

تأثیر دمای پیرولیز و بی کربنات سدیم بر کارایی بقایای برگ نخل در حذف کادمیوم و روی از محیط آبی

لیلا زارع^۱ و رضا قاسمی فسایی^{۲*}

۱. دانشجوی دکتری علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شیراز

۲. دانشیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه شیراز

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۳/۱۹؛ تاریخ تصویب: ۱۳۹۶/۶/۲۹)

چکیده

کادمیوم و روی از مهم‌ترین عناصر سنگین هستند که به لحاظ زیست‌محیطی و سلامتی انسان حائز اهمیت هستند. هدف از پژوهش حاضر بررسی امکان حذف کادمیوم و روی از محیط آبی با استفاده از ضایعات برگ نخل و بیوچار آن است. جاذب‌های مورد استفاده در این پژوهش، پودر برگ نخل تیمار نشده، پودر برگ نخل تیمار شده با بی کربنات سدیم ۰/۳ مولار و پودر برگ نخل بیوچار شده در دو دمای ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس بودند. بررسی نتایج نشان داد که جاذب‌های به کار رفته، فلز کادمیوم را در مقایسه با فلز روی به میزان بیشتری جذب کرده‌اند. به طور کلی در هر دو فلز به لحاظ میزان جذب به ترتیب زیر قرار داشتند: برگ نخل تیمار نشده > برگ نخل تیمار شده با بی کربنات سدیم ۰/۳ مولار > بیوچار دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس > بیوچار دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس. همچنین بررسی نتایج به دست آمده از برازش داده‌های حاصل از آزمایش با هم‌دمای جذب نشان داد که مدل‌های فرندلیچ و لانگ مویر ۲ به دلیل ضریب تمییز بالا و خطای استاندارد برآورد پایین، به عنوان معادلات برتر در حذف کادمیوم و روی از محیط آبی شناخته شدند. با توجه به نتایج حاصل، به نظر می‌رسد که بیوچار تهیه شده از برگ نخل می‌تواند به عنوان یک جاذب مؤثر در حذف آلودگی فلزات سنگین از آب‌های آلوده مورد استفاده قرار گیرد.

کلید واژگان: برگ نخل، بی کربنات سدیم، بیوچار، کادمیوم، روی

۱. مقدمه

این گروه‌ها و فلزات موجود در آب را دارند (Abdel-Ghani, 2014; Rastegarfar, & Behrooz, 2014). امروزه بقایای گیاهی با روش‌های شیمیایی و فیزیکی اصلاح شده و در زمینه حذف فلزات سنگین مورد استفاده قرار می‌گیرند. اصلاح شیمیایی بقایای گیاهی به عنوان جاذب مشکلات زیادی از جمله جذب پائین، نیاز زیاد به اکسیژن خواهی شیمیایی، بیولوژیکی و کربن آلی کل ناشی از آزادسازی ترکیبات آلی محلول موجود در بقایای گیاهی را حل می‌کند. زیرا بالا بودن مقادیر فوق سبب کاهش محتوای اکسیژن در آب شده و زندگی آبزیان را تهدید می‌کند. بنابراین بقایای گیاهی قبل از آن‌که به منظور حذف فلزات سنگین در آب‌های آلود مورد استفاده قرار گیرند باید توسط مواد شیمیایی اصلاح شوند (Zwain et al., 2014). بیوچار نوعی دیگر از کاربرد بقایای گیاهی است که به طور گسترده در حذف فلزات سنگین از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار می‌گیرد. بیوچار به عنوان یک جاذب بالقوه است که محصول تجزیه حرارتی مواد آلی تحت شرایط کمبود اکسیژن در دمای ۳۵۰ تا ۷۰۰ درجه سلسیوس است. بقایای گیاهی کشاورزی و جنگل‌داری غنی از سلولز به عنوان مواد خام در تولید بیوچار استفاده می‌شوند. مطالعات مختلف کاربرد بیوچار و خصوصیاتش چون تخلخل، بالا بودن سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی، بیوچار را به جاذبی مؤثر و کارآمد در حذف فلزات سنگین از محیط آبی تبدیل کرده است (Komkiene & Baltreinaite, 2016). تحقیقاتی متعددی با کاربرد ضایعات مختلف کشاورزی و باغبانی به منظور حذف فلزات سنگینی چون روی و کادمیوم از محیط‌های آبی صورت گرفته است که می‌توان به مطالعات Kouakou و همکاران (۲۰۱۳)، Miretzky و Carolina (۲۰۱۱)، El-Shafey (۲۰۱۰)، Amudaa و همکاران (۲۰۰۷) و Mohan و Singh (۲۰۰۲) به منظور حذف روی و مطالعات Jain و همکاران (۲۰۱۵)، Ahmed Hegazi (۲۰۱۳)، Amouei و همکاران (۲۰۱۳)، Bohli

آلودگی آب به دلیل وجود فلزات سنگین سمی ناشی از توسعه فعالیت‌های صنعتی و کشاورزی توأم با رشد جمعیت، سلامتی بشر و محیط‌زیست را به صورت جدی تهدید می‌کند (Kilic et al., 2013). فلز روی عنصری ضروری برای عملکردهای بیولوژیکی بافت‌های زنده و فرآیندهای بیوشیمیایی است. با این حال هنگامی که در غلظت‌های بالا در فاضلاب‌های صنعتی و استخراج معادن به آب‌ها تخلیه شود، می‌تواند اثرات سمی زیادی بر انسان و آبزیان در اکوسیستم داشته باشد (Amudaa et al., 2007). کادمیوم فلزی است که در غلظت‌های پائین بسیار سمی است و به طور گسترده‌ای در فعالیت‌های مختلف استفاده می‌شود. اگر این فلز وارد بدن انسان شود علاوه بر پوکی استخوان سبب تجمع در کبد و نقص در آن می‌شود. فن‌آوری‌های متعددی برای حذف فلزات سنگین در غلظت‌های بالا از پساب وجود دارد که عبارتند از: اسمز معکوس، فیلتراسیون، انعقادسازی و تبادل یونی. اما این فرآیندها به دلیل گران بودن، ناکارآمد بودن در غلظت‌های کم (کمتر از ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر) و تولید لجن سمی، در مقیاس‌های بزرگ قابل استفاده نیستند (Kilic et al., 2013). به منظور غلبه کردن بر محدودیت‌های روش‌های ذکر شده، جذب سطحی به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته است. مزیت‌های عمده جذب سطحی هزینه کم، دسترسی آسان، قابلیت استفاده، ظرفیت جذب بالاتر، سهولت عمل و راندمان جذب بالا می‌باشد (Chauhan, 2015). فرآورده جنبی محصولات کشاورزی و باغبانی می‌تواند به عنوان جاذب‌های ارزان یا مواد جاذبی که می‌توانند یون‌های فلزی سمی را از محلول‌های آبی حذف کنند، مورد استفاده قرار گیرند (Akaty, 2013; Sanati et al., 2013). اجزای اصلی تشکیل دهنده این ضایعات لیگنین و سلولز هستند که دارای گروه‌های عاملی چون الکل، آلدهید، کتون، کربوکسیل، فنل و... می‌باشند. این گروه‌ها توانایی اتصال با فلزات سنگین از طریق اشتراک یک جفت الکترون بین

توجه به فراوانی ضایعات نخل از یک سو و آلودگی آب‌ها ناشی از فعالیت‌های صنعتی و کشاورزی از سوی دیگر، پژوهش حاضر با هدف مطالعه حذف کادمیوم و روی از محیط آبی توسط برگ نخل معمولی، اصلاح شده و بیوچار شده در دو دمای مختلف و بررسی ایزوترم جذب آنان طراحی و اجرا شد.

۲. مواد و روش‌ها

۱.۲. تهیه جاذب

جاذب‌های مورد استفاده در این پژوهش پودر برگ نخل تیمار نشده، پودر برگ نخل تیمار شده با بی‌کربنات سدیم ۰/۳ مولار و پودر برگ نخل بیوچار شده در دو دمای ۶۰۰ و ۴۰۰ درجه سلسیوس بودند. برگ نخل خشک و هرس شده از نخلستان‌های بندرلنگه واقع در استان هرمزگان تهیه شد. برگ‌های نخل پس از شست‌وشو به وسیله آب مقطر و خشک شدن در آون به مدت ۵ ساعت تحت دمای ۸۰ درجه سلسیوس، به وسیله آسیاب برقی پودر شدند و سپس از الک ۰/۷ میلی متر عبور داده شدند. به منظور تهیه برگ نخل تیمار شده، حجم معینی از محلول بی‌کربنات سدیم (NaHCO_3) با غلظت ۰/۳ مولار (به عنوان مؤثرترین غلظت پیشنهاد شده در جذب فلز سنگین در پژوهش صورت گرفته توسط Shamohammadi و همکاران (۲۰۰۷)) فراهم گردید. مقدار ۱۰۰ گرم از برگ نخل خشک شده و عبوری از الک، با ۲ لیتر محلول بی‌کربنات سدیم به مدت ۴ ساعت مخلوط شد و سپس از قیف بوختر عبور داده شد. برای حذف مازاد بی‌کربنات سدیم از برگ نخل، برگ نخل چندین مرتبه با آب مقطر شست‌وشو داده شد و جاذب به دست آمده در دمای ۸۰ درجه سلسیوس و به مدت ۵ ساعت خشک گردید (Shamohammadi et al., 2007). تیمارهای بیوچار نیز در دمای ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس طی فرآیند پیرولیز تهیه و پس از پودر شدن به وسیله آسیاب برقی، از الک ۰/۷ میلی‌متری عبور داده شدند.

و همکاران (۲۰۱۳)، Woong-Ki و همکاران (۲۰۱۳) و Mohan و Singh (۲۰۰۲) به منظور حذف کادمیوم اشاره کرد. میزان تولید خرما در ایران ۱ میلیون تن در سال است که پس از مصر در دنیا مقام دوم را دارد و از نظر سطح زیر کشت با ۲۴۰ هزار هکتار مقام نخست را به خود اختصاص داده است. درخت خرما گیاهی همیشه سبز است که بعد از ۳ تا ۷ سال برگ‌های مسن آن خشکیده می‌شود که باید از درخت هرس شود. بنابراین هر ساله ضایعات و بقایای گیاهی زیادی در نخلستان‌ها ناشی از عملیات حذف برگ‌های خشک تولید می‌شود که نیاز به مدیریت بهره‌وری و استفاده بهینه دارد (Sanati et al., 2013). یکی از راهکارهای مدیریت این ضایعات، کاربرد آنان در حذف فلزات سنگین است. در این زمینه Sadeek و همکاران (۲۰۱۵) با کاربرد برگ نخل در حذف مس، کبالت و آهن از محیط آبی بیان داشتند که برگ نخل به علت داشتن مقادیر زیادی لیگنین در ساختار خود، توانایی زیادی در حذف این فلزات دارد. Hikmat و همکاران (۲۰۱۴) با کاربرد ذغال فعال حاصل از برگ نخل، جذب بالای سرب از محیط آبی را مشاهده کردند و آن را اقتصادی و سازگار با محیط زیست گزارش کردند. Ahmed (۲۰۱۰) نیز با کاربرد برگ نخل به عنوان جاذب زیستی در حذف فلزات کادمیوم و روی به نتایج مشابهی دست یافت. Sanati و همکاران (۲۰۱۳) با کاربرد خاکستر برگ نخل به عنوان جاذب زیستی نشان دادند که برگ نخل علاوه بر حذف بالای سرب از محیط آبی، استحکام خود را به دلیل وجود مقادیر زیاد سیلیس در ساختار آن، حفظ کرده و مجدداً قابل استفاده است. Haleem و Abdulgafoor (۲۰۱۰) برگ نخل را به عنوان جاذب در حذف کروم از محیط آبی مورد مطالعه قرار دادند و بیان داشتند که فرآیند جذب به خوبی از مدل لانگ مویر تبعیت می‌کند و براساس جذب تک لایه‌ای کروم بر سطح جاذب استوار است. آنان با توجه به پارامترهای به دست آمده از مدل لانگ مویر، برگ نخل را جاذبی مؤثر در حذف کروم معرفی کردند. با

۲.۲. تعیین pH بهینه

جهت تهیه محلول‌ها از منابع سولفات روی ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) و سولفات کادمیوم ($CdSO_4 \cdot 6H_2O$) استفاده شد و pH تمامی محلول‌ها بر روی ۶ تنظیم شد.

۳.۲. آزمایش‌های ایزوترم

ایزوترم‌های جذب، خواص جذبی و داده‌های تعادلی هستند که به توصیف چگونگی واکنش آلاینده‌ها با مواد جذب پرداخته و در بهینه‌سازی مصرف جاذب، نقش اساسی را ایفا می‌کنند (Mohammadi Galehzan & Shamohammadi, 2012). برای به دست آوردن معادلات ایزوترم، مقدار ۰/۵ گرم از جاذب‌های تهیه شده (برگ نخل معمولی، برگ نخل تیمار شده با محلول ۰/۳ مولار بی‌کربنات سدیم و برگ نخل بیوچار شده در دمای ۴۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس) همراه با ۳۰ میلی‌لیتر از محلول‌های تهیه شده روی و کادمیوم در غلظت‌های

مختلف (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۵، ۳۵ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) در لوله‌های پلی اتیلن ریخته و به مدت ۶۰ دقیقه و با سرعت ۱۴۰ rpm تکان داده شدند (Carolina & Miretzky, 2011). سپس با استفاده از کاغذ صافی واتمن ۴۰، در ظرف‌های پلاستیکی که قبلاً شسته شده بودند، صاف شدند و غلظت یون‌های فلزی موجود در محلول زیر صافی به وسیله دستگاه جذب اتمی (Shimadzu AA-670) اندازه‌گیری شد. معادلات تعادلی به کار رفته در این پژوهش، در جدول ۱ قابل مشاهده هستند. پس از به دست آوردن نتایج آزمایشگاهی، تجزیه و تحلیل آماری داده‌های جمع‌آوری شده با استفاده از نرم افزار SAS و Excel و مقایسه میانگین‌ها با آزمون دانکن و در سطح احتمال ۵ درصد انجام شد. برای برازش داده‌های حاصل از آزمایش با ایزوترم‌های مورد مطالعه، از شکل خطی معادلات و از نرم افزار Excel استفاده شد.

جدول ۱. مدل‌های ایزوترم جذب

ضرایب	معادله	مدل
K_F ظرفیت جذب ($mg\ g^{-1}$) n شدت جذب	$Log\ q_e = Log\ k_F + 1/n\ Log\ C_e$	فرنلیچ (Foo & Hameed, 2010)
b حداکثر میزان جذب تک لایه عنصر بروی ماده آلی ($mg\ g^{-1}$) k_L , ثابت لانگ مویر ($L\ mg^{-1}$)	$C_e/q_e = 1/K_L \cdot b + C_e/b$	لانگ مویر ۱ (Foo & Hameed, 2010)
b حداکثر میزان جذب تک لایه عنصر بروی ماده آلی ($mg\ g^{-1}$) K_e , ثابت لانگ مویر ($L\ mg^{-1}$)	$1/q_e = 1/(K_e \cdot b \cdot C_e) + 1/b$	لانگ مویر ۲ (Foo & Hameed, 2010)
K_{RP} و a_{RP} ثابت‌های ردلیچ پیترسون n توان	$Ln\ C/q = Ln\ 1/k_{RP} + n \cdot a_{RP}/k_{RP} Ln\ C$	ردلیچ پیترسون (Foo & Hameed, 2010)
b ثابت تمکین مرتبط با انرژی جذب ($J\ mol^{-1}$) K_T ثابت تمکین ($L\ mg^{-1}$) R ثابت جهانی گازها T درجه حرارت بر حسب کلونین	$q = RT/b Ln\ K_T + RT/b Ln\ C_e$	تمکین (Foo & Hameed, 2010)
m و n ثابت‌های معادله	$q = m + n(C)^{0.5}$	ون‌های (Shirvani & Shariatmadari, 2002)
B_E حداکثر جذب آدی-هافستی K_E ضریب ثابت آدی-هافستی	$q_e = b_E - q/K_E C$	آدی هافستی (Ghasemi Fasaei et al., 2015)

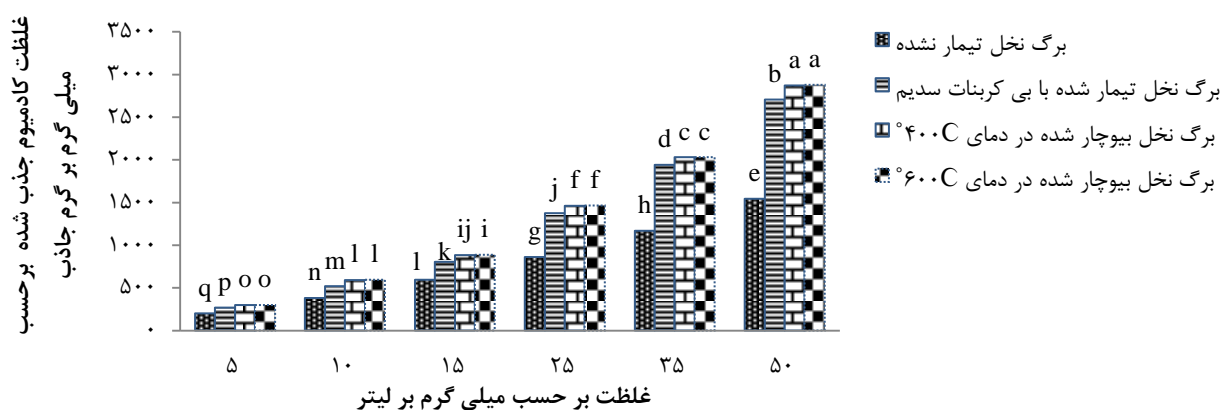
۳. نتایج

۱.۳. اثر نوع جاذب‌ها بر جذب فلزهای روی و

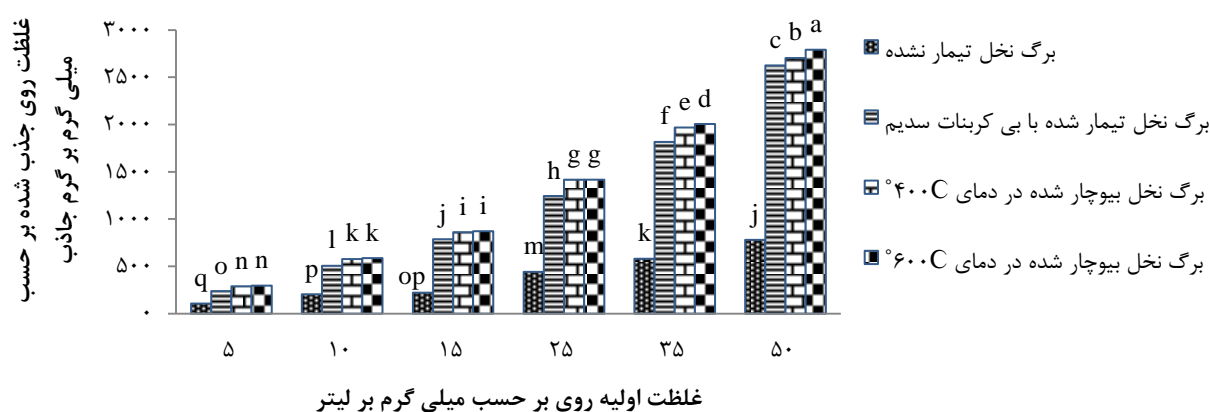
کادمیوم

اثر کاربرد نوع جاذب‌ها بر جذب فلزات کادمیوم و روی در شکل‌های ۱ و ۲ نشان می‌دهد که در تمامی غلظت‌های به کار رفته، بهترین نوع جاذب برای حداکثر جذب فلزات کادمیوم و روی، برگ نخل بیوچار شده در

دمای ۶۰۰ و ۴۰۰ درجه سلسیوس است و سپس برگ نخل تیمار شده با بی‌کربنات سدیم بیشترین جذب را به خود اختصاص داده است و کمترین میزان جذب مربوط به برگ نخل تیمار نشده می‌باشد. همچنین بررسی نتایج نشان می‌دهد که هر چهار نوع جاذب در تمامی غلظت‌ها، فلز کادمیوم را در مقایسه با فلز روی به میزان بیشتری جذب کرده‌اند.



شکل ۱- اثر کاربرد مواد آلی در جذب کادمیوم از محیط آبی در غلظت‌های مختلف



شکل ۲- اثر کاربرد مواد آلی در جذب روی از محیط آبی در غلظت‌های مختلف

نشده به طور معناداری بیشتر حذف کرده است. که این میزان برای فلز کادمیوم و روی به ترتیب ۶۱/۵ درصد و

کاربرد برگ نخل تیمار شده با بی‌کربنات سدیم، فلزات کادمیوم و روی را در مقایسه با برگ نخل تیمار

برگ نخل تیمار شده با بی کربنات سدیم در مدل فرندلیچ ضریب تبیین بالاتری در مقایسه با لانگ مویر دارد.

با توجه به نتایج جدول ۲ و ۳ در بین جاذب‌های به کار رفته، برگ نخل بیوچار شده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس بیشترین شدت جذب را برای هر دو عنصر دارد (مقدار ضریب $1/n$ برای روی و کادمیوم به ترتیب برابر با ۰/۵۸۰۶ و ۰/۵۱۷۱) و پس از آن برگ نخل بیوچار شده در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس و برگ نخل تیمار نشده بیشترین شدت جذب را به خود اختصاص داده‌اند (مقدار ضریب $1/n$ به ترتیب برابر با ۰/۶۴۹۹ و ۰/۸۱۰۸ برای روی و ۰/۵۴۶۲ و ۰/۷۵۲ برای فلز کادمیوم). در برگ نخل تیمار شده با بی کربنات سدیم ۰/۳ مولار شدت جذب به دست آمده در هر دو فلز مورد مطالعه از ۱ بیشتر است و می توان گفت که در این نوع جاذب انرژی جذب برای تمام مکان‌ها یکسان نبوده است. هرچند در مقایسه با برگ نخل تیمار نشده مقدار بیشتری فلز را به خود جذب کرده است.

بررسی پارامتر K در مدل فرندلیچ (جدول ۲ و ۳) به خوبی بیانگر این موضوع است که برگ نخل بیوچار شده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس بیشترین ظرفیت جذب را دارد (برای فلزات روی و کادمیوم به ترتیب برابر با ۱۳۵۷/۳۷۵ و ۱۹۶۲/۴۵) و پس از آن برگ نخل بیوچار شده در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس و برگ نخل تیمار شده با بی کربنات سدیم ۰/۳ مولار بیشترین ظرفیت جذب را به خود اختصاص داده‌اند (به ترتیب برابر با ۱۱۰۱/۵۳۹ و ۲۷۵/۸۶۷۲ برای فلز روی و ۱۷۸۹/۳۶ و ۴۹۴/۵۳ برای فلز کادمیوم) و برگ نخل تیمار نشده دارای کمترین ظرفیت جذب فلز است (برابر با ۴۰/۵۶۰۱ برای روی و ۱۴۷/۷۸ برای فلز کادمیوم).

در مدل لانگ مویر k بیانگر قابلیت جذب و b حداکثر جذب را نشان می‌دهد. در غلظت‌های بسیار پایین میزان $1+KC=1$ می‌شود و بنابراین شکل غیر خطی معادله لانگ مویر به صورت $Q/C = K_1 b$ تغییر می‌کند. Q/C به

۲۰۸/۵ درصد بیشتر بود. همچنین بررسی نتایج حاکی از آن است که با کاربرد برگ نخل بیوچار شده در دمای ۶۰۰ و ۴۰۰ درجه سلسیوس جذب فلز کادمیوم و روی به ترتیب ۷۱/۶ و ۷۱/۳ درصد و ۲۴۰/۵ و ۲۳۰ درصد بیشتر از برگ نخل تیمار نشده صورت گرفته است. نتایج مربوط به فلز روی نشان می‌دهد که بیوچار تولیدی در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس روی بیشتری نسبت به سایر جاذب‌ها جذب کرده است. در حالی که در مورد فلز کادمیوم، بین بیوچار تولیدی در دمای ۶۰۰ و ۴۰۰ درجه سلسیوس تفاوت معناداری وجود ندارد. به طور کلی جاذب‌های مختلف به لحاظ میزان جذب، به ترتیب زیر قرار داشتند:

برگ نخل تیمار نشده > برگ نخل تیمار شده با بی کربنات سدیم ۰/۳ مولار > بیوچار برگ نخل در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس > بیوچار برگ نخل در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس.

۲.۳. مطالعات جذب تعادلی کادمیوم و روی

بررسی نتایج به دست آمده از برازش مدل‌های تعادلی بر داده‌های حاصل از آزمایش نشان داد که مدل‌های لانگ مویر ۱، ردلیچ پترسون، ون‌های، ادی هافستی و تمکین علی‌رغم داشتن ضریب تبیین بالا، به دلیل بالا بودن مقادیر خطای استاندارد برآورد، نتوانستند به عنوان مدل مناسب انتخاب شوند و مدل‌های فرندلیچ و لانگ مویر ۲ به دلیل ضریب تبیین بالا و خطای استاندارد برآورد پایین، به عنوان معادلات برتر در حذف کادمیوم و روی از محیط آبی شناخته شدند. نتایج حاصل از برازش داده‌های مربوط به جذب سطحی کادمیوم و روی توسط جاذب‌ها با مدل‌های فرندلیچ و لانگمویر ۲ در جداول ۲ و ۳ قابل مشاهده است. با توجه به نتایج جداول ۲ و ۳ می‌توان گفت که جاذب‌های به کار رفته در آزمایش در هر دو مدل لانگ مویر و فرندلیچ دارای ضریب تبیین بالا هستند و به خوبی جذب سطحی روی و کادمیوم را توصیف می‌کنند. هرچند که در مورد فلز روی، جاذب

عنوان ضریب توزیع (Kd) و حداکثر ظرفیت بافری معرفی می‌شود. مقایسه ظرفیت بافری جاذب‌های مورد مطالعه نیز حاکی از آن است که برگ نخل بیوچار شده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس بیشترین مقدار ظرفیت بافری را به

خود اختصاص داده و سپس برگ نخل بیوچار شده در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس و بعد از آن برگ نخل تیمار شده با بی‌کربنات سدیم قرار دارد. برگ نخل تیمار نشده دارای کمترین مقدار ظرفیت بافری است (جدول ۲ و ۳).

جدول ۲. پارامترهای جذب سطحی کادمیوم به وسیله معادله فرندلیچ خطی و لانگ مویر ۲ خطی

مدل لانگ مویر ۲			مدل فرندلیچ			تیمار		
SE	R ²	Kd	SE	R ²	n		1/n	K _F
۰/۰۰۰۱۲۹	۰/۹۹۵	۱۲۹/۸۷۰۱	۰/۰۴۲۵	۰/۹۸۶۵	۱/۳۲۹	۰/۷۵۲	۱۴۷/۷۸	برگ نخل تیمار نشده
۰/۰۰۰۲۶۹	۰/۹۶۴۱	۴۵۴/۵۴۵	۰/۰۹۹۰	۰/۹۴۴۵	۰/۸۷۱	۱/۱۴۸۱	۴۹۴/۵۳	برگ نخل تیمار شده با بی‌کربنات سدیم
۰/۰۰۰۲۳۸	۰/۹۶۴۴	۱۰۰۰۰	۰/۰۰۶۷	۰/۹۹۹۷	۱/۸۳۰	۰/۵۴۶۲	۱۷۸۹/۳۶	برگ نخل بیوچار شده در دمای ۴۰۰ °C
۰/۰۰۰۱۴۸	۰/۹۸۶۳	۱۱۱۱۱/۱۱	۰/۰۳۵۳	۰/۹۹۲۴	۱/۹۳۳	۰/۵۱۷۱	۱۹۶۲/۴۵	برگ نخل بیوچار شده در دمای ۶۰۰ °C

جدول ۳. پارامترهای جذب سطحی روی به وسیله معادله فرندلیچ خطی و لانگ مویر ۲ خطی

مدل لانگ مویر ۲			مدل فرندلیچ			تیمار		
SE	R ²	Kd	SE	R ²	n		1/n	K _F
۰/۰۰۰۶۶۳	۰/۹۶۰۱	۳۷/۰۳۸	۰/۰۷۹۲	۰/۹۶۷۳	۱/۲۳۳	۰/۸۱۰۸	۴۰/۵۶۰۱	برگ نخل تیمار نشده
۰/۰۰۰۴۳۴	۰/۹۲۶۵	۲۲۷/۲۷۳	۰/۰۷۵۷	۰/۹۵۲۳	۰/۸۳۲	۱/۲۰۱۵	۲۷۵/۸۶۷۲	برگ نخل تیمار شده با بی‌کربنات سدیم
۰/۰۰۰۰۴۴	۰/۹۹۸۸	۲۰۰۰/۸	۰/۰۷۳۹	۰/۹۸۵۵	۱/۵۳۸	۰/۶۴۹۹	۱۱۰۱/۵۳۹	برگ نخل بیوچار شده در دمای ۴۰۰ °C
۰/۰۰۰۲۰۲	۰/۹۷۴۴	۵۰۰۰	۰/۰۷۰۲	۰/۹۸۹۶	۱/۷۲۲	۰/۵۸۰۶	۱۳۵۷/۳۷۵	برگ نخل بیوچار شده در دمای ۶۰۰ °C

۴. بحث و نتیجه گیری

pH محیطی که جذب در آن صورت می‌گیرد تأثیر زیادی بر میزان جذب دارد. بخشی از جذب، مربوط به یون‌های هیدروژن است که به عنوان رقیب در جذب سطحی کاتیون‌ها ظاهر می‌شود (Shamohammadi et al., 2007). تحقیقات صورت گرفته توسط سایر محققین بیانگر آن است که pH بهینه برای حداکثر جذب کادمیوم و روی توسط جاذب‌های زیستی ۶ است (Jain et al., 2015; Carolina & Miretzky, 2011; Wasewar, 2010). بنابراین در این پژوهش تمامی محلول‌های آبی حاوی روی و کادمیوم در غلظت‌های مختلف (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۵، ۳۵ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) پس از تهیه، در pH=6 تنظیم

شدند. همان‌طور که مشاهده می‌شود هر چهار نوع جاذب در تمامی غلظت‌ها، فلز کادمیوم را در مقایسه با فلز روی به میزان بیشتری جذب کرده‌اند (شکل ۱ و ۲). Ahmed (۲۰۱۰) نیز با کاربرد برگ نخل در حذف فلز روی و کادمیوم اظهار کرد که برگ نخل فلز کادمیوم و روی را به ترتیب ۵۷/۵ درصد و ۳۷/۵ درصد از محیط آبی حذف کرده است. به نظر می‌رسد علت این امر تمایل بیشتر کادمیوم برای اتصال به گروه‌های تیولی و کربوکسیلی در مواد آلی باشد (Karlsson, 2005). نتایج نشان داد که کاربرد برگ نخل تیمار شده با بی‌کربنات سدیم، فلزات کادمیوم و روی را در مقایسه با برگ نخل تیمار نشده به طور معناداری بیشتر حذف کرده است. به نظر می‌رسد علت افزایش جذب فلزات کادمیوم و روی توسط برگ

شاخه نخل پوشش داده شده با کیتوزان توانایی بالایی در جذب کروم داشته و در عین حال سازگار با محیط زیست و قابل بازسازی و استفاده مجدد است.

بررسی نتایج حاکی از آن است که با کاربرد برگ نخل بیوچار شده در دمای ۶۰۰ و ۴۰۰ درجه سلسیوس جذب فلز کادمیوم و روی بیشتر از برگ نخل تیمار نشده صورت گرفته است. علت این امر می‌تواند افزایش خلل و فرج و سطح ویژه برگ نخل بیوچار شده در اثر تجزیه سلولز طی فرآیند پیرولیز در مقایسه با برگ نخل تیمار نشده باشد که با افزایش دما میزان تخلخل و سطح ویژه بیوچار افزایش یافته در نتیجه جذب بیشتر کادمیوم و روی از محیط آبی صورت گرفته است. Kilic و همکاران (۲۰۱۳) نیز با کاربرد بیوچار پوسته بادام تولید شده طی فرآیند پیرولیز و دمای ۶۵۰ درجه سانتی گراد، جذب بالای کبالت و نیکل را گزارش کردند. Woong-Ki و همکاران (۲۰۱۳) با کاربرد بیوچار نیزارهای تولید شده در ۴ دمای ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ درجه سلسیوس، بیان داشتند که افزایش دما طی فرآیند پیرولیز سبب افزایش محتوای کربن و کاهش مواد فرار به دلیل تجزیه سلولز و همی سلولز می‌شود که این عامل سبب افزایش خلل و فرج در بیوچار شده و حذف کادمیوم از محیط آبی به طور معناداری افزایش یافته است. آنان بیان داشتند که با افزایش دمای تولیدی بیوچار، ساختارهای آروماتیک افزایش و گروه‌های عاملی قطبی کاهش می‌یابد. نتایج پژوهش Komkiene و Baltreinaite (۲۰۱۶) با کاربرد بیوچار کاج اسکاتلندی و توس نقره‌ایی (در دو دمای ۴۵۰ و ۷۰۰ درجه سلسیوس) نشان داد که طی فرآیند پیرولیز، میزان منافذ و سطح بیوچار افزایش یافته است و میزان جذب کادمیوم بیشتر از روی صورت گرفته است. Adil و همکاران (۲۰۱۴) نیز با کاربرد بیوچار توت کاغذی تولید شده در دمای ۳۵۰ درجه سلسیوس به نتایج مشابهی دست یافتند. Feng و همکاران (۲۰۱۶) بیان کردند که بیوچار در مقایسه با ذغال فعال ظرفیت بیشتری برای جذب مواد آلی و فلزات سنگین از

نخل تیمار شده با بی‌کربنات سدیم در مقایسه با برگ نخل تیمار نشده، نفوذ محلول بازی بی‌کربنات سدیم در خلل و فرج برگ نخل و در نتیجه افزایش سطح و میزان تخلخل باشد. Akaty (۲۰۱۳) نیز با کاربرد پوست پرتقال تیمار شده با یک محلول بازی (NaOH) بیان کرد که وقتی محلول بازی در خلل و فرج جاذب‌های پایه سلولزی نفوذ می‌کند باعث می‌شود که سلولز نوع ۱ به نوع ۲ تبدیل شود و از طرفی با ورود عامل بازی کریستالیت‌ها سلولز کاهش یافته و سبب می‌گردد که سطح مخصوص و تخلخل جاذب افزایش یابد که همه این عوامل باعث افزایش میزان جذب می‌شود.

Bandyopadhyay و Kumar (۲۰۰۶) با کاربرد کلروهیدرین، سدیم هیدروکسید و بی‌کربنات سدیم به منظور اصلاح پوسته شلتوک، اظهار کردند که پوسته شلتوک اصلاح شده با تیمارهای ذکر شده، جذب کادمیوم را افزایش داده است که بیشترین میزان مربوط به تیمار سدیم هیدروکسید و بی‌کربنات سدیم هر دو به میزان ۹۷ درصد بود. دلیل این امر آن است که این دو ماده شیمیایی سبب افزایش میزان گروه‌های گالاکتونیک اسیدی می‌شود که مسئول تولید گروه‌های متیل استری در سطح ماده هستند؛ درحالی که کلرهیدرین به دلیل آن که باز قوی است، بیومس و محل‌های اتصال فلز را در خود حل کرده و به میزان ۸۰ درصد کادمیوم را جذب کرده است. آنان همچنین بیان داشتند که هزینه کاربرد بی‌کربنات سدیم ۳ برابر کمتر از سدیم هیدروکسید است و یک فناوری کم هزینه است. Eslami و Makki (۲۰۱۱) و Shamohammadi و همکاران (۲۰۰۷) نیز به ترتیب با کاربرد کاه گندم تیمار شده با بی‌کربنات سدیم (۰/۷ مولار) افزایش جذب آرسنیک و پوسته شلتوک تیمار شده با بی‌کربنات سدیم (۰/۳ مولار) افزایش جذب کادمیوم را مشاهده کردند. Shouman و همکاران (۲۰۱۳) نیز با کاربرد شاخه نخل تیمار شده با اسید سولفوریک و پوشش داده شده با کیتوزان و سورفاکتانت، افزایش جذب کروم را مشاهده کردند و نشان دادند که

که در مورد فلز روی، جاذب برگ نخل تیمار شده با بی‌کربنات سدیم در مدل فرندلیچ ضریب تبیین بالاتری در مقایسه با لانگ مویر دارد. در مدل فرندلیچ K بیانگر ظرفیت جذب نسبی جاذب است و $1/n$ ضریب تجربی است که شدت جذب را نشان می‌دهد. مقادیر کوچک $1/n$ بر تعامل قوی‌تر بین جاذب و فلز سنگین دلالت دارد. اگر $1/n$ بین ۱ تا ۰ باشد بیانگر آن است که فرآیند جذب و انرژی جذب برای همه مکان‌ها یکسان است (Zhang *et al.*, 2014). Komkiene و Baltreinaite (۲۰۱۶) نیز بیان کردند که تمایل جاذب برای جذب فلزات سنگین با شاخص n قابل ارزیابی می‌باشد. وقتی $1/n < 1$ باشد جذب به‌طور طبیعی و اگر $1/n > 1$ باشد جذب مشارکتی رخ می‌دهد. با توجه به نتایج جدول ۲ و ۳ در بین جاذب‌های به کار رفته، برگ نخل بیوچار شده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس بیشترین شدت جذب را برای هر دو عنصر دارد و پس از آن برگ نخل بیوچار شده در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس و برگ نخل تیمار نشده بیشترین شدت جذب را به خود اختصاص داده‌اند. در برگ نخل تیمار شده با بی‌کربنات سدیم ۰/۳ مولار شدت جذب به دست آمده در هر دو فلز مورد مطالعه از ۱ بیشتر است و می‌توان گفت که در این نوع جاذب انرژی جذب برای تمام مکان‌ها یکسان نبوده است. هرچند در مقایسه با برگ نخل تیمار نشده مقدار بیشتری فلز را به خود جذب کرده است. همچنین Shouman و همکاران (۲۰۱۳) بیان داشتند هنگامی که مقدار n در محدوده ۱ تا ۱۰ باشد، فرآیند جذب مطلوب است و بیانگر آن است که جذب فیزیکی و غیر خطی است. در حالی که مقادیر n کمتر از ۱ نشان دهنده این است که جذب شیمیایی است. در بررسی نتایج، مقدار n بزرگتر از ۱ برای جاذب‌های برگ نخل بیوچار شده در دو دمای ۶۰۰ و ۴۰۰ درجه سلسیوس و برگ نخل تیمار نشده حاکی از آن است که فرآیند جذب فیزیکی و غیر خطی بوده است در حالی که به نظر می‌رسد در مورد جاذب برگ نخل تیمار شده با بی‌کربنات سدیم فرآیند جذب

محیط‌های آبی دارد. آنان نیز بیان داشتند که با افزایش دمای پیرولیز ساختار آروماتیک، سطح ویژه و منافذ افزایش و گروه‌های عاملی قطبی کاهش می‌یابد، اما بر خلاف سایرین مشاهده کردند که ظرفیت جذب کادمیوم در دمای کمتر به علت حضور گروه‌های عاملی بیشتر (مانند کربوکسیل و هیدروکسیل)، افزایش یافته است. ایزوترم‌های جذب، فرآیند جذب و واکنش بین جاذب و جذب شونده را توصیف می‌کنند و وجود ضریب تبیین بالا برای داده‌های تعادلی به منظور تجزیه و تحلیل سیستم جذب امری مهم است (Zhang *et al.*, 2014). بررسی نتایج نشان داد که مدل‌های فرندلیچ و لانگ مویر ۲ به دلیل ضریب تبیین بالا و خطای استاندارد برآورد پایین، به عنوان معادلات برتر در حذف کادمیوم و روی از محیط آبی شناخته شدند. Komkiene و Baltreinaite (۲۰۱۶) و Kołodyn'ska و همکاران (۲۰۱۶) نیز در بررسی حذف فلز روی و کادمیوم، مدل فرندلیچ و لانگ مویر را به عنوان بهترین مدل برای توصیف حذف فلزات از محیط آبی گزارش کردند. Haleem و Abdulgafoor (۲۰۱۰) برگ نخل را به عنوان جاذب در حذف کروم از محیط آبی مورد مطالعه قرار دادند و بیان داشتند که فرآیند جذب به خوبی از مدل لانگ مویر تبعیت می‌کند و براساس جذب تک لایه‌ای کروم بر سطح جاذب استوار است. آنان با توجه به پارامترهای به دست آمده از مدل لانگ مویر، برگ نخل را جاذبی مؤثر در حذف کروم معرفی کردند. در مدل لانگ مویر فرض می‌شود که جذب فلز به صورت تک لایه بر روی سطوح همگن و بدون هیچ گونه تعامل بین یون‌های جذب شونده صورت می‌گیرد در حالی که در مدل فرندلیچ فرض بر آن است که جذب بروی سطوح ناهمگن با انرژی‌های متفاوت رخ می‌دهد (Rajamohan *et al.*, 2014).

با توجه به نتایج جداول ۲ و ۳ می‌توان گفت که جاذب‌های به کار رفته در آزمایش در هر دو مدل لانگ مویر و فرندلیچ دارای ضریب تبیین بالا هستند و به خوبی جذب سطحی روی و کادمیوم را توصیف می‌کنند. هرچند

شیمیایی بوده است (مقدار n کوچکتر از ۱).

بررسی پارامتر K در مدل فرندلیچ (جداول ۲ و ۳) به خوبی بیانگر این موضوع است که برگ نخل بیوچار شده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس بیشترین ظرفیت جذب را دارد و پس از آن برگ نخل بیوچار شده در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس و برگ نخل تیمار شده با بی‌کربنات سدیم ۰/۳ مولار بیشترین ظرفیت جذب را به خود اختصاص داده‌اند و برگ نخل تیمار نشده دارای کمترین ظرفیت جذب فلز است. ظرفیت جذب بالاتر بیوچار می‌تواند به علت انتشار بیشتر فلز به منافذ موجود در سطح بیوچار باشد (Woong-Ki *et al.*, 2013). ظرفیت جذب بیوچار بستگی به قطبیت، آروماتیک، سطح ویژه، توزیع و اندازه منافذ دارد. افزایش حجم و سطح ویژه منافذ، دسترسی بهتر مولکول‌های محلول را سبب شده و مکان‌های جذب را افزایش می‌دهد (Kołodyńska *et al.*, 2012). مقایسه ظرفیت بافاری جاذب‌های مورد مطالعه نیز حاکی از آن است که برگ نخل بیوچار شده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس بیشترین مقدار ظرفیت بافاری را به خود اختصاص داده و سپس برگ نخل بیوچار شده در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس و بعد از آن برگ نخل تیمار شده با بی‌کربنات سدیم قرار دارد. برگ نخل تیمار نشده دارای کمترین مقدار ظرفیت بافاری است (جداول ۲ و ۳).

پژوهش‌های صورت گرفته به منظور حذف آلودگی از آب‌ها در سال‌های اخیر نشان داده‌اند که فرآورده‌های جانبی محصولات کشاورزی و باغی، به علت داشتن مقادیر زیاد لیگنین و سلولز در ساختار خود و وجود گروه‌های عاملی زیاد در سطح، یک جاذب مؤثر در حذف فلزات سنگین از آب‌های آلوده به شمار می‌آیند و نتایج این پژوهش نشان داد که کاربرد برگ نخل به عنوان یک جاذب زیستی می‌تواند به طور مؤثری سبب حذف فلزات سنگینی چون روی و کادمیوم از آب‌های آلوده شود. از طرفی اصلاح فیزیکی و شیمیایی برگ نخل به ترتیب از طریق تولید بیوچار طی فرآیند پیرولیز در دو دمای ۶۰۰

و ۴۰۰ درجه سلسیوس و کاربرد ماده شیمیایی بی‌کربنات سدیم ۰/۳ مولار، سبب جذب بیشتر فلزات کادمیوم و روی به ترتیب به میزان ۷۱/۶، ۷۱/۳ و ۶۱/۵ (کادمیوم) و ۲۴۰/۵، ۲۳۰ و ۲۰۸/۵ (روی) در مقایسه با کاربرد برگ نخل تیمار نشده شد که این ویژگی در مورد بیوچار به علت وجود منافذ و سطح ویژه بیشتر، بسیار قابل توجه بود و به نظر می‌رسد افزایش جذب در برگ نخل تیمار شده با بی‌کربنات سدیم ۰/۳ مولار نسبت به برگ نخل تیمار نشده، به علت افزایش میزان گروه‌های گالاکتونیک اسیدی است که مسئول تولید گروه‌های متیل استری در سطح ماده هستند. همچنین نتایج به دست آمده حاکی از آن بود که هر چهار نوع جاذب در تمامی غلظت‌ها، فلز کادمیوم را در مقایسه با روی به میزان بیشتری حذف کرده‌اند. از طرفی دیگر، اصلاح فیزیکی و شیمیایی برگ نخل، حذف روی را از محلول آبی در مقایسه با کادمیوم به میزان قابل توجهی نسبت به برگ نخل تیمار نشده افزایش داده است. در بررسی مدل‌های هم‌دمای جذب نیز، مدل‌های فرندلیچ و لانگ مویر ۲ به دلیل ضریب تبیین بالا و خطای استاندارد برآورد پایین، به عنوان معادلات برتر در حذف کادمیوم و روی از محیط آبی شناخته شدند و نتایج نشان داد که بیوچار تولیدی در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس به لحاظ ظرفیت بافاری، شدت جذب و ظرفیت جذب نسبت به سایر تیمارها برتری دارد. با توجه به این که سالانه شاهد تولید ضایعات گیاهی در نخلستان‌ها هستیم و از طرفی آلودگی آب‌ها به فلزات سنگین با پیشرفت صنعت، زندگی موجودات را تهدید می‌کند، به نظر می‌رسد که برگ نخل به خصوص در صورت تبدیل شدن به بیوچار می‌تواند به عنوان یک جاذب مؤثر و ارزان قیمت در حذف آلودگی فلزات سنگین از آب‌های آلوده مؤثر باشد.

References

- Abdel-Ghani, N. T. and. El-Chaghaby, Gh. A., 2014. Biosorption for metal ions removal from aqueous solutions: a review of recent studies". *International Journal of Latest Research in Science and Technology*. 3(1), 24-42.
- Adil, S., Mashiatullah, A., Asma, M., Abid, J. and Ghaffar, A., 2014. Heavy metal removal efficiency of paper mulberry biochar and commercially available silica powder from simulated industrial wastewater. *Iranica Journal of Energy and Environment*. 5 (4), 446-452.
- Ahmed Hegazi, H., 2013. Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents". *Housing and Building National Research Center*. 9, 276-282.
- Ahmed. L. A. A., 2010. Removal of heavy metals from waste water by date palm tree wastes. *Engineering and Technology Journal*. 28(1), 119-125.
- Akaty, N., 2013. Application of modified orange peel as an adsorbent for heavy metals, lead and copper removal from aqueous solution. *Journal of Environmental Science*. 56, 44-56. (In Persian)
- Amouei, A., Amooey, A. A. and Asgharzadeh, F., 2013. "A Study of Cadmium Removal from Aqueous Solutions by Sunflower Powders and its Modeling Using Artificial Neural Network". *Iranian journal of health sciences*. 1(3), 28-34.
- Amudaa, O. S., Giwa a, A. A. and Bello I .A., 2007. Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon. *Biochemical Engineering Journal*. 36, 174–181.
- Bohli, Th., Villaescusa, I. and Ouederni, A., 2013. Comparative Study of Bivalent Cationic Metals Adsorption Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) on Olive Stones Chemically Activated Carbon. *Journal Chemical Engineering Process Technology*. 4(158), 1-7.
- Chauhan, S., 2015. Rice husk as a potential adsorbent for removal of metal ions – A review. *Der Chemica Sinica*. 6(6), 90-93.
- El-Shafey, E.I., 2010. Removal of Zn (II) and Hg (II) from aqueous solution on a carbonaceous sorbent chemically prepared from rice husk. *Journal of Hazardous Materials*. 175, 319–327.
- Feng, L., Kaixuan, Sh., Xiaolin, L., Jiasheng, W., Xiaojie, X., Xiangyun, Z., Yanyan, L., Yansha, W., Zefeng, L., Wenrou, H. and Ruida, Zh., 2016. Preparation and Characterization of Biochars from *Eichornia crassipes* for Cadmium Removal in Aqueous Solutions. *PLoS ONE*. 11(2), 1-13.
- Foo, K.Y., and Hameed, B. H., 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*. 156, 2–10.
- Ghasemi Fasaee, R., Razmi, B. and Vazirizadeh, D., 2015. Study the isotherms of Competitive and non-competitive adsorption of cadmium by biochar. 4th Congress of Environment, Energy and Bio-defense, Tehran, Arvand higher education instituteions. (In Persian)
- Haleem, A. M. and Abdulgafoor, E. A., 2010. The Biosorption of Cr (VI) From Aqueous Solution Using Date Palm Fibers (Leaf). *Al-Khwarizmi Engineering Journal*. 6(4), 31 – 36.
- Hikmat, N. A., Qassim, B. B. and Khethi, M. T., 2014. Thermodynamic and Kinetic Studies of Lead Adsorption from Aqueous Solution onto Petiole and Fiber of Palm Tree. *American Journal of Chemistry*, 4(4), 116-124.
- Jain, M., Garg, V. K., Garg, U. K., Kadirvelu, K. and Sillanpää, M., 2015. Cadmium Removal from Wastewater using Carbonaceous Adsorbents Prepared from Sunflower Waste. *International Journal Environment Research*. 9(3), 1079-1088.
- Kılıc, M., Kırbıyık, C., Cepelioğullar, O. and Pütüna, A. E., 2013. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by bio-char, by-product of pyrolysis. *Applied Surface Science* 283, 856– 862.
- Kołodyn´ska, D., Wnętrzak, R., Leahy, J. J., M. H. B. Hayes, Kwapin´ski, W. and Hubicki, Z., 2012. Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal. *Chemical Engineering Journal*. 197, 295–305.
- Komkiene, J. and Baltreinaite, E. 2016. Biochar as adsorbent for removal of heavy metal ions [Cadmium (II), Copper (II), Lead (II), Zinc (II)] from aqueous phase. *International Journal Environment Science Technology* 13, 471–482.
- Kouakou, U., Ello, A. S., Yapo, J. A. and Trokourey, A., 2013. Adsorption of iron and zinc on commercial activated carbon. *Journal of environmental chemistry and ecotoxicology*. 5(6), 168-171.

- Kumar, U. and Bandyopadhyay, M., 2006. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. *Bioresource Technology*. 97, 104–109.
- Maleki, A. and Eslami, A., 2011. Isotherm and Kinetics of Arsenic (V) Adsorption from Aqueous Solution Using Modified Wheat Straw. *Iranian journal Health and Environmental*. 3(4), 439-450. (In Persian).
- Miretzky, P. and Carolina, M., 2011. Enhanced metal removal from aqueous solution by Fenton activated macrophyte biomass. *Desalination*. 271, 20–28.
- Mohammadi Galehzan, M. and Shamohammadi, Sh., 2012. Comparison of Active Carbon, Sawdust, Almond Shell and Hazelnut Shell Absorbent in Removal of Nickel from Aqueous Environment. *Journal of water and waste water*. 3, 71-79. (In Persian).
- Mohan, D. and Singh, K. p., 2002. Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse/Fan agricultural waste. *Water Research*. 36, 2304–2318.
- Rajamohan, N., Rajasimman, M., Rajeshkannan, R. and Saravanan, V., 2014. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the removal of Aluminum by modified Eucalyptus camaldulensis barks. *Alexandria Engineering Journal*. 53, 409–415.
- Rastegarfar, N., and Behrooz, R. 2014. Removal of Nickel and Cadmium from synthetic wastewater using waste branch of cherry orchards and rash. *Journal of Science and Environmental Engineering*. 2, 35-43. (In Persian).
- Sadeek, A. S., Nabe, A. N., Hassan H. H., Hefni, M. M. and W., 2015. Metal adsorption by agricultural biosorbents: Adsorption isotherm, kinetic and biosorbents chemical structures. *International Journal of Biological Macromolecules*. 81, 400–409.
- Sanati, A. M., Bahramifar, N., Mehraban, Z. and Younesi, H., 2013. Lead Removal from Aqueous Solution Using Date-Palm Leaf Ash in Batch System. *Journal of water and waste water*. 4, 51-58. (In Persian)
- Shamohammadi, Z., Moazed, H., Jaafarzadeh, N. and Haghghat Jou, P., 2007. Removal of Low Concentrations of Cadmium from Water Using Improved Rice Husk. *Journal of water and waste water*. 67, 27-33. (In Persian).
- Shirvani, M. and Shariatmadari, H., 2002. Using adsorption isotherms to determine Phosphorus Buffering Index and Phosphorus requirement of some calcareous soils of Isfahan. *Science and Technology of Agriculture and Natural Resources*. 6, 121- 129. (In Persian).
- Shouman, M. A., Fathy, N. A., Khedr, S. A. and Attia, A. A., 2013. Comparative Biosorption Studies of Hexavalent Chromium Ion onto Raw and Modified Palm Branches. *Advances in Physical Chemistry*. 1-9.
- Wasewar, K. L., Kumar, P., Chand, Sh., Padmini, B. N. and Teng, T. T., 2010. Adsorption of Cadmium Ions from Aqueous Solution Using Granular Activated Carbon and Activated Clay. *Clean – Soil, Air, Water*, 38 (7), 649–656.
- Woong-Ki, K., Taeyong Sh., Yong-Seong, K., Seunghun, H., Changkook, R., Young-Kwon, P. and Jinho, J., 2013. Characterization of cadmium removal from aqueous solution by biochar produced from a giant Miscanthus at different pyrolytic temperatures. *Bioresource Technology*. 138, 266–270.
- Zhang, Y., Zhao, J., Jiang, Zh., Shan, D. and Lu, Y., 2014. Biosorption of Fe (II) and Mn (II) Ions from Aqueous Solution by Rice Husk Ash. *BioMed Research International*. 1-10.
- Zwain, H., Vakili, M. and Dahlan, I., 2014. Waste Material Adsorbents for Zinc Removal from Wastewater: A Comprehensive Review. *International Journal of Chemical Engineering*. 1-14.