

Original article

Removal of Lead from Polluted Water Using Corn Silk As a Cheap Biosorbent

Seyed Yaghoob Krimi¹
Safar Marofi^{2*}
Mohamad Ali Zare³

- 1- PhD Student, Water Engineering Department, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran
- 2- Professor, Water Engineering Department, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran
- 3- Associate Professor, Department of Chemistry, Islamic Azad University, Marvdasht Branch, Marvdasht, Iran

*Corresponding author: Safar Marofi,
Water Engineering Department, Bu-Ali
Sina University, Hamedan, Iran

Email: smarofi@yahoo.com

Received: 02 March 2018

Accepted: 15 June 2018

ABSTRACT

Introduction and purpose: Entry of heavy metals into water resources has harmful effects on human health and the environment. In recent years, adsorption methods using natural adsorbents to remove contaminants from water resources have been used abundantly. Corn silk as a biosorbent can be effective for the removal of lead ions from aquatic solutions. The purpose of this research was to remove lead by corn silk as a cheap biosorbent from polluted water in vitro.

Methods: The effects of variables such as pH, contact time, initial concentration, adsorbent amount, and efficiency in removing lead from contaminated water were studied. Isotherms of Langmuir, Freundlich and Temkin were fitted with the data of the experiment. In addition, kinetics of pseudo first order, pseudo second order, intra-particle diffusion, and Elovich were fitted with the experimental data. Graphs and data analyses were performed using Excel program.

Results: For corn silk, Langmuir isotherms showed good agreement with the experimental data. Using these models, maximum adsorption capacity of 78.84 (mg.g⁻¹) was obtained for corn silk. Adsorption kinetics showed quick responses in less than one hour. The results showed that the adsorption kinetics of pseudo second order was more consistent for lead pollutant ($r^2=0.99$).

Conclusion: The results demonstrated that corn silk adsorbent is effective in removing lead contaminants from aqueous solutions due to high surface area, having SiOH groups, high adsorption capacity, and rapid kinetics of reaction. Therefore, the use of this adsorbent is recommended to remove lead from aqueous solutions.

Keywords: Adsorption, Corn silk, Isotherms, Langmuir model, Lead

► **Citation:** Krimi SY, Marofi S, Zare MA. Removal of Lead from Polluted Water Using Corn Silk As a Cheap Biosorbent. Journal of Health Research in Community. Spring 2018;4(1): 35-48.

مقاله پژوهشی

حذف سرب از آب‌های آلوده توسط کلاله ذرت به‌عنوان یک بیوجاذب ارزان قیمت

چکیده

سیدیعقوب کریمی^۱
 صفر معروفی^{۲*}
 محمد علی زارع^۳

۱. دانشجوی دکتری مهندسی منابع آب، گروه مهندسی آب، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران
 ۲. استادیار، گروه مهندسی آب، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران
 ۳. استادیار، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران

* نویسنده مسئول: صفر معروفی، گروه مهندسی آب، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران

Email: smarofi@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۲/۱۱
 تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۳/۲۵

مقدمه و هدف: ورود فلزات سنگین به منابع آب، اثرات زیان‌باری را برای سلامت انسان و محیط زیست به همراه دارد. در سالیان اخیر روش‌های جذب سطحی با استفاده از جاذب‌های طبیعی جهت حذف آلاینده‌ها از منابع آب به شکل فراوان مورد استفاده قرار گرفته‌اند. کلاله ذرت به‌عنوان جاذب زیستی می‌تواند در حذف یون سرب از محیط‌های آبی مؤثر باشد. در این راستا، هدف از پژوهش حاضر حذف یون سرب به وسیله کلاله ذرت به‌عنوان بیوجاذب ارزان قیمت از آب‌های آلوده در شرایط آزمایشگاهی می‌باشد.

روش کار: در این پژوهش اثر متغیرهای pH، زمان تماس، مقدار جاذب و غلظت اولیه در کارایی حذف یون سرب از آب‌های آلوده مورد بررسی قرار گرفت. داده‌های به‌دست آمده با ایزوترم‌های Langmuir، Freundlich و Temkin و سینتیک‌های واکنش شبه درجه اول، شبه درجه دوم، انتشار درون ذره‌ای و Elovich برازش داده شدند. آنالیز داده‌ها و رسم نمودارها با استفاده از برنامه Excel انجام شد.

یافته‌ها: برای جاذب کلاله ذرت، مدل Langmuir تطابق بیشتری با داده‌های تجربی داشت و با استفاده از این مدل ماکزیم ظرفیت جذب ۷۸/۷۴ میلی گرم بر گرم برای کاکل ذرت به‌دست آمد. شایان ذکر است که سینتیک جذب واکنش، سریع و کمتر از یک ساعت محاسبه شد. همچنین مشاهده گردید که سینتیک جذب از معادله شبه درجه دوم برای آلاینده سرب مطابقت بیشتری دارد ($r^2=0/99$).

نتیجه‌گیری: نتایج به‌دست آمده نشان دادند که جاذب کلاله ذرت به دلیل داشتن سطح مؤثر بالا، گروه‌های عاملی SiOH، ماکزیم ظرفیت جذب بالا و سینتیک سریع واکنش، جاذبی مؤثر در حذف آلاینده سرب از محیط‌های آبی می‌باشد؛ از این رو استفاده از این جاذب به‌منظور حذف سرب از محیط‌های آبی پیشنهاد می‌گردد.

کلمات کلیدی: ایزوترم، جذب سطحی، سرب، سینتیک جذب، کلاله ذرت

◀ **استناد:** کریمی، سیدیعقوب؛ معروفی، صفر؛ زارع، محمد علی. حذف سرب از آب‌های آلوده توسط کلاله ذرت به‌عنوان یک بیوجاذب ارزان قیمت. مجله تحقیقات سلامت در جامعه، بهار ۱۳۹۷؛ ۴(۱): ۳۵-۴۸.

مقدمه

آب یکی از منابعی است که عموم مردم به‌صورت مستقیم از آن بهره‌برداری می‌کنند. در حال حاضر منابع محدود آبی

فعال شده تجاری برای حذف فلزات سنگین از فاضلاب استفاده می‌کنند، به‌طور گسترده بیشتر از سایر جاذب‌ها هستند؛ اما این روش‌ها گران‌قیمت بوده و احیای آسانی ندارند؛ در نتیجه باید از جاذب‌هایی استفاده شود که دارای مقاومت بالای شیمیایی، تهیه آسان و کارایی مناسب باشند.

اخیراً مطالعاتی در راستای جایگزینی جاذب‌های ارزان صورت گرفته است. بدین منظور از ضایعات گیاهی از قبیل پوسته برنج، پوسته میوه تمبر هندی، پوسته گندم، پوست پرتغال و پوست موز استفاده شده است [۱۶-۱۲]. فرایند بازیافت پساب‌های صنعتی با این جاذب‌ها در یک بازه زمانی قابل قبول با کمترین هزینه ممکن قابل اجرا می‌باشد.

مطالعات مختلف نشان داده‌اند که بخش نرینگی ذرت (Corn Tassel) گزینه مناسبی در فرایند جذب آلودگی‌ها از محیط‌های آبی می‌باشد. هر گرم از این جاذب $3/333$ میلی‌گرم سرب را از آب‌های آلوده که تحت تأثیر فلزات قلیایی حاصل از فرایندهای معدن بودند، جذب می‌نماید [۱۷]. در پژوهشی دیگر جذب بخش نرینگی ذرت برای یون کروم در $pH=2$ ، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و مدت اختلاط ۶۰ دقیقه برابر با $79/1$ درصد و برای کادمیم در pH محدوده ۵ تا ۶، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و مدت اختلاط ۶۰ دقیقه معادل ۸۸ درصد گزارش شده است [۱۸]. در پژوهش حاضر برای اولین بار از کلاله ذرت (Corn Silk) منطقه مرودشت واقع در استان فارس به‌عنوان یک بررسی منطقه‌ای استفاده گردید. در مقالات فارسی و لاتین هیچ‌گونه پژوهشی بر مبنای شرایط منطقه‌ای در مورد کلاله این منطقه به‌عنوان جاذب صورت نگرفته است. میزان جذب سرب توسط هر گرم از این جاذب نسبتاً زیاد می‌باشد؛ زیرا این جاذب ساختاری متخلخل و نسبت سطح به حجم بزرگی دارد که موجب شده است تا فرایند جذب بر روی آن امکان‌پذیر شود. این جاذب ارزان‌قیمت و در دسترس بوده و به مقدار زیادی در طبیعت یافت می‌شود. از سوی دیگر، پسماند کلاله ذرت در صنایع کنسروسازی به‌عنوان یک

در دسترس برای مصارف مختلف به وسیله صنایع گوناگون مانند خودروسازی، کارخانه‌های آب‌کاری و روان‌آب عبوری از مناطق شهری و صنعتی به دلیل غلظت بالای فلزات سنگین در حال آلوده شدن می‌باشند. در نمونه‌های لجن تصفیه‌خانه‌های شهری، غلظت سرب 217 ± 323 میلی‌گرم در هر کیلوگرم و در خاک‌های مجاور صنایع فولاد این مقدار تا حداکثر ۱۰۹ میلی‌گرم در هر کیلوگرم گزارش شده است [۱،۲]. این صنایع از منابع آب در فرایند تولید استفاده می‌کنند و فاضلاب‌های صنعتی حاوی فلزات سنگین را در محیط زیست رها می‌سازند [۳]. حضور فلزات سنگین در محیط زیست موجب بروز مشکلات زیست محیطی پیچیده‌ای می‌گردد که ناشی از تجزیه‌ناپذیر بودن این فلزات می‌باشد [۴]. یکی از فلزات سنگین بسیار سمی، سرب است؛ زیرا عامل بروز سرطان بوده و از آلاینده‌های مهم محیط زیست می‌باشد [۵]. انسان از طریق مصرف غذا، آب و استنشاق در معرض این فلز سمی قرار می‌گیرد [۳]. سرب به‌طور عمده بر سیستم‌های عصبی، گردش خون، گوارش، کلیه، قلب و عروق و سیستم تولیدمثل اثر می‌گذارد [۲]. این فلز به‌طور عمده منشأ صنعتی دارد و صنایع مختلفی از قبیل باتری‌سازی، رنگ‌سازی، عکس‌برداری، لوله‌سازی، پالایشگاه‌ها، آب‌کاری، داروسازی و غیره آن را در غلظت‌های مختلف به محیط وارد می‌کنند [۵،۶]. در صنعت آب‌کاری با توجه به نوع آب‌کاری، غلظت سرب در محدوده ۳ تا ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر گزارش شده است [۷].

امروزه کاملاً مشخص شده است که سرب در غلظت‌های پایین (۵ نانوگرم بر میلی‌لیتر) برای انسان و محیط زیست خطرناک می‌باشد؛ در نتیجه حذف سرب از محیط‌های آبی تا سطح استاندارد وضع شده (۱ میلی‌گرم بر لیتر) برای جلوگیری از ورود به آب‌های سطحی، چاه و مصارف کشاورزی مورد نیاز است [۸،۹]. روش‌های مختلفی مانند اکسیداسیون، تبادل یونی، ته‌نشینی و تصفیه غشایی به این منظور مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۰،۱۱]. فرایندهای جذب که از کربن‌های

باید از طریق رقیق‌سازی در این بازه قرار بگیرد تا بتوان از معادله به‌دست‌آمده و سیگنال ثبت‌شده توسط دستگاه جذب اتمی، غلظت‌های مجهول را یافت. از سوی دیگر، ضریب همبستگی (r^2) برابر با ۰/۹۹۹ می‌باشد که نشان‌دهنده خطی بودن منحنی کالیبراسیون است. معادله خطی در این روش عبارت است از:

$$Y=0.0065X+0.0048$$

که x مقدار سیگنال ثبت‌شده به وسیله دستگاه جذب اتمی و Y غلظت سرب متناظر پس از فرایند جذب می‌باشد. دستگاه FT-IR مدل RX-1 (Perkinelmer) برای بررسی ویژگی‌های سطح جاذب مورد استفاده قرار گرفت. برای شناسایی ویژگی‌های جاذب، ۲ گرم از ذرات جاذب در ۴۰ میلی‌گرم پتاسیم برومید (KBr, Merck) مخلوط گردید و به شکل قرص شاف در دستگاه FT-IR قرار داده شد. دستگاه pH متر سه الکترودی مدل ۷۲۰ (Metrohm) برای اندازه‌گیری pH محلول‌ها به کار رفت. برای تعیین pH در بار نقطه صفر (pH_{ZPC}) از روش افزودن نمک (Salt Addition Method) در ۰/۱ مول محلول KNO_3 استفاده گردید. بدین صورت که محلول مذکور ساخته شده و توسط محلول‌های ۰/۱ مولار اسید کلریدریک و سود به pH های مختلف رسانده شده است. سپس مقدار ۰/۱ گرم جاذب به هریک از محلول‌ها اضافه گردید و به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد. پس از اتمام زمان مورد نظر، محلول‌ها صاف و pH آن‌ها تعیین گردید. آنگاه با رسم منحنی اختلاف pH براساس pH اولیه محلول، بار نقطه صفر (جایی که منحنی محور pH را قطع می‌کند) به‌دست آمد. علاوه‌براین، دستگاه کوانتاکروم NOVA 2200 به‌منظور اندازه‌گیری سطح ویژه جاذب و برآورد حجم منافذ کل و قطر متوسط منافذ جاذب مورد استفاده قرار گرفت. همچنین یک مخلوط گازی شامل: ۲۲/۹ درصد نیتروژن و ۷۷/۱ درصد هیدروژن طی این فرایند (Mercury Intrusion Method) به کار گرفته شد. دستگاه شیکر مدل S-101 (Firs Tek Electrical) نیز برای هم‌زدن محلول‌ها

ماده دورریز و غیر قابل استفاده تلقی می‌گردد؛ بنابراین در این پژوهش برای حذف یون سرب از محلول‌های آبی استفاده شد و یون سرب به‌عنوان آلاینده هدف انتخاب گردید. این فلز دارای بار خالص مثبتی است که برای جذب بر روی سطح باردار منفی جاذب کلالة ذرت مطلوب خواهد بود.

