

بررسی تاثیر بیوچارهای حاصل از بقایای گندم و ذرت بر

جذب روی در محلول‌های آبی

حمیدرضا بوستانی*^۱

Hr.boostani@shirazu.ac.ir

هانیه عسکری^۲

تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۱/۲۷

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۵/۰۶

چکیده:

زمینه و هدف: در سال‌های اخیر، برای کنترل آلودگی محلول‌های آبی حاوی فلزات سنگین، استفاده از بیوچار به عنوان جاذب، مورد توجه پژوهش‌گران قرار گرفته است. در این مطالعه کارایی بیوچار کاه‌گندم و کاه‌ذرت در جهت حذف روی از محلول‌های آبی تحت تاثیر فاکتورهای مختلف مانند pH، زمان تماس، مقدار جاذب و غلظت ماده جذب‌شونده مورد بررسی قرار گرفت.

روش بررسی: جهت توصیف ایزوترم جذب از مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد و مدل‌های سینتیکی شبه‌درجه‌اول و شبه‌درجه‌دوم جهت توصیف سینتیک جذب به کار برده شدند.

یافته‌ها: pH بهینه جذب روی توسط هر دو بیوچار، pH ۵ بود. با افزایش زمان تماس، بازده جذب روی توسط دو جاذب افزایش یافت و در زمان بیست‌وچهار ساعت به حالت تعادل رسید. با افزایش سطح دو جاذب تا ۲۰ گرم در لیتر (۰/۸ گرم) درصد حذف روی از محلول افزایش یافت درحالی‌که سطوح بالاتر سبب کاهش کارایی جذب شد. نتایج نشان داد که مدل لانگمویر نسبت به مدل فروندلیچ برازش بهتری را بر داده‌های جذب روی نشان داد. بر این اساس، ظرفیت جذب روی توسط بیوچار کاه‌ذرت (۹/۶۰ میلی‌گرم بر گرم) از بیوچار کاه‌گندم (۶/۷۷ میلی‌گرم بر گرم) بیش‌تر بود. داده‌های سینتیکی جذب، توسط مدل شبه‌درجه دوم نسبت به مدل شبه‌درجه اول بهتر توصیف شدند، بنابراین به نظر می‌رسد که روند غالب جذب روی توسط بیوچار از نوع جذب شیمیایی باشد.

بحث و نتیجه‌گیری: نتایج نشان داد که بیوچارهای مورد استفاده در این آزمایش می‌توانند به عنوان یک جاذب موثر، ارزان قیمت و در دسترس جهت حذف روی از محلول‌های آبی استفاده شوند.

واژه‌های کلیدی: بیوچار کاه‌ذرت، بیوچار کاه‌گندم، مدل لانگمویر، مدل سینتیکی شبه‌درجه دوم، جذب شیمیایی

۱- دانشیار گروه مرتع و آبخیزداری، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی داراب، دانشگاه شیراز، داراب، ایران* (مسئول مکاتبات).

۲- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد شیمی، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران.

Investigation of Effects of Bio Chars Derived from Wheat and Corn Straw on Zinc Adsorption in Aqueous Solutions

Hamid Reza Boostani^{*1}

[*Hr.boostani@shirazu.ac.ir*](mailto:Hr.boostani@shirazu.ac.ir)

Hanieh Askari²

Accepted: 2017.02.15

Received: 2016.07.27

Abstract

Introduction: In recent years, use of bio char as bio sorbent for pollution control of aqueous solutions containing heavy metals, has been considered by researchers. In the present study, the efficiency of wheat straw bio char and corn straw bio char for the removal of Zinc from aqueous solutions had been investigated under the influence of various factors such as pH, contact time, adsorbent dose and adsorbent concentration.

Material and Methods: Langmuir and Freundlich models were used to describe the adsorption isotherm and Pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models were applied for description of adsorption kinetics.

Results: The optimum pH for Zn adsorption was found to be 5 by two bio chars. With increasing contact time, Zn adsorption efficiency was increased by two adsorbents and at 24 hours reached to equilibrium. The increase of bio char dosage until 20 g.L⁻¹, the percentage of Zn removal in solutions was enhanced by two adsorbents; however, the upper dosage of adsorbent caused a decrease in removal efficiency. The results indicate that the Langmuir model better fits on adsorption data than Freundlich model. Accordingly, Zn adsorption capacity by corn straw bio char (9.60 mg. g⁻¹) was higher than the wheat straw bio char (6.77 mg.g⁻¹). The kinetic data were better represented by the pseudo-second-order than the pseudo-first-order kinetic model, so it seems that the dominant process of Zn adsorption to be a chemisorption.

Conclusion: The results showed that the bio chars which used in this experiment can be applied as a low-cost, effective and available adsorbent for removal of Zn from aqueous solutions.

Key words: Corn Straw Bio char, Wheat Straw Bio char, Langmuir Model, Pseudo-Second Order Kinetic Models, Chemical Adsorption

1-Assistant Professor, Department of Watershed and Rangeland Management, College of Agriculture and Natural Resources of Darab, Shiraz University *(Corresponding Author)

2-M.Sc., Chemistry, Faculty of Science, Yasuj University, Yasuj, Iran

مقدمه

با توجه به توسعه سریع فعالیت‌های صنعتی، مقدار زیادی از پساب‌های صنعتی حاوی عناصر سنگین به آب‌های سطحی و زیرزمینی منتشر شده که منجر به مشکلات فراوان زیست محیطی می‌شوند (۱). فلزات سنگین مانند سرب، کادمیم، روی و مس سمی بوده و می‌توانند برای مدت زمان طولانی در محیط زیست بدون این‌که تخریب شوند، پایدار بمانند. این فلزات می‌توانند در بدن موجودات زنده تجمع یابند و ممکن است سلامتی انسان‌ها را به مخاطره بیندازند (۲). بنابراین بسیار مهم است که تکنولوژی‌های مؤثری را در جهت رفع آلودگی عناصر سنگین از پساب‌ها بکار برده، قبل از این‌که به محیط زیست وارد شوند. عنصر روی در محیط زیست جزء عناصر ریزمغذی و مورد نیاز گیاهان جهت بسیاری از فعالیت‌های حیاتی خود می‌باشد، اما اگر غلظت آن در محیط به بیش از حد مجاز خود رسد، مشکلات جدی زیست محیطی را برای موجودات زنده ایجاد می‌کند (۳). حداکثر غلظت قابل قبول روی در آب آشامیدنی که توسط سازمان بهداشت جهانی ارایه شده است، ۵ میلی‌گرم در لیتر می‌باشد (۴). روش‌های سنتی جهت حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی شامل انعقاد، رسوب‌شیمیایی، تبادل یونی و فرایندهای جداسازی غشایی می‌باشند. با این حال، با توجه به هزینه‌های بالا و مقدار قابل توجهی از لجن باقی مانده از این روش‌های سنتی، جذب سطحی به عنوان یک انتخاب بهتر و ارزان‌تر، به‌خصوص در غلظت‌های پایین و متوسط آلودگی عناصر سنگین، در نظر گرفته شده است (۵). بسیاری از مطالعات نشان داده است که جاذب‌های زیستی که از پسماند توده‌های زنده حاصل می‌شوند، مانند ضایعات و بقایای محصولات کشاورزی، می‌توانند به عنوان یک جاذب ارزان قیمت و امیدوارکننده جهت حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی بکار روند (۶). بیوچار، ماده کربنی گرمادیده حاصل از توده‌های زنده در شرایط اکسیژن محدود، یکی از جاذب‌های زیستی سازگار با محیط زیست به شمار می‌آید که اخیراً به دلیل میل ترکیبی قوی خود برای

آلاینده‌های مختلف در آب و خاک و همچنین قیمت ارزان، از سوی پژوهش‌گران مورد توجه زیادی قرار گرفته است (۷). بیوچار حاصل از پسماندهای کشاورزی و جنگل‌داری توانایی بالایی را از خود برای جذب انواع فلزات سنگین در محلول‌های آبی نشان داده‌اند (۸). ظرفیت جذب سطحی عناصر سنگین از محلول‌های آبی و مکانیسم آن توسط بیوچار، بستگی به خصوصیات جذب سطحی بیوچار مانند سطح ویژه و گروه‌های عاملی آن دارد که به طور قوی وابسته به نوع ماده آلی اولیه و رژیم حرارتی تولید آن می‌باشد (۹). مکانیسم‌های عمده‌ای که بیوچار در جهت حذف عناصر سنگین به کار می‌گیرد عبارتند از: الف) تشکیل هیدرواکسید فلز، کربنات و یا رسوب فسفات (۱۰)، ب) تبادل یونی که منجر به رهاسازی یون هیدروژن و دیگر یون‌های فلزی کلسیم، منیزیم، سدیم و پتاسیم می‌شود (۱۱)، ج) کمپلکس با گروه‌های عاملی مانند گروه کربوکسیل و یا هیدروکسیل (۱۲). پارک و همکاران (۱۳) حذف عناصر سنگین را توسط بیوچار کاه‌کنجد تهیه شده در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت از محلول آبی را مورد بررسی قرار داده و مشاهده کردند که حداکثر ظرفیت جذب بیوچار بر حسب میلی‌گرم در کیلوگرم برای عناصر مختلف به ترتیب به صورت سرب (۱۰۲) < کادمیم (۸۶) < کروم (۶۵) < مس (۵۵) < روی (۳۴) بود. همچنین نتیجه‌گرفتند که مدل‌های ایزوترم جذب لانگمویر و فروندلیچ، برازش خوبی را از داده‌های جذب برای عناصر مختلف ارایه کردند. مانتوناناکا و همکاران (۱۴) استفاده از بیوچار تفاله قهوه را در حذف روی از محلول آبی مورد بررسی قرار دادند و بیان کردند که pH بهینه محلول جهت جذب روی توسط بیوچار ۵ و بهترین دمای تشکیل بیوچار ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد بود. همچنین بهترین مدل سینتیکی جذب روی از محلول را معادله شبه درجه دوم معرفی نمودند. آنان نتیجه گرفتند که بهترین مدل توصیف‌کننده ایزوترم جذب روی به دمای تشکیل بیوچار بستگی داشت. ژو و همکاران (۱۵) گزارش کردند که

بالا برده شد به طوری که از دمای اتاق شروع شد و در هر یک دقیقه پنج درجه دمای کوره افزایش یافت تا دما به ۵۰۰ درجه (دمای نهایی) رسید و سپس نمونه‌ها به مدت ۴ ساعت در این دما نگهداری شدند. پس از آن، بیوجارهای تولیدی در دمای اتاق به تدریج سرد شدند و قبل از استفاده از الک ۰/۵ میلی‌متری عبور داده شدند (۱۸). برخی از خصوصیات شیمیایی بیوجارهای تولیدی توسط روش‌های استاندارد آزمایشگاهی اندازه‌گیری شدند (جدول ۱). pH توسط روش سان و همکاران (۱۹) با استفاده از سوسپانسیون ۱ : ۲۰ بیوجار به آب مقطر، قابلیت هدایت الکتریکی در عصاره ۱۰:۱ بیوجار به آب مقطر (۲۰) و درصد کربن و نیتروژن توسط دستگاه CHN Analyzer (ThermoFinnigan Flash EA 1112 Series) اندازه‌گیری شد. ظرفیت تبادل کاتیونی نیز از طریق روش مجموع کاتیون‌های بازی با استفاده از عصاره‌گیر استات آمونیوم ۱ مولار با pH ۷ اندازه‌گیری شد (۲۱). جهت تعیین غلظت کل عنصر روی از عصاره حاصل از روش خشک‌سوزانی و حل خاکستر حاصل در اسید کلریدریک ۲ نرمال استفاده شد (۲۲). در عصاره حاصل، غلظت روی توسط دستگاه جذب اتمی (AAS; PG) (990, PG Instruments Ltd. UK) تعیین شد. به‌منظور شناسایی گروه‌های عاملی سطحی بیوجار، از دستگاه اسپکتروسکوپ FTIR (Shimadzu DR-8001) استفاده شد، به این صورت که مقدار بسیار ناچیزی از نمونه بیوجار (حدود ۱ میلی‌گرم) را که کاملاً پودر شده با نسبت ۱ به ۱۰۰ با پتاسیم برمید کاملاً خشک، مخلوط کرده و سپس مقداری از آن را در قالب فلزی مخصوص ریخته و با دستگاه پرس هیدرولیک تحت فشار قرار می‌دهیم تا یک قرص شفاف بدست‌آید و سپس با استفاده از دستگاه اسپکتروسکوپ FTIR اقدام به گرفتن طیف از بیوجار شد.

استفاده از بیوجار کود دامی و سبوس برنج بدست آمده در دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت، سبب حذف قابل توجهی از عناصر سنگین کادمیم، روی، سرب و مس از محلول‌های آبی شد به طوری که حداکثر میزان جذب هر عنصر توسط بیوجار کود دامی ۴۸۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود درحالی که برای بیوجار سبوس برنج بین ۶۵/۵ تا ۱۴۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم برای عناصر مختلف بود. چن و همکاران (۱۶) با کاربرد بیوجار چوب سخت (۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت) در حذف روی از محلول آبی، بیان کردند که ایزوترم جذب لانگمویر بهترین مدل توصیف‌کننده جذب روی بود و حداکثر میزان جذب روی برآورد شده توسط این مدل به صورت تک لایه‌ای ۴/۵۴ میلی‌گرم در گرم بود.

با توجه به این‌که در مورد تاثیر متغیرهای مختلف در فرایند جذب روی در محلول آبی توسط بیوجارهای حاصل از کاه‌گندم و ذرت به‌عنوان جاذب‌های زیستی سازگار با محیط‌زیست، قابل دسترس و ارزان قیمت، مطالعات زیادی صورت‌نگرفته است، لذا در پژوهش حاضر به بررسی استفاده از این دو نوع بیوجار و مقایسه آن‌ها در حذف روی از محلول‌های آبی در سیستم ناپیوسته و تحت شرایط مختلف از جمله تغییرات pH، غلظت اولیه روی در محلول، مقدار جاذب و زمان تماس پرداخته شده است.

روش بررسی

تولید بیوجار و تعیین خصوصیات آن

بیوجارهای مورد استفاده حاصل دو نوع ماده آلی مختلف شامل کاه‌گندم و کاه ذرت بود که از طریق روش گرماکافت آهسته در شرایط اکسیژن محدود تهیه شد (۱۷). روش کار به این صورت بود که مواد آلی مورد نظر را آسیاب کرده و در یک کوره الکتریکی در شرایط اکسیژن محدود در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شدند. دمای گرماکافت به صورت تدریجی

جدول ۱- برخی از خصوصیات شیمیایی بیوچارهای به کار رفته در این پژوهش

Table 1- Some chemical properties of applied biochars in this study

کاه گندم	کاه ذرت	خصوصیات
۱۰/۵	۱۰/۶	پهاش* (۱:۲۰)
۱۱/۶۴	۵/۱۴	قابلیت هدایت الکتریکی** (۱:۱۰) (دسی‌زیمنس بر متر)
۵۶/۲۵	۶۸/۰۲	کربن (درصد)
۰/۷۱	۱/۲۴	نیتروژن (درصد)
۸۰	۷۴/۴	ظرفیت تبادل کاتیونی (میلی‌اکی‌والان بر صد گرم)
۱۴/۳۵	۶۵/۰۵	روی کل (میلی‌گرم بر کیلوگرم)
*نسبت ۱ به ۲۰ بیوچار به آب مقطر **نسبت ۱ به ۱۰ بیوچار به آب مقطر		

مواد شیمیایی

جهت ساخت محلول استاندارد روی از سولفات روی ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) محصول شرکت مرک آلمان استفاده شد به طوری که در ابتدا یک محلول ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر آن با استفاده از آب مقطر یک بار تقطیر ساخته شد و سپس محلول‌های مورد نیاز با غلظت‌های مشخص از آن تهیه گردید. جهت تنظیم pH اولیه محلول‌ها در این آزمایش از اسیدکلریدریک و سدیم هیدرواکسید ۰/۰۱ مولار استفاده شد.

آزمایش‌های جذب

اثر pH اولیه محلول

جهت تعیین pH بهینه جذب، مقدار ۰/۲ گرم از هر جاذب را در لوله سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری قرار داده و به آن‌ها ۴۰ میلی‌لیتر محلول ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر روی با pH های ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ افزوده و برای مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق بر روی شیکر تکان داده شد. سپس نمونه‌ها به مدت ۱۵ دقیقه در ۴۰۰۰ دور سانتریفیوژ و بلافاصله محلول زلال روئی توسط کاغذ صافی واتمن ۴۲ صاف شدند و مقدار روی موجود در محلول صاف شده توسط دستگاه جذب اتمی قرائت شد. برای هر تیمار سه تکرار در نظر گرفته شد.

اثر زمان تماس و سینتیک جذب

جهت مطالعه اثر زمان تماس محلول فلزی روی با جاذب بر راندمان جذب مقدار ۰/۲ گرم از هر جاذب را به ۴۰ میلی‌لیتر محلول ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر روی با pH بهینه (که از مرحله قبل بدست می‌آید) افزوده و برای مدت زمان های ۵، ۱۰، ۲۰، ۵۰، ۱۲۰، ۲۰۰، ۶۰۰، ۱۴۴۰ و ۲۸۸۰ دقیقه در دمای اتاق بر روی دستگاه تکان دهنده با دور ۱۲۵، نگهداری شد. پس از آن بلافاصله به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ، صاف و مقدار روی آن توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد.

اندازه‌گیری ایزوترم جذب روی

به منظور مطالعه اثر غلظت اولیه روی بر راندمان جذب روی توسط جاذب، مقدار ۴۰ میلی‌لیتر محلول روی با غلظت‌های اولیه ۱۰، ۳۰، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر با pH بهینه جذب به ۰/۲ گرم از هر جاذب افزوده شد و برای مدت زمان بهینه (بدست آمده از مرحله قبل) در دمای اتاق تکان داده شدند. پس از آن بلافاصله به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ، صاف و غلظت روی در عصاره حاصل توسط دستگاه جذب اتمی تعیین شد. جهت محاسبه درصد حذف عنصر توسط جاذب از محلول فلزی (بازده جذب) (E_d) (رابطه ۱) و ظرفیت جذب تعادلی (Q_e) (رابطه ۲) از روابط زیر استفاده شد:

$$\ln(Q_f - Q_t) = \ln Q_f - K_1 t \quad \text{رابطه (۵)}$$

$$t/Q_t = 1/k_2 Q_f^2 + t/Q_f \quad \text{رابطه (۶)}$$

که در این معادلات Q_f و Q_t به ترتیب بیانگر مقدار یون جذب سطحی شده (mg g^{-1}) بر روی جاذب در زمان های t و در حال تعادل می‌باشند. همچنین k_1 (min^{-1}) ثابت سرعت معادله کاذب درجه یک و k_2 ($\text{g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}$) ثابت سرعت معادله سینتیکی کاذب درجه دو می‌باشد. جهت ارزیابی مدل‌های سینتیکی و ایزوترم‌های جذب در این پژوهش، از ضریب تبیین (r^2) که از طریق رگرسیون خطی بدست آمد، استفاده شد. محاسبات آماری و برازش مدل‌ها توسط نرم افزار SPSS 17.0 و رسم گراف‌ها با استفاده از نرم افزار Excel 2007 انجام شد.

یافته‌ها و بحث

مشخصات گروه‌های عاملی موجود در سطوح بیوچارها

در بررسی گروه‌های عاملی سطحی بیوچارهای مورد مطالعه با FTIR (در شکل ۱ طیف بیوچار کاه گندم و ذرت آورده شده است)، پیک‌های با عدد موجی 3433 ، 3416 ، 3431 ، 3414 و 3420 مربوط به گروه‌های عاملی الکل‌ها و فنول‌ها، آمین‌های نوع اول و دوم و همچنین آمیدها، 2872 ، 2939 ، 2931 و 2877 مربوط به گروه‌های کربونیل و همچنین پیوند کربن-هیدروژن کششی موجود در آلکان‌ها، 1581 ، 1585 ، 1588 ، 1571 و 1590 مربوط به پیوند دوگانه کