ °C، زغال زیستی بقایای ذرت ۴۰۰ °C، زغال زیستی چوب ۷۰۰ °C و زغال زیستی چوب ۴۰۰ °C به ترتیب ۹۶/۰۹، ۹۵/۲۰، ۹۳/۱۳ و ۹۱/۲۷ درصد در غلظت ۰/۲ g L⁻¹ بود که به بیش‌ترین حد خود با مقدار ۹۸/۵۲، ۹۷/۳۳، ۹۵/۳ و ۹۴/۸۱ درصد در غلظت ۰/۸ g L⁻¹ رسید. با افزایش غلظت زغال زیستی، ظرفیت جذب سرب کاهش پیدا کرد و در بیش‌ترین غلظت (۱ g L⁻¹) به کمترین مقدار خود در زغال‌های زیستی بقایای ذرت ۷۰۰ °C، زغال زیستی بقایای ذرت ۴۰۰ °C، زغال زیستی چوب ۷۰۰ °C و زغال زیستی چوب ۴۰۰ °C به ترتیب ۹/۸۵، ۹/۷۳، ۹/۵۳ و ۹/۴۸ میلی‌گرم بر گرم رسید. با افزایش مقدار جاذب، نسبت جذب‌شونده به جاذب کاهش پیدا می‌کند و موجب کاهش ظرفیت جذب می‌شود (Bhatti et al., 2013).

H/C کاهش یافت اما مقدار جذب سرب بیشتر شد؛ بنابراین مکانیسم کمپلکس شدن نمی‌تواند به‌عنوان یکی از مکانیسم‌های جذب سرب در این پژوهش باشد. نتایج بررسی اثر جذب سرب توسط زغال‌های زیستی نی کلزا و کاه گندم مشخص کرد که تبادل کاتیونی و رسوب از عوامل اصلی جذب یون فلزی توسط این جاذب‌هاست (Kwak *et al.*, 2019).

سینتیک جذب

به‌منظور توصیف سازوکارهای کنترل‌کننده فرآیند جذب سرب از سه مدل سینتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و پخشیدگی درون‌ذره‌ای به دو صورت خطی و غیرخطی استفاده شد. نتایج نشان داد مدل سینتیک شبه مرتبه اول با کمترین ضرایب تعیین (R^2) و کارایی مدل (E) و بیش‌ترین خطای استاندارد برآورد (SEE) و ریشه میانگین مربعات خطا (RMSE) نسبت به دو مدل پخشیدگی درون‌ذره‌ای و شبه مرتبه دوم در توصیف فرآیند جذب ضعیف‌تر بود. مدل پخشیدگی درون‌ذره‌ای با توجه به آماره‌های ارزیابی مدل ذکر شده نسبت به مدل شبه مرتبه اول برآورد بهتری نشان داد. نکته قابل توجه، یکسان بودن ضرایب و خطاهای مدل‌های خطی و غیرخطی پخشیدگی درون‌ذره‌ای بود که بیانگر شباهت زیاد بین حالات خطی و غیرخطی این مدل است. مدل شبه مرتبه دوم در هر دو فرم خطی و غیرخطی با بالاترین ضریب تعیین (R^2) و کارایی مدل (E) و کمترین خطای استاندارد برآورد (SEE) و ریشه میانگین مربعات خطا (RMSE) بهتر از دو مدل دیگر توانست جذب سرب توسط زغال‌های زیستی را توصیف کند (جدول ۴، اشکال ۴ و ۵). با این حال، فرم خطی نسبت به فرم غیرخطی قادر بود بهترین برازش را داشته باشد و کمترین SEE و بیش‌ترین R^2 و E را نشان داد. بر این اساس ضرایب q_e و K_2 که بیانگر ظرفیت جذب و سرعت جذب سرب است (Shen *et al.*, 2019) در زغال زیستی بقایای ذرت 700°C بیش‌ترین و در زغال زیستی چوب 400°C کمترین مقدار را دارا بودند. از آنجایی که مدل شبه مرتبه دوم مرتبط با واکنش‌های شیمیایی از جمله تبادل کاتیونی، کمپلکس شدن و رسوب است (Wang *et al.*, 2015)، بنابراین می‌توان گفت که جذب سرب توسط زغال‌های زیستی به‌وسیله این فرآیندها کنترل می‌شود. مطالعه Zhang *et al.* (2020) بر روی جذب سرب با استفاده از زغال زیستی لجن نشان داد که سینتیک مرتبه دوم در مقایسه با سینتیک مرتبه اول ضریب تعیین بالاتری داشته و به‌عنوان مدل اصلی فرآیند جذب انتخاب شد.

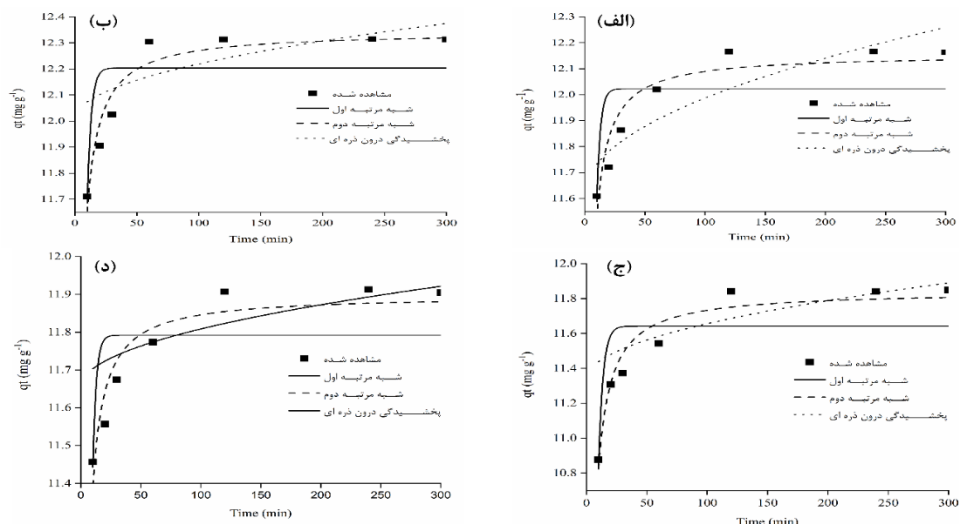
جذب در زغال‌های زیستی بقایای ذرت 700°C ، بقایای ذرت 400°C ، زغال زیستی چوب 700°C و زغال زیستی چوب 400°C به ترتیب از $12/31$ به $45/06$ ، $12/16$ به $41/97$ ، $11/91$ به $35/92$ و $11/85$ به $35/49$ میلی‌گرم بر گرم افزایش یافت (شکل ۳-د). با افزایش غلظت سرب، نیرو محرکه بین یون فلزی و زغال زیستی بیشتر شده و در نتیجه احتمال برخورد جذب-شونده با سطح جاذب افزایش پیدا می‌کند (Hou *et al.*, 2016). درصد حذف آن‌ها به ترتیب از $98/52$ به $72/11$ ، $97/33$ به $67/16$ ، $95/30$ به $57/48$ و $94/81$ به $56/78$ کاهش پیدا کرد. درصد حذف بیشتر در غلظت کمتر سرب می‌تواند به خاطر دسترسی بیشتر به مکان‌های فعال در سطح جاذب باشد (Amarasinghe and Williams, 2007). در حالی که کاهش درصد حذف با افزایش غلظت جذب‌شونده احتمالاً به علت عدم دسترسی به این مکان‌های فعال است.

تبادل کاتیونی، کمپلکس شدن و رسوب سه مکانیسم اصلی حاکم بر جذب سرب توسط زغال زیستی به شمار می‌آید (Lu *et al.*, 2012). در تمامی آزمایش‌ها، زغال‌های زیستی ذرت نسبت به زغال‌های زیستی چوب توانایی بیشتری در حذف سرب داشتند و با افزایش دمای گرماکافت به این قابلیت افزوده شد. علت این پدیده می‌تواند مرتبط با CEC باشد. ظرفیت تبادل کاتیونی منعکس‌کننده ظرفیت یون‌های Na^+ ، Mg^{2+} ، K^+ و Ca^{2+} در جاذب برای جانشینی با جذب‌شونده (سرب) است. CEC بیشتر به این معناست که کاتیون‌های بیشتری قادر به جانشینی با یون‌های سرب هستند (Cao *et al.*, 2019) و این پدیده می‌تواند بیانگر غالب بودن مکانیسم تبادل کاتیونی در جذب سرب باشد. با افزایش دمای گرماکافت CEC زیاد شد (جدول ۳) و در نتیجه به قابلیت حذف سرب توسط زغال زیستی افزوده گشت. pH بالا در زغال زیستی از فاکتورهای دیگری است که می‌تواند در مکانیسم رسوب سرب با کانی‌های موجود در زغال زیستی نقش داشته باشد. این پدیده زمانی رخ می‌دهد که سرب با آنیون‌های معدنی نظیر کربنات‌ها و سولفات‌ها رسوب کند (Xu *et al.*, 2013). در این پژوهش با افزایش دمای گرماکافت، pH زغال زیستی بیشتر شد (جدول ۳) که می‌تواند موجب افزایش رسوب جذب‌شونده در جاذب شود و احتمالاً به‌عنوان مکانیسم دوم جذب شناخته شود. مقدار O/C و H/C زیاد زغال زیستی بیانگر قطبیت و فراوانی بیشتر گروه‌های عاملی سطحی بوده و از دیگر مکانیسم‌های تأثیرگذار در جذب سرب به شمار می‌رود (Inyang *et al.*, 2016). با این حال، در مطالعه کنونی با افزایش دمای گرماکافت O/C و

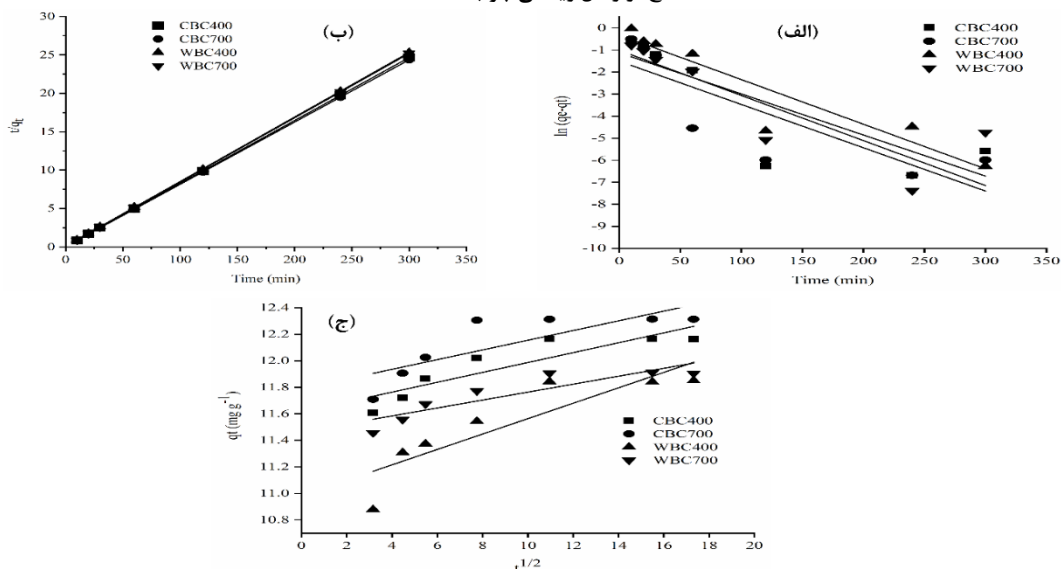


جدول ۴- پارامترهای برازش شده مدل‌های سینتیک جذب خطی و غیرخطی سرب توسط زغال‌های زیستی

پخشیدگی درون‌ذره‌ای					شبه مرتبه دوم					شبه مرتبه اول					مدل	دما (°C)			
C (mg g ⁻¹)	K _p (mg g ⁻¹ min ^{1/2})	R ²	RMSE	E	SEE	q _e (mg g ⁻¹)	K ₂ (g (mg min) ⁻¹)	R ²	RMSE	E	SEE	q _e (mg g ⁻¹)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	RMSE	E	SEE		
۱۱/۶۱	۰/۰۳۷	۰/۷۹	۰/۰۹۶	۰/۷۹۷	۰/۱۱۳	۱۲/۱۹	۰/۱۱۹	۱	۰/۰۱۶	۱	۰/۰۱۹	۰/۳۶	۰/۷۳	۱/۳۰۹	۰/۷۳۶	۱/۵۴۹	خطی	۴۰۰	
۱۱/۶۱	۰/۰۳۷	۰/۷۹	۰/۰۹۶	۰/۷۹۷	۰/۱۱۳	۱۲/۱۵	۰/۱۵۰	۰/۸۹	۰/۰۶۷	۰/۹	۰/۰۸۰	۱۲/۰۲	۰/۳۳۱	۰/۴۷	۰/۱۵۴	۰/۴۷۴	۰/۱۸۳	غیرخطی	زغال
۱۱/۷۸	۰/۰۳۶	۰/۶۶	۰/۱۳۳	۰/۶۶۳	۰/۱۵۷	۱۲/۳۴	۰/۱۵۴	۱	۰/۰۱۷	۱	۰/۰۲۰	۰/۲۲	۰/۶۹	۱/۳۸۲	۰/۶۹۸	۱/۶۳۵	خطی	بقایای ذرت	
۱۱/۷۸	۰/۰۳۶	۰/۶۶	۰/۱۳۳	۰/۶۶۳	۰/۱۵۷	۱۲/۳۴	۰/۱۳۷	۰/۹۳	۰/۰۵۸	۰/۹۳۵	۰/۰۶۹	۱۲/۲۰	۰/۳۱۵	۰/۵۸	۰/۱۴۸	۰/۵۸۱	۰/۱۷۵	غیرخطی	زغال
۱۰/۹۸	۰/۰۵۸	۰/۷۷	۰/۱۵۸	۰/۷۷۸	۰/۱۸۷	۱۱/۸۹	۰/۰۷۰	۰/۹۹	۰/۰۳۰	۱	۰/۰۳۶	۰/۷۳	۰/۸۷	۰/۸۱۰	۰/۸۷۷	۰/۹۵۹	خطی	۴۰۰	
۱۰/۹۸	۰/۰۵۸	۰/۷۷	۰/۱۵۸	۰/۷۷۸	۰/۱۸۷	۱۱/۸۴	۰/۰۸۹	۰/۹۴	۰/۰۷۶	۰/۹۴۹	۰/۰۹۰	۱۱/۶۴	۰/۲۶۶	۰/۶۴	۰/۲۰۰	۰/۶۴۶	۰/۲۲۷	غیرخطی	زغال
۱۱/۴۶	۰/۰۲۹	۰/۸۰	۰/۰۷۵	۰/۸۰۵	۰/۰۸۹	۱۱/۹۳	۰/۱۴۶	۱	۰/۰۱۵	۱	۰/۰۱۸	۰/۳۲	۰/۷۲	۱/۲۳۳	۰/۷۲۴	۱/۴۵۹	خطی	بقایای ذرت	
۱۱/۴۶	۰/۰۲۹	۰/۸۰	۰/۰۷۵	۰/۸۰۵	۰/۰۸۹	۱۱/۸۹	۰/۱۹۰	۰/۹۰	۰/۰۵۲	۰/۹۰۴	۰/۰۶۲	۱۱/۷۹	۰/۳۵۱	۰/۴۸	۰/۱۲۲	۰/۴۸۵	۰/۱۴۵	غیرخطی	۷۰۰



شکل ۴- برازش مدل‌های غیرخطی سینتیک برای زغال‌های زیستی بقایای ذرت ۴۰۰ °C (الف)، زغال زیستی بقایای ذرت ۷۰۰ °C (ب)، زغال زیستی چوب ۴۰۰ °C (ج) و زغال زیستی چوب ۷۰۰ °C (د)



شکل ۵- برازش مدل‌های خطی سینتیک شبه مرتبه اول (الف)، شبه مرتبه دوم (ب) و پخشیدگی درون‌ذره‌ای (ج) برای زغال‌های زیستی بقایای ذرت ۴۰۰ °C (CBC400)، زغال زیستی بقایای ذرت ۷۰۰ °C (CBC700)، زغال زیستی چوب ۴۰۰ °C (WBC400) و زغال زیستی چوب ۷۰۰ °C (WBC700)

هم‌دمای جذب

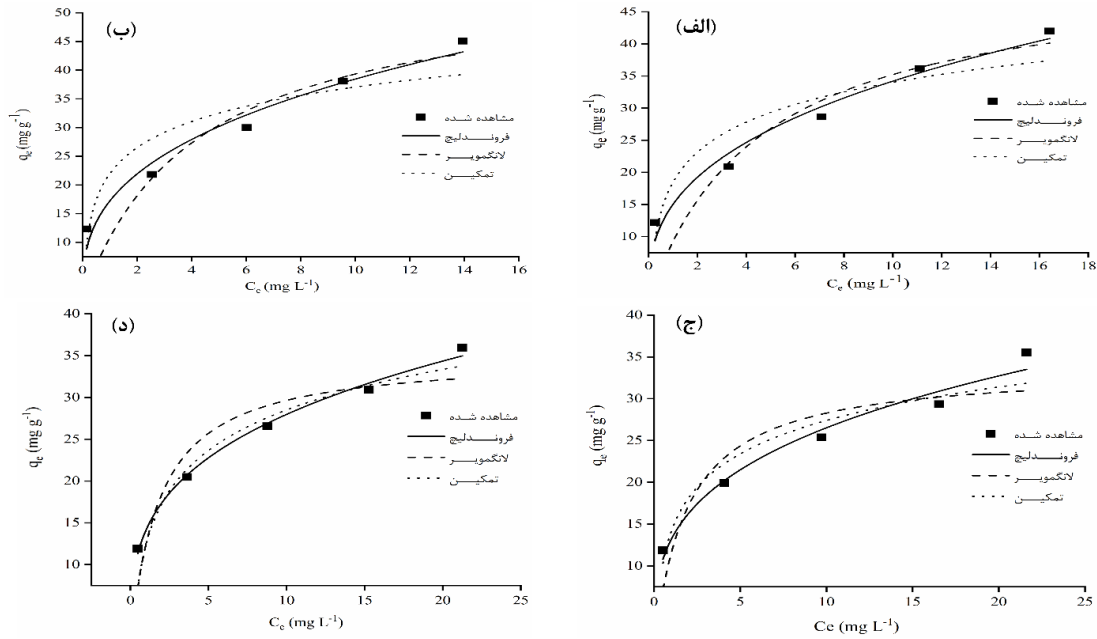
و لانگمویر بیش‌ترین تا کمترین برازش قابل قبول را داشتند. این موضوع نشان می‌دهد که استفاده از مدل‌های خطی به‌منظور تعیین بهترین هم‌دما مناسب نیست. به این دلیل که توزیع خطا باتوجه‌به نوع خطی شدن مدل تغییر می‌کند. رگرسیون غیرخطی یک رویکرد آزمون و خطا است و بهترین روش برای تخمین هم‌دمای بهینه بشمار می‌رود. در این روش توزیع خطا تغییر نمی‌کند و علت آن ثابت بودن پارامترهای تعادلی است (Yadav and Singh, 2017)؛ بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری کرد که بر اساس مدل‌های هم‌دمای غیرخطی، فروندلیچ بهترین هم‌دما به‌منظور پیش‌بینی واکنش‌های بین زغال‌های زیستی حاصل از بقایای ذرت و چوب در دو دمای 400°C و 700°C با سرب بشمار می‌رود. نتایج برخی از مطالعات پیشین جذب سرب توسط زغال زیستی در جدول (۶) آورده شده است.

در این پژوهش ظرفیت جذب سرب به نوع زیست‌توده و دمای گرم‌کافت وابسته بود. زغال زیستی بقایای ذرت جذب سرب بیشتری نسبت به زغال زیستی چوب داشت و مقدار آن با افزایش دمای گرم‌کافت بیشتر شد. در نتیجه زغال زیستی بقایای ذرت 700°C بالاترین میزان ظرفیت جذب را داشت که می‌تواند مؤثرترین زغال زیستی این مطالعه برای حذف سرب از محلول آبی بشمار برود. اما با در نظر گرفتن عملکرد زغال زیستی و انرژی صرف شده جهت تهیه آن، زغال زیستی بقایای ذرت در دمای 400°C می‌تواند گزینه مناسب‌تری برای استفاده باشد. باتوجه‌به جدول (۳)، عملکرد زغال زیستی ذرت 400°C ، $1/25$ برابر بیشتر از زغال زیستی ذرت 700°C بود ولی میزان حداکثر ظرفیت جذب آن دو تقریباً ۱ برابر تفاوت داشت (جدول ۵). زغال‌های زیستی چوب با وجود داشتن عملکرد بیشتر نسبت به ذرت، حدود $1/1-2/5$ برابر حداکثر ظرفیت جذب کمتری داشتند و اولویت پایین‌تری به‌منظور انتخاب جاذب برتر در این مطالعه را دارا هستند. هرچند به‌منظور یافتن بهترین جاذب جهت حذف آلاینده‌ها از محلول‌های آبی به تحقیقات بیشتری نیاز است.

هم‌دمای جذب که نحوه فعل و انفعالات بین جاذب و جذب‌شونده را تشریح می‌کند، از فاکتورهای مهم در طراحی سیستم‌های جذب به شمار می‌رود. در این پژوهش از سه مدل لانگمویر، فروندلیچ و تمکین به دو فرم خطی و غیرخطی جهت توصیف هم‌دمای جذب سرب توسط زغال‌های زیستی استفاده شد (اشکال ۶ و ۷). در مدل لانگمویر که فرض بر تک لایه‌ای بودن فرآیند جذب و یکنواختی سطح جاذب است (Senturk et al., 2009)، مشاهده می‌شود که جذب سرب به‌وسیله زغال‌های زیستی به فرم خطی، خطای استاندارد برآورد (SEE) و ریشه میانگین مربعات خطا (RMSE) کمتر و ضریب تعیین (R^2) و کارایی مدل (E) بیشتری نسبت به فرم غیرخطی داشت. هم‌دمای فروندلیچ که بر خلاف لانگمویر، فرآیند جذب را در یک سطح ناهمگن از نظر انرژی فرض می‌کند (Cui et al., 2016)، در هر دو فرم خطی و غیرخطی نسبت به مدل لانگمویر برازش بهتری نشان دادند به شکلی که بیش‌ترین ضریب تعیین (R^2) و کارایی مدل (E) و کمترین خطای استاندارد برآورد (SEE) و ریشه میانگین مربعات خطا (RMSE) را داشتند. ضریب K_f که بیانگر ظرفیت جذب یون هستند (Gammoudi et al., 2012)، در جدول (۵) نشان داده شده است. بیش‌ترین مقدار K_f در هر دو فرم خطی و غیرخطی به زغال زیستی بقایای ذرت 700°C و کمترین مقدار به زغال زیستی چوب 400°C تعلق دارد. جذب سرب توسط زغال‌های زیستی چوب با مدل تمکین که بیانگر جذب شیمیایی است، برازش خوبی نشان داد (جدول ۵). نکته قابل توجه، یکسان بودن ضرایب و خطاهای هر دو شکل خطی و غیرخطی است که بر مشابه بودن معادلات هر دو فرم در مدل تمکین دلالت دارد (Benmessaoud et al., 2020). باتوجه‌به آماره‌های ارزیابی مدل بررسی شده در این پژوهش، در فرم خطی، بیش‌ترین به کمترین برازش مناسب توسط مدل‌های هم‌دمای فروندلیچ، لانگمویر و تمکین بود اما این روند در روش غیرخطی تغییر کرد و مدل‌های فروندلیچ، تمکین

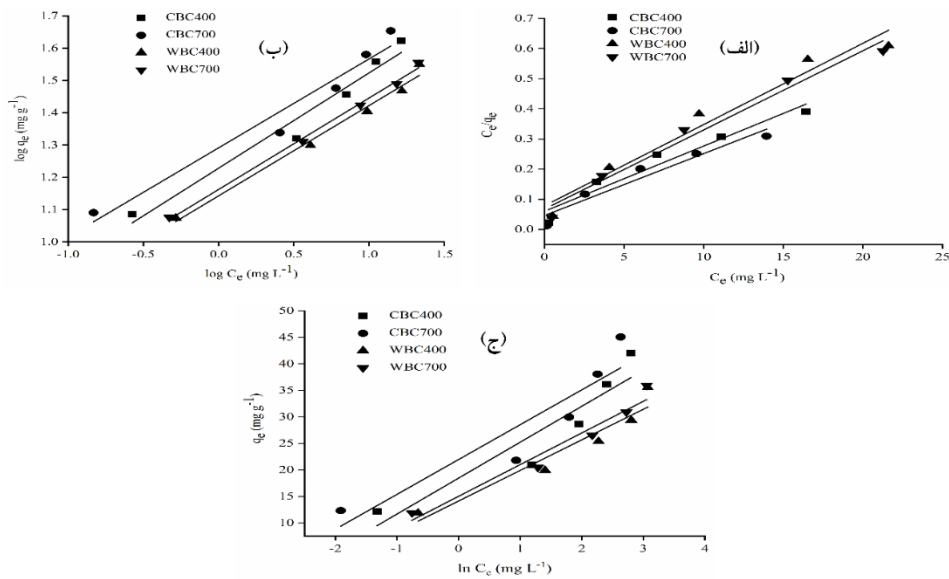
جدول ۵. پارامترهای برازش شده مدل‌های هم‌دمای جذب خطی و غیرخطی سرب توسط زغال‌های زیستی

دمای ($^{\circ}\text{C}$)	مدل	لانگمویر															مکین		
		K_L (L mg^{-1})	R^2	RMSE	E	SEE	q_m (mg g^{-1})	R^2	RMSE	E	SEE	K_f ($\text{mg}^{1-1/n}$ $\text{L}^{1/n}\text{g}^{-1}$)	1/n	SEE	E	RMSE			
۴۰۰	خطی	۰/۳۸	۰/۹۴۵	۰/۰۲۹	۰/۹۴	۰/۳۶۲	۴۶/۱۶	۰/۰۴۷	۰/۹۶۴	۰/۰۳۶	۰/۹۶	۱۶/۹۱۶	۰/۲۹	۴/۸۶۳	۰/۸۷۴	۳/۷۶۷	۰/۸۷	۱۵/۲۳۸	۶/۷۶
	غیرخطی	۵/۶۹۹	۰/۸۲۷	۴/۴۱۴	۰/۸۲	۰/۲۱۹	۵۱/۲۳	۲۳/۴۳	۰/۹۷۱	۱/۸۱۵	۰/۹۷	۱۵/۰۰۸	۰/۳۵	۴/۸۶۳	۰/۸۷۴	۳/۷۶۷	۰/۸۷	۱۵/۲۳۸	۶/۷۶
۷۰۰	خطی	۰/۳۳	۰/۹۳۹	۰/۰۲۵	۰/۹۳	۰/۴۵۰	۴۸/۶۳	۰/۰۵۳	۰/۹۵۷	۰/۰۴۱	۰/۹۵	۱۹/۵۵۹	۰/۲۷	۵/۷۱۷	۰/۸۵۴	۴/۴۲۸	۰/۸۵	۲۸/۲۹۹	۶/۵۶
	غیرخطی	۶/۴۰۱	۰/۸۱۷	۴/۹۵۸	۰/۸۱	۰/۲۴۱	۵۵/۶۲	۲۱/۲۴۳	۰/۹۶۲	۲/۲۴۳	۰/۹۶	۱۷/۱۹۶	۰/۳۴	۵/۷۱۷	۰/۸۵۴	۴/۴۲۸	۰/۸۵	۲۸/۲۹۹	۶/۵۶
۴۰۰	خطی	۰/۵۳	۰/۹۶۲	۰/۰۴۱	۰/۹۶	۰/۳۴۶	۳۷/۰۷	۰/۰۲۵	۰/۹۸۵	۰/۰۱۹	۰/۹۸	۱۳/۸۸۸	۰/۲۷	۲/۹۱۲	۰/۹۲۲	۲/۲۵۶	۰/۹۲	۱۱/۵۷۹	۵/۷۶
	غیرخطی	۴/۴۷۴	۰/۸۱۶	۳/۴۶۵	۰/۸۱	۰/۵۲۱	۳۳/۶۹	۱/۶۷۵	۰/۹۷۴	۱/۲۹۷	۰/۹۷	۱۳/۱۸۴	۰/۳۰	۲/۹۱۲	۰/۹۲۲	۲/۲۵۶	۰/۹۲	۱۱/۵۷۹	۵/۷۶
۷۰۰	خطی	۰/۳۹	۰/۹۷۷	۰/۰۳۰	۰/۹۷	۰/۳۹۱	۳۸/۰۶	۰/۰۱۳	۰/۹۹۶	۰/۰۱۰	۰/۹۹	۱۴/۵۳۲	۰/۲۸	۲/۳۳۹	۰/۹۵۳	۱/۸۱۲	۰/۹۵	۱۲/۳۶۹	۵/۹۶
	غیرخطی	۴/۰۹۶	۰/۸۵۶	۳/۱۷۳	۰/۸۵	۰/۵۵۲	۳۵/۰۰	۰/۰۸۶	۰/۹۹۴	۰/۶۵۵	۰/۹۹	۱۴/۱۳۵	۰/۲۹	۲/۳۳۹	۰/۹۵۳	۱/۸۱۲	۰/۹۵	۱۲/۳۶۹	۵/۹۶



شکل ۶- برازش مدل‌های غیرخطی هم‌دمای جذب برای زغال‌های زیستی بقایای ذرت ۴۰۰ °C (الف)، زغال زیستی بقایای ذرت ۷۰۰ °C (ب)، زغال زیستی

چوب ۴۰۰ °C (ج) و زغال زیستی چوب ۷۰۰ °C (د)



شکل ۷- برازش مدل‌های خطی هم‌دمای جذب لانگمویر (الف)، فروندلیچ (ب) و تمکین (ج) برای زغال‌های زیستی بقایای ذرت ۴۰۰ °C (CBC400)، زغال

زیستی بقایای ذرت ۷۰۰ °C (CBC700)، زغال زیستی چوب ۴۰۰ °C (WBC400) و زغال زیستی چوب ۷۰۰ °C (WBC700)

جدول ۶- ظرفیت جذب سرب زغال‌های زیستی در منابع مختلف

منبع	هم‌دمای جذب	مقدار جذب سرب (mg g ⁻¹)	دمای گرمکافت (°C)	نوع زغال زیستی
Kwak <i>et al.</i> (2019)	فروندلیچ	۴۳	۳۰۰	چوب صنوبر
Kwak <i>et al.</i> (2019)	فروندلیچ	۶۲	۵۰۰	چوب صنوبر
Kwak <i>et al.</i> (2019)	فروندلیچ	۴۳	۷۰۰	چوب صنوبر
Liu and Zhang. (2009)	لانگمویر	۱/۸۴	۳۰۰	پوسته برنج
Mireles <i>et al.</i> (2019)	لانگمویر	۲۵	۶۰۰	ذرت
Mohan <i>et al.</i> (2007)	فروندلیچ	۲/۶۲	۴۰۰	چوب بلوط
Shi <i>et al.</i> (2019)	فروندلیچ	۱۴/۱	۳۰۰	پوسته برنج
Shi <i>et al.</i> (2019)	فروندلیچ	۲۱/۷	۵۰۰	پوسته برنج
Shi <i>et al.</i> (2019)	فروندلیچ	۲۶/۷	۷۰۰	پوسته برنج
Chen <i>et al.</i> (2019)	لانگمویر	۵۰/۴۱	۳۰۰	کود گاوی

نتیجه‌گیری

نوع زیست‌توده و دمای گرماکافت تأثیر بسزایی در جذب سرب داشتند. با در نظر گرفتن انرژی صرف شده جهت تولید زغال زیستی و تفاوت نامحسوس عملکرد در دو دمای گرماکافت، زغال زیستی ذرت 400°C انتخاب بهتری نسبت به 700°C جهت حذف سرب است. مقایسه برآزش داده‌ها با دو شکل خطی و غیرخطی نشان داد که استفاده از مدل‌های خطی می‌تواند موجب تصمیم‌گیری متفاوتی در تعیین مدل مناسب شود. برای مثال شکل خطی در لانگمویر برآزش بهتری نسبت به مدل تمکین داشت، اما در حالت غیرخطی این روند برعکس بود. این مسئله اهمیت استفاده از شکل غیرخطی مدل‌ها که همانا به‌عنوان فرم اصلی شناخته می‌شوند را نشان می‌دهد. به‌طور کلی، این پژوهش اهمیت استفاده از زغال‌های زیستی به‌عنوان جاذب‌های ارزان‌قیمت و با کارایی بالا در حذف آلاینده‌هایی مانند سرب از محیط‌های آبی را بیش‌ازپیش آشکار می‌کند و می‌تواند به‌عنوان راه حلی مناسب در جهت کاهش این آلودگی‌ها باشد.

"هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان وجود ندارد"

REFERENCES

- Amarasinghe, B. M. W. P. K., and Williams, R. A. (2007). Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 132(1), 299-309.
- Benmessaoud, A., Nibou, D., Mekatel, E. H., and Amokrane, S. (2020). A Comparative Study of the Linear and Non-Linear Methods for Determination of the Optimum Equilibrium Isotherm for Adsorption of Pb^{2+} Ions onto Algerian Treated Clay. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, 39(4), 153-171.
- Bernardo, M., Mendes, S., Lapa, N., Gonçalves, M., Mendes, B., Pinto, F., and Fonseca, I. (2013). Removal of lead (Pb^{2+}) from aqueous medium by using chars from co-pyrolysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 409, 158-165.
- Bhatti, H. N., Khalid, R., and Hanif, M. A. (2009). Dynamic biosorption of Zn(II) and Cu(II) using pretreated Rosa gruss an teplitz (red rose) distillation sludge. *Chemical Engineering Journal*, 148(2), 434-443.
- Bilal, M., Adeel, M., Rasheed, T., Zhao, Y., and Iqbal, H. M. N. (2019). Emerging contaminants of high concern and their enzyme-assisted biodegradation – A review. *Environment International*, 124, 336-353.
- Cantrell, K. B., Hunt, P. G., Uchimiya, M., Novak, J. M., and Ro, K. S. (2012). Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresource Technology*, 107, 419-428.
- Cao, Y., Xiao, W., Shen, G., Ji, G., Zhang, Y., Gao, C., and Han, L. (2019). Carbonization and ball milling on the enhancement of Pb(II) adsorption by wheat straw: Competitive effects of ion exchange and precipitation. *Bioresource Technology*, 273, 70-76.
- Chakravarty, P., Sarma, N. S., and Sarma, H. P. (2010). Removal of lead(II) from aqueous solution using heartwood of Areca catechu powder. *Desalination*, 256(1), 16-21.
- Chen, Z.-l., Zhang, J.-q., Huang, L., Yuan, Z.-h., Li, Z.-j., and Liu, M.-c. (2019). Removal of Cd and Pb with biochar made from dairy manure at low temperature. *Journal of Integrative Agriculture*, 18(1), 201-210.
- Cole, E. J., Zandvakili, O. R., Xing, B., Hashemi, M., Herbert, S., & Mashayekhi, H. H. (2019). Dataset on the effect of hardwood biochar on soil gravimetric moisture content and nitrate dynamics at different soil depths with FTIR analysis of fresh and aged biochar. *Data in Brief*, 25, 104073.
- Cui, X., Dai, X., Khan, K. Y., Li, T., Yang, X., and He, Z. (2016). Removal of phosphate from aqueous solution using magnesium-alginate/chitosan modified biochar microspheres derived from *Thalia dealbata*. *Bioresource Technology*, 218, 1123-1132.
- Domingues, R. R., Trugilho, P. F., Silva, C. A., Melo, I., Melo, L. C. A., Magriotis, Z. M., and Sánchez-Monedero, M. A. (2017). Properties of biochar derived from wood and high-nutrient biomasses with the aim of agronomic and environmental benefits. *PLOS ONE*, 12(5).
- Gammoudi, S., Frini-Srasra, N., and Srasra, E. (2012). Nitrate sorption by organosmectites. *Engineering Geology*, 124, 119-129.

در این پژوهش توانایی جذب سرب توسط زغال‌های زیستی حاصل از بقایای ذرت و چوب کنوکارپوس در دو دمای 400°C و 700°C مورد بررسی قرار گرفت. از طرفی، مدل‌های سینتیک و هم‌دمای جذب به دو روش خطی و غیرخطی بر داده‌های اندازه‌گیری شده برآزش گشته و مورد مقایسه قرار گرفتند. با افزایش pH محلول از ۲ به ۵، مقدار جذب سرب در همه زغال‌های زیستی افزایش یافت. مقدار 0.8 g L^{-1} زغال زیستی بیش‌ترین درصد حذف سرب را داشت و جذب این یون فلزی در تمامی زغال‌های زیستی پس از گذشت مدت‌زمان ۱۲۰ دقیقه به تعادل رسید. داده‌های سینتیک با مدل شبه مرتبه دوم خطی و غیرخطی بهترین برآزش را داشتند. حداکثر ظرفیت جذب سرب به زغال زیستی بقایای ذرت 700°C با مقادیر $48/63$ و $55/62$ میلی‌گرم در گرم به ترتیب در مدل‌های خطی و غیرخطی اختصاص داشت و مدل فروندلیچ در هر دو فرم خطی و غیرخطی به‌عنوان مناسب‌ترین مدل در توصیف جذب سرب شناخته شد. بر اساس نتایج،



Ghasemi, M., Naushad, M., Ghasemi, N., and Khosravifard, Y. (2014). Adsorption of Pb(II) from aqueous solution using new adsorbents prepared from agricultural waste: Adsorption isotherm and kinetic studies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 2193-2199.

Hassan, M., Liu, Y., Naidu, R., Parikh, S. J., Du, J., Qi, F., and Willett, I. R. (2020). Influences of feedstock sources and pyrolysis temperature on the properties of biochar and functionality as adsorbents: A meta-analysis. *Science of The Total*

Environment, 744, 140714.

Hou, J., Huang, L., Yang, Z., Zhao, Y., Deng, C., Chen, Y., and Li, X. (2016). Adsorption of ammonium on biochar prepared from giant reed. *Environmental Science and Pollution Research*, 23. doi:10.1007/s11356-016-7084-4

Inyang, M. I., Gao, B., Yao, Y., Xue, Y., Zimmerman, A., Mosa, A., and Cao, X. (2016). A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 46(4), 406-433.