در این ارتباط، هدف از پژوهش حاضر بررسی چگونگی حذف یون سرب توسط کلالة ذرت به‌عنوان یک بیوجاذب ارزان‌قیمت از آب‌های آلوده می‌باشد.

روش کار

مواد و دستگاه‌های مورد استفاده

در تمامی مراحل آزمایش از مواد ساخت شرکت Merck آلمان استفاده گردید. وسایلی که در این ارتباط مورد استفاده قرار گرفتند عبارت هستند از: دستگاه جذب اتمی مدل AA800 (Perkinelmer) که برای اندازه‌گیری میزان فلز سرب باقی‌مانده در محلول پس از صاف کردن استفاده شد، دستگاه FT-IR مدل RX-1 (Perkinelmer) که برای بررسی ویژگی‌های سطح جاذب به کار رفت، دستگاه pH متر سه الکترودی مدل ۷۲۰ (Metrohm) که برای اندازه‌گیری pH محلول‌ها مورد استفاده قرار گرفت و دستگاه شیکر مدل S-101 (Firs TekElectrical) که برای هم‌زدن محلول‌ها به کار گرفته شد.

تمام مواد از کمپانی Merck تهیه گردیدند و در حد خلوص تجزیه‌ای بودند. وسایلی که در این مرحله مورد استفاده قرار گرفتند عبارت بودند از: کاغذ صافی واتمن (۴۰) که برای جداکردن محلول از جاذب فیلترشده به کار رفت و دستگاه جذب اتمی مدل AA 800 (Perkinelmer) که برای اندازه‌گیری میزان فلز سرب باقی‌مانده در محلول پس از صاف کردن استفاده شد. براساس آزمایشات انجام‌شده، دامنه خطی روش ۲۰-۰/۵ میلی‌گرم در لیتر است که بیانگر این مهم می‌باشد که غلظت تمامی نمونه‌ها

مورد استفاده قرار گرفت.

سرب به وسیله جاذب، پارامترهایی از قبیل زمان تماس، سایز ذرات جاذب، pH محلول و مقدار جاذب کلاله ذرت بررسی و بهینه شد. از روش تغییر یک متغیر در زمان (عمومی ترین روش بهینه سازی که توسط Fridman و Savej پیشنهاد شده است) برای بهینه سازی استفاده گردید. در این روش کلیه عوامل مؤثر بر جذب، ثابت نگه داشته می شوند و یک متغیر تغییر می کند. سپس به بررسی اثر آن متغیر پرداخته می شود. یادآوری می گردد که عملکرد هر متغیر مستقل از متغیرهای دیگر است؛ به گونه ای که اثری بر یکدیگر نداشته باشند [۱۹].

در بررسی های انجام شده از روش سیستم ناپیوسته (Batch Method) استفاده گردید. در این حالت وزن مشخصی از جاذب کلاله ذرت به غلظت و حجم مشخصی از محلول سرب اضافه گشته و این سوسپانسیون تا زمان تعادل توسط شیکر هم زده می شود. سپس میزان سرب باقی مانده پس از صاف شدن اندازه گیری گردیده و با استفاده از معادلات زیر، میزان ظرفیت جذب و درصد کارایی جاذب محاسبه می شود.

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

در این معادله q_e غلظت تعادلی گونه بر روی سطح جاذب؛ R

روش آماده سازی جاذب و انجام آزمایشات جذب

ابتدا مقدار کافی کلاله ذرت از مزارع استان فارس تهیه گردید. کلاله ذرت جمع آوری شده ساییده گردید و توسط غربال مش ۷۰ الک گشت و با یکنواخت شدن ذرات عبوری الک، آماده سازی اولیه جاذب انجام شد. به منظور پاک شدن سطح جاذب از ذرات مزاحم مانند گرد و غبار و یون های موجود، جاذب چندین مرتبه با آب دوبار تقطیر شسته شد و پس از آن در دمای محیط خشک گردید و اثر اصلاح کننده بر افزایش سطح جذب در جاذب بررسی گشت. به منظور بررسی این مورد، ذرات علاوه بر شسته شدن به وسیله آب، با اسید و بازهای مختلف (آب اکسیژنه، اسید نیتریک، آمونیاک، اسید سولفوریک، اسید کلریدریک و اتیلن دیامین) نیز شستشو داده شدند. به دلیل مؤثر نبودن اثر اصلاح کننده ها بر فرایند جذب در ادامه آزمایشات از کلاله ذرت شسته شده با آب مقطر استفاده گردید. در ادامه، ۰/۱ گرم از ذرات جاذب به دقت توزین گشت و به محلول حاوی یون سرب با غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر تهیه شده از نمک، نترات سرب اضافه گردید و تا رسیدن به زمان تعادل (۳۰ دقیقه) با استفاده از شیکر هم زده شد. سپس به منظور جداسازی جاذب، مخلوط حاصل توسط کاغذ صافی واتمن (۴۰) فیلتر شد و میزان غلظت سرب باقی مانده در محلول زیر صافی توسط دستگاه جذب اتمی اندازه گیری گردید. برای جذب بهتر

جدول ۱: تنظیم متغیرها برای رسیدن به مقادیر بهینه جذب

پارامترهای ثابت	رنج تغییرات	پارامترهای جذب
pH=۵ .W=۰/۱ .C=۵۰	۱-۹۰	دقیقه، (t) زمان
t=۳۰ .W=۰/۱ .C=۵۰	۲-۶	pH
t=۳۰ .pH=۵ .C=۵۰	۰/۰۵-۰/۳۵	گرم، (W) مقدار جاذب
t=۳۰ .pH=۵ .W=۰/۱	۴۰-۴۰۰	میلی گرم بر لیتر، (C) غلظت آلاینده

(Intra-particle Diffusion) است [۲۲].

$$q_t = a + b \ln t \quad (6)$$

a و b نیز به ترتیب عرض از مبدأ و شیب خط معادله می‌باشند. برای بررسی اثر غلظت اولیه محلول سرب و رسم ایزوترم‌های جذب برای یافتن ماکزیمم ظرفیت جذب که یکی از مهم‌ترین پارامترها در طراحی و بررسی سیستم جذبی می‌باشد، ایزوترم‌های تعادلی جذب مورد بررسی قرار گرفتند. داده‌های تعادلی نیز بر اساس معادله خطی ایزوترم جذبی Langmuir که به صورت زیر نشان داده شده است، آنالیز گردیدند [۲۳].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} C_e \quad (7)$$

در این معادله q_e میزان جذب در واحد سطح جذب در زمان تعادل (میلی گرم بر گرم)، C_e غلظت تعادلی در محلول و q_{max} ماکزیمم ظرفیت جذب (میلی گرم بر گرم) یون سرب می‌باشد که تنها به صورت تک‌لایه‌ای جذب گردید. K_L نیز ثابت تعادل جذبی Langmuir است که به انرژی جذب وابسته می‌باشد.

از سوی دیگر، در این پژوهش مدل Freundlich نیز مورد بررسی قرار گرفت. در این مدل فرض بر آن است که جایگاه‌های جذبی مختلف با انرژی‌های متفاوت برای جذب وجود دارند. معادله خطی جذب Freundlich به صورت زیر می‌باشد [۲۴]:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (8)$$

که در این معادله K_F ثابت تعادل جذب و n ترم انرژی می‌باشد که به عنوان تابعی از سطح پوشیده شده است.

مدل Temkin نیز به صورت زیر به کار برده می‌شود [۲۵]:

$$q_e = B_1 \ln k_t + B_1 \ln C_e \quad (9)$$

کارایی جذب؛ V حجم محلول بر حسب Lit؛ C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی بر حسب میلی گرم بر لیتر؛ m جرم جذب بر حسب گرم است.

روش تعیین سینتیک و ایزوترم جذب

به منظور تهیه اطلاعاتی در مورد عوامل مؤثر بر سرعت واکنش و یک برآورد نسبی از سینتیک و در نتیجه مکانیسم جذب، مدل‌های مختلف سینتیکی بررسی شد. معادله سرعت شبه درجه اول (Pseudo First Order) عموماً به صورت زیر بیان می‌شود [۲۰]:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{1}{2.033} K_1 t \quad (3)$$

در این معادله q_e و q_t به ترتیب میزان گونه‌های جذب شده بر روی واحد جرم جذب (میلی گرم بر گرم) در زمان تعادل و در هر زمان t بوده و K_1 ثابت سرعت جذب شبه درجه اول (دقیقه) می‌باشد. معادله سرعت شبه درجه دوم (Pseudo Second Order) بر اساس رابطه زیر می‌باشد [۲۱]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + t/q_e \quad (4)$$

که در آن K_2 ثابت سرعت شبه درجه ۲ (گرم بر میلی گرم در دقیقه) است.

مدل‌های سینتیکی دیگری در راستای بررسی‌های سینتیکی توسعه یافته‌اند که مدل انتشار درون ذره‌ای و Elovich از جمله این مدل‌ها می‌باشند. معادلات سینتیکی مربوط به این مدل‌ها به ترتیب عبارت هستند از:

$$\log q_t = K_1 t^{0.5} + I \quad (5)$$

که در این معادلات K_1 ثابت سینتیک نفوذ بین ذره‌ای

به بعد از جذب یون‌های سرب به‌طور آشکار به دلیل جذب یون‌های سرب می‌باشد.

ویژگی‌های جاذب

سطح ویژه، حجم منافذ کل و متوسط قطر منافذ جاذب به ترتیب برابر با ۱/۲۳۳ متر مربع بر میلی‌گرم، ۱/۱۰۷ متر مکعب بر گرم و ۳/۷۹۷ نانومتر محاسبه شد. سطح ویژه جذب از عوامل تأثیرگذار بر فرایند جذب می‌باشد و سطح جذب محاسبه‌شده برای کلاله ذرت بیانگر کارایی بالای این جاذب برای حذف آلاینده سرب از محیط‌های آبی است.

اثر pH بر میزان جذب

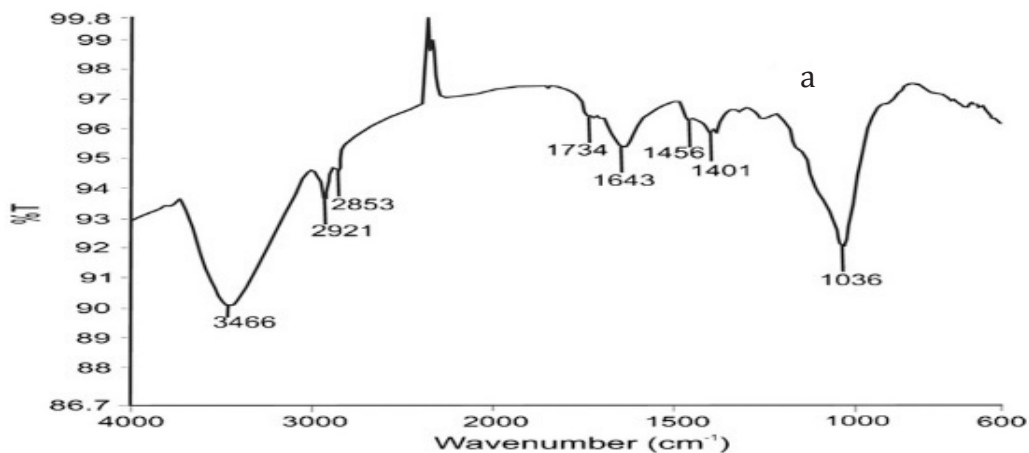
نتایج اثر pH در شکل ۲ ارائه شده است. با توجه به نتایج با افزایش pH از ۲ به ۴/۹، کارایی جذب افزایش می‌یابد؛ به طوری که بیشترین مقدار جذب در pH معادل ۴/۹ و درصد حذف معادل ۹۸/۴۰ بود. با افزایش pH از ۴/۹ به ۵/۹، مجدداً از میزان جذب کاسته شد. همچنین در pH بالاتر از ۶، سرب در محلول رسوب کرد؛ بنابراین کار کردن در این محدوده عملاً امکان‌پذیر نمی‌باشد.

در این معادله k_1 حداکثر انرژی جذب و b_1 دمای جذب است و B_1 از رابطه $RT b_1^{-1}$ محاسبه می‌شود.

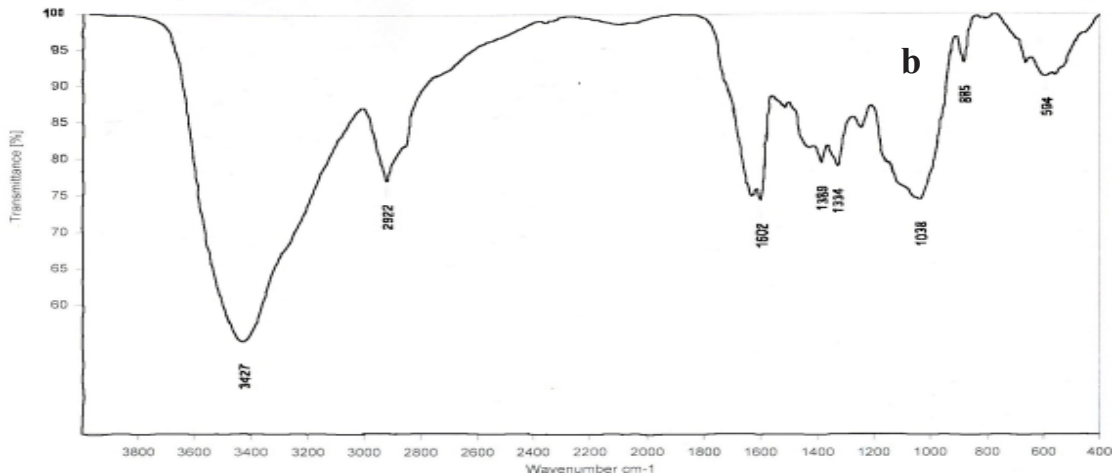
یافته‌ها

بررسی طیف FT-IR کلاله ذرت

از طیف FT-IR کلاله ذرت برای تعیین گروه‌های عاملی موجود بر روی کلاله ذرت که می‌توانند مسئول جذب سرب باشند، استفاده گردید. طیف‌های جذبی بین دامنه ۴۰۰-۴۰۰۰ سانتی‌متر تعیین شدند (شکل ۱). پیک‌های جذبی حدود ۳۴۲۰ احتمالاً به علت حضور گروه O-H می‌باشد [۲۶]. پیک مشاهده‌شده در ۲۹۲۲ سانتی‌متر می‌تواند نشان‌دهنده ارتعاشات کششی گروه C-H باشد. پیک‌های جذبی در ۱۶۳۷، ۱۴۳۳ و ۱۰۴۱ به ترتیب وابسته به حضور گروه‌های C=O، C=C و C-O هستند [۲۷]. پیک‌های برجسته جذبی موجود در طیف کلاله ذرت استفاده‌شده برای جذب یون‌های سرب در ۳۴۲۷، ۲۹۲۲، ۱۶۰۲، ۱۳۸۹، ۱۳۳۴، ۱۰۳۸ و ۸۸۵ سانتی‌متر مشاهده می‌شود. جابه‌جایی این پیک‌ها و کاهش جذب آن‌ها در طیف مربوط



شکل ۱: طیف (a) FT-IR کلاله ذرت قبل از جذب سرب؛ (b) کلاله ذرت بعد از جذب سرب



شکل ۲: اثر pH بر میزان جذب

درصد افزایش یافت و پس از این مقدار، تغییر چندانی در فرایند جذب مشاهده نشد؛ بنابراین مقدار ۰/۱۵ گرم به‌عنوان مقدار بهینه مورد استفاده قرار گرفت.

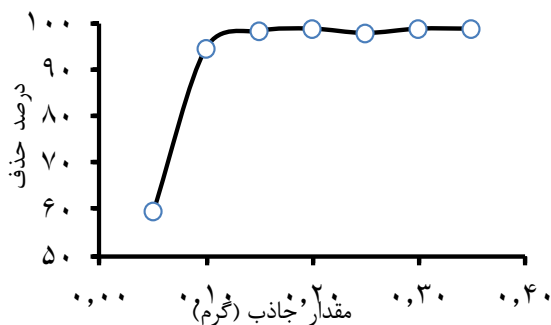
این مهم با یافته‌های مطالعات حیدری و همکاران که از جاذب نانوحفره MCM-41 اصلاح‌شده به‌منظور حذف سرب استفاده نمودند مطابقت دارد [۲۸].

اثر زمان تماس بر جذب

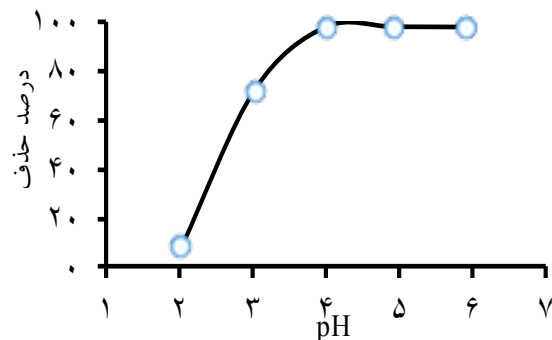
اثر زمان تماس در شکل ۴ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهند که میزان جذب با افزایش زمان تماس در یک مقدار مشخص در دقایق اولیه سرعت بالایی دارد؛ به‌گونه‌ای که در پنج

تأثیر مقدار جاذب

نتایج اثر مقدار جاذب بر جذب یون‌های سرب در شکل ۳ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش مقدار جاذب از ۰/۰۵ به ۰/۱۵ گرم، کارایی جذب از ۵۹/۲۹ به ۹۸/۸۳



شکل ۴: اثر زمان بر میزان جذب سرب



شکل ۳: اثر مقدار جاذب بر فرایند جذب

جدول ۲: معادلات و پارامترهای سینتیکی جذب

مدل شبه درجه دوم	R^2	q_e (میلی گرم بر گرم)	K_2 (میلی گرم بر گرم در دقیقه)
$t/q_t = 0.0099 + 0.0808t$	۰/۹۹	۱۲/۳۷	۰/۷۵
مدل شبه درجه اول	R^2	q_e (میلی گرم بر گرم)	K_1 (دقیقه)
$\log(q_e - q_t) = -0.7398 - 0.009 t$	۰/۶۴	۰/۱۸	۰/۰۲
مدل انتشار درون دره‌ای	R^2	I	K_i (میلی گرم بر گرم در دقیقه)
$\log q_t = 12.097 + 0.034t$	۰/۴۹	۱۲/۰۹	۰/۰۳۴
مدل Elovich	R^2	a (میلی گرم بر گرم در دقیقه)	b (گرم بر میلی گرم)
$q_t = 10.11 \ln(t) + 11.95$	۰/۶۶	۱۱/۹۵	۱۰/۱۱

و شکل ۵ ارائه شده است. همان گونه که مشاهده می شود با افزایش غلظت اولیه سرب، کارایی جذب کاهش پیدا کرد؛ اما ظرفیت جذب جاذب کاکل ذرت افزایش یافت. علاوه بر این،

دقیقه اول بیشتر از ۹۳ درصد از گونه جذب گردید. در فاصله ۵ تا ۲۰ دقیقه سرعت جذب کاهش یافت و پس از ۲۰ دقیقه به تعادل رسید و فرایند جذب دیگر به زمان وابسته نبود؛ بنابراین جذب سرب دارای سینتیک نسبتاً سریعی بوده و در زمان ۲۰ دقیقه کاملاً به تعادل می رسد. در ادامه پژوهش برای اطمینان از به تعادل رسیدن کامل جذب در تمام شرایط، زمان ۳۰ دقیقه برای هم زدن انتخاب گردید.

جدول ۳: اثر غلظت بر ظرفیت جذب جاذب

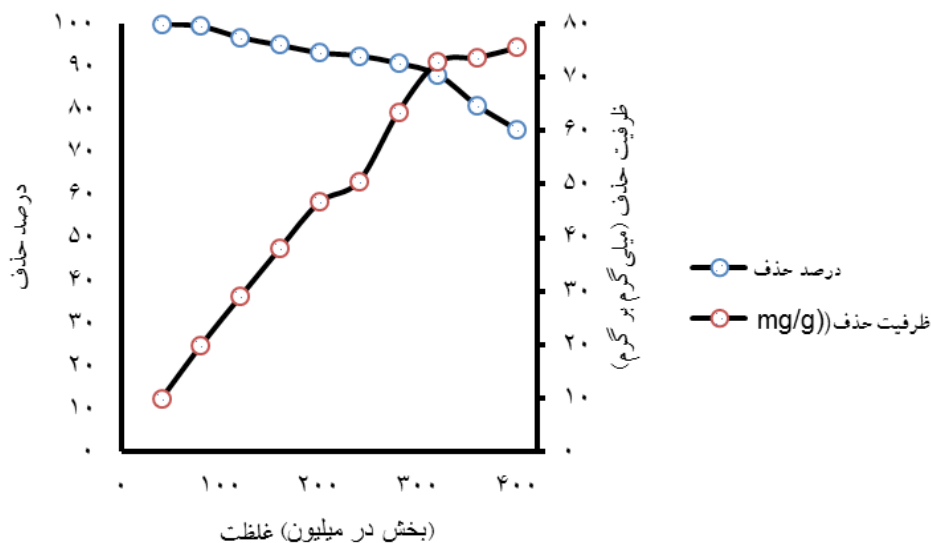
ظرفیت جذب (میلی گرم بر گرم)	غلظت (بخش در میلیون)
۹/۹	۴۰
۱۹/۸۸	۸۰
۲۹/۰۳	۱۲۰
۳۸	۱۶۰
۴۶/۶۲	۲۰۰
۵۰/۵۵	۲۴۰
۶۳/۵۴	۲۸۰
۷۲/۸	۳۲۰
۷۳/۷	۳۶۰
۷۵/۵	۴۰۰

بررسی مدل ها و پارامترهای سینتیکی جذب

در جدول ۲ پارامترهای سینتیکی با توجه به معادلات سینتیکی مربوطه ارائه شده است. ثابت سرعت معادله شبه درجه دوم ($t^2 = 0.0099$) نشان دهنده سرعت کافی برای جذب می باشد. جذب یون سرب بر کاکل ذرت با توجه به ضریب تعیین (R^2) معادل ۰/۹۹ بوده و از مدل سینتیکی شبه درجه دوم پیروی می کند.

اثر غلظت اولیه

اثر غلظت بر کارایی و میزان جذب سرب در جدول ۳



شکل ۵: رابطه بین غلظت، راندمان حذف و ظرفیت حذف جاذب

جدول ۴: پارامترها و ضرایب تعیین مدل‌های ایزوترمی

Model	Equation	R ²	q _m (میلی گرم بر گرم)، n ⁻¹ or B ₁	K _L (لیتر بر میلی گرم)، K _F (لیتر بر میلی گرم) or k _i (لیتر بر میلی گرم)
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = 0.0685 + 0.0127 C_e$	۰/۹۹	۷۸/۷۴	۰/۱۸
Freundlich	$\log q_e = -5.0854 + 3.7008 \log C_e$	۰/۹۸	۳/۷	۰/۱۳
Temkin	$q_e = 30.068 + 8.8137 C_e$	۰/۸۸	۸/۸۱	۳۰/۳

بررسی ایزوترم‌های جذب

ضرایب با توجه به معادلات ایزوترمی محاسبه گشته و در جدول ۴ نشان داده شده است. با توجه به ضرایب و محاسبات، رفتار جذبی یون‌های سرب بر سطح جاذب کاکل ذرت بهترین انطباق را با مدل ایزوترمی Langmuir دارد (ضریب تعیین بالا و اختلاف ناچیزی که بین حداکثر جذب

نتایج بیانگر آن هستند که با افزایش غلظت سرب از ۴۰ به ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، کارایی جذب از ۹۹/۹۲ به ۷۵/۲۵ درصد و ظرفیت حذف جاذب از ۹/۹ به ۷۵/۵ میلی‌گرم در هر گرم رسیده است. نتایج به دست آمده نشان‌دهنده کارایی بالای جذب جاذب کلاله ذرت در دامنه وسیعی از غلظت‌ها می‌باشند.

عملی و تئوری (عملی ۷۵/۵ و تئوری ۷۸/۷۴) وجود دارد.

بحث و نتیجه گیری

نتایج نشان می‌دهند که جاذب کاکل ذرت به دلیل داشتن مساحت سطح بالا و گروه‌های عاملی SiOH ، جاذبی مؤثر و کارا برای جذب یون‌های سرب از محلول‌های آبی است. شایان ذکر می‌باشد که متغیرهایی از جمله pH اولیه محلول، زمان تماس، غلظت اولیه یون‌های فلزی و مقدار جاذب بر حذف یون‌های سرب از محلول اثرگذار هستند. با توجه به اینکه ترکیب اصلی کاکل ذرت ترکیب سیلیکا است، اثر pH را می‌توان به کمک بار نقطه صفر (Zero Point Charge) سیلیکا توضیح داد. pH در بار نقطه صفر (pH_{ZPC}) سیلیکا ۲/۳ می‌باشد. در pH معادل pH_{ZPC} بار الکتریکی موجود در سطح جاذب متعادل است؛ بنابراین در pH بالاتر از نقطه بار صفر، بار الکتریکی منفی سطح جاذب افزایش می‌یابد و در محیط اسیدی ($\text{pH} > 2/3$) به دلیل بار الکتریکی مثبت سطح جاذب، جذب آلاینده سرب به خوبی صورت نمی‌گیرد. در pH بالاتر از بار نقطه صفر، سطح جاذب دارای بار منفی است؛ در حالی که سرب بار مثبت دارد؛ بنابراین میزان جذب با افزایش pH به بالاتر از ۲/۳ به دلیل جاذبه الکترواستاتیک بین یون فلزی و جاذب افزایش می‌یابد و در pH برابر با ۴/۹ به حداکثر میزان می‌رسد [۲۹]. شایان ذکر است که در pH بالاتر از ۶، یون‌های فلزی به صورت یون هیدروکسید رسوب کردند. در بررسی اثر زمان تماس بر میزان جذب یون سرب با کلاله ذرت مشخص شد که در دقایق اولیه، میزان جذب سرعت بالایی دارد که احتمالاً دلیل آن وجود تعداد زیاد مکان‌های جذب فعال در سطح کلاله ذرت است. با افزایش زمان تماس، مکان‌های جذب در دسترس برای یون‌های سرب کاهش یافته و به تدریج پر می‌گردد؛ بنابراین از سرعت جذب

کاسته شده و پس از مدتی به تعادل می‌رسد [۳۰]؛ بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که حداکثر جذب سرب در پژوهش حاضر در زمان ۲۰ دقیقه رخ داده است؛ اما برای اطمینان بیشتر، زمان ۳۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه در نظر گرفته شد. در بررسی اثر غلظت بر میزان جذب یون‌های سرب با استفاده از کله ذرت مشخص شد که با افزایش غلظت اولیه سرب، کارایی جذب کاهش می‌یابد. این کاهش در راندمان می‌تواند به این دلیل باشد که مقاومت در برابر جذب سرب در نتیجه افزایش نیروی انتقال جرم کاهش پیدا می‌کند. در مورد نتایج مشابه می‌توان به جذب زیستی سرب با استفاده از قارچ‌ها اشاره نمود [۳۱]. از سوی دیگر، در ارتباط با اثر مقدار جاذب بر میزان جذب سرب مشاهده شد که با افزایش مقدار جاذب، درصد جذب سرب افزایش یافت که در ارتباط با علت آن می‌توان گفت که با افزایش مقدار جاذب، تعداد سایت‌های فعال جذب بر روی جاذب که می‌توانند در اختیار یون‌های سرب قرار گیرند، افزایش می‌یابد. با این وجود، مقدار سرب جذب‌شده در واحد جرم جاذب (بر حسب میلی‌گرم بر گرم) روند کاهشی را نشان داد. این روند کاهشی در ظرفیت جذب با افزایش مقدار جاذب ناشی از تعداد زیاد سایت‌های غیراشباع جاذب می‌باشد. در حقیقت با افزایش مقدار جاذب، تعداد زیادی از سایت‌های جذبی که می‌توانند در عمل جذب شرکت کنند، به دلیل محدود بودن یون‌های سرب به صورت آزاد باقی می‌مانند [۳۲]. بر مبنای نتایج برای شفاف‌سازی مکانیسم جذب و ارزیابی عملکرد جاذب، مدل سینتیکی پیشنهاد می‌شود که به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی جاذب و فرایند انتقال جرم بستگی دارد. همان‌گونه که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، سینتیک درجه دوم دارای بالاترین ضریب تعیین (r^2) است که این مهم با نتایج مطالعات دیگر مطابقت دارد [۳۳، ۳۴]. باید خاطر نشان ساخت که ایزوترم جذب یکی از عوامل مهم در طراحی سیستم‌های جذب است. در حقیقت، ایزوترم جذب چگونگی

گفت که ایزوترم Langmuir مناسب‌ترین مدل است. مطابق با این مدل، حداکثر ظرفیت جذب برای یون سرب برابر با ۷۸/۷۴ میلی‌گرم بر گرم می‌باشد که از مقدار q_{max} بسیاری از جاذب‌های مورد استفاده برای حذف یون سرب بالاتر است و نشان‌دهنده کارایی بالای این جاذب در حذف سرب از محیط‌های آبی می‌باشد. نتایج مقایسه این جاذب با سایر جاذب‌های زیستی مورد استفاده در جدول ۵ ارائه شده است.

قدردانی

نویسندگان بر خود لازم می‌دانند از مسئولان دانشگاه بوعلی سینای همدان و دانشگاه آزاد اسلامی واحد مرودشت به دلیل همکاری در راستای استفاده از امکانات آزمایشگاهی تقدیر و تشکر می‌نمایند.

لازم به ذکر است این مقاله از پایان‌نامه آقای سید یعقوب کریمی، با راهنمایی جناب آقای دکتر صفر معروفی و مشاوره دکتر محمدعلی زارع استخراج شده است.

فعل و انفعالات بیوجاذب و جسم جذب‌شونده را تشریح می‌کند؛ از این رو همواره به‌عنوان عاملی اساسی برای تعیین ظرفیت یک جاذب و بهینه‌کردن مصرف آن در نظر گرفته می‌شود. با بررسی مقدار r^2 در جدول ۴ می‌توان

جدول ۵: مقایسه ظرفیت جذب کلاله ذرت با برخی از جاذب‌های زیستی

منابع	q_{max} (میلی‌گرم بر گرم)	جاذب
۳۵	۱۲/۴	سبوس گندم
۳۶	۲۴/۱۷	کاه برنج
۳۶	۲۴/۲۴	پوسته نارگیل
۳۷	۱۴/۹۷	زغال‌سنگ برونتی
۳۸	۷۹/۶۸	زغال‌سنگ اندونزی
۳۹	۹۰	کلاله ذرت بلغراد (صربستان)
	۷۸/۷۴	کلاله ذرت مرودشت (ایران)
		پژوهش حاضر

References

- Dadban Shahamat Y, Sangbari N, Zafarzadeh A, Beirami S. Heavy metal contamination in the effluent and sludges of wastewater treatment plant in Gorgan, Iran. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2017; 27(150):158-69. (Persian)
- Sistani N, Moeinaddini M, Khorasani N, Hamidian AH, Ali-Taleshi MS, Azimi Yancheshmeh R. Heavy metal pollution in soils nearby Kerman steel industry: metal richness and degree of contamination assessment. *Iran J Health Environ* 2017;10(1):75-86. (Persian)
- Senthil Kumar P. Adsorption of lead (II) ions from simulated wastewater using natural waste: a kinetic, thermodynamic and equilibrium study. *Environ Prog Sustainable Energy* 2014;33(1):55-64.
- Dekhil AV, Hannachi Y, Ghorbel A, Boubaker T. Removal of lead and cadmium ions from aqueous solutions using dried marine green macroalga (*Caulerpa racemosa*). *Int J Environ Res* 2011;5(3):725-32.
- Dursun S, Pala A. Lead pollution removal from water using a natural zeolite. *J Int Environ Appl Sci* 2007;7(1):11-9.
- Tahiruddin NS, Ab Rahman SZ. Adsorption of Lead in aqueous solution by a mixture of activated Charcoal and Peanut shell. *J World Sci Technol Res* 2013; 1(5):102-9.
- Farazmand A, Orumieh HR, Tashayouie HR. Determination of heavy metals in the effluent plating units of Isfahan province. *J Water Wastewater* 2005;

- 55:66-79.
8. Liu Y, Luo L, Chen G, Xie M, Yu Z. Adsorption of lead ions on ground tyre rubber grafted with maleic anhydride via surface-initiated ATRP polymerization. *J Iran Polymer* 2010;119(3):207-18.
 9. Nasser S, Sadeghi T, Vaezi F, Naddafi K. Quality of Ardabil wastewater treatment plant effluent for reuse in agriculture. *J Health* 2012; 3(3):73-80.
 10. Marín AP, Ortuno JF, Aguilar MI, Meseguer VF, Sáez J, Lloréns M. Use of chemical modification to determine the binding of Cd (II), Zn (II) and Cr (III) ions by orange waste. *Biochem Engin J* 2010;53(1):2-6.
 11. Gupta VK, Ali I, Saleh TA, Nayak A, Agarwal S. Chemical treatment technologies for waste-water recycling an overview. *Rsc Adv* 2012;2(16):6380-8.
 12. Saha P. Study on the removal methylene blue dye using chemically treated rice husk. *Asian J Water Environ Pollut* 2009; 7(2):31-41.
 13. Saha P. Assessment on the removal of methylene blue dye using tamarind fruit shell as biosorbent. *Water Air Soil Pollut* 2010; 213(1-4):287-99.
 14. Bulut Y, Aydin HA. Kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination* 2006;194:259-67.
 15. Annadurai G, Juang RS, Lee DJ. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *J Hazard Mater* 2002; 92(3):263-74.
 16. Weng CH, Lin YT, Tzeng TW. Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder. *J Hazard Mater* 2009;170(1):417-24.
 17. Zvinowanda CM, Okonkwo JO, Sekhula MM, Agyei NM, Sadiku R. Application of maize tassel for the removal of Pb, Se, Sr, U and V from boreholewater contaminated with mine wastewater in the presence of alkaline metals. *J Hazard Mater* 2009;164(2-3):884-91.
 18. Zvinowanda CM, Okonkwo JO, Agyei NM, Shabalala PN. Physicochemical characterization of maize tassel as an adsorbent. I. Surface texture, microstructure, and thermal stability. *J Appl Poly Sci* 2009;111(4):1923-30.
 19. Friedman M, Savage LJ. Planning experiments seeking maxima. *Techniques of Statistical Analysis*. New York, McGraw-Hill;1947. P. 365-72.
 20. Lagergren S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga svenska vetenskapsakademien. Handlingar* 1898;24:1-39.
 21. Ho YS, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Proc Biochem* 1999;34(5):451-65.
 22. Weber WJ, Morris JC. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J Sanit Eng Div* 1963;89(2):31-60.
 23. Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *J Am Chem Soc* 1916, 38(11):2221-95.
 24. Freundlich HM. Over the adsorption in solution. *J Phys Chem* 1906; 57:384-470.
 25. Temkin MJ, Pyzhev V. Recent modification to Langmuir isotherms. *Acta Physiochim* 1940; 12:217-22.
 26. Guerra DL, Batista AC, Viana RR, Airoidi C. Adsorption of methylene blue on raw and MTZ/imogolite hybrid surfaces: Effect of concentration and calorimetric investigation. *J Hazard Mater* 2010; 183(1-3):81-6.
 27. Bulut Y, Aydin H. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination* 2006; 194(1-3):259-67.
 28. Heydari A, Younesi H, Mehraban Z. Removal of Cd(II), Ni(II), and Pb(II) ions in an aqueous solution by chemically modified nanoporous MCM-41. *J Water Wastewater* 2010; 1(24):25-33. (Persian).
 29. Emadi M, Zare MA. Separating Fuchsin from the contaminated water with the application of rice crust as a low-cost bioactive absorber. *J Manag Syst* 2010; 4(11):87-9. (Persian)
 30. Nale BY, Kagbu JA, Uzairu A, Nwankwere ET, Saidu S, Musa H. Kinetic and equilibrium studies of the adsorption of lead(II) and Nickel(II) ions from aqueous solutions on Activated Carbon Prepared from Maize cob. *Der Chem Sinica* 2012; 3(2):302-12.
 31. Yan G, Viraraghavan T. Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus *Mucor rouxii*. *Water Res* 2003;37:4486-96.
 32. Southichak B, Nakano K, Nomur M, Chiba N, Nishimura O. Pb (II) biosorption on reed biosorbent derived from wetland: Effect of pretreatment on functional groups. *Water Sci Technol* 2006; 54(10):133-41.
 33. Bulut Y, Baysal Z. Removal of Pb (II) from wastewater using wheat bran. *J Environ Manag* 2006; 78(2):107-13.
 34. Zazouli MA, Yousefi Z, Yazdani Cherati Y, Tabarinia H, Tabarinia F, Adergani BA. Evaluation of L-Cysteine functionalized single-walled carbon nanotubes on mercury removal from aqueous solutions. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2014; 24(111):10-21.

- (Persian)
35. Boeykens SP, Saralegui A, Caracciolo N, Piol MN. Agroindustrial Waste for lead and chromium biosorption. *J Sustainable Dev Energy Water Environ Syst* 2018;6(2):341-50.
 36. Singha B, Das SK. Removal of Pb (II) ions from aqueous solution and industrial effluent using natural biosorbents. *Environ Sci Pollut Res* 2012;19(6):2212-26.
 37. Zehra T, Lim LB, Priyantha N. Removal behavior of peat collected from Brunei Darussalam for Pb (II) ions from aqueous solution: equilibrium isotherm, thermodynamics, kinetics and regeneration studies. *Environ Earth Sci* 2015;74(3):2541-51.
 38. Balasubramanian R, Perumal SV, Vijayaraghavan K. Equilibrium isotherm studies for the multicomponent adsorption of lead, zinc, and cadmium onto Indonesian peat. *Indust Eng Chem Res* 2009;48(4):2093-9.
 39. Petrović M, Šoštarić T, Stojanović M, Milojković J, Mihajlović M, Stanojević M, et al. Removal of Pb²⁺ ions by raw corn silk (*Zea mays* L.) as a novel biosorbent. *J Taiwan Instit Chem Eng* 2016;58:407-16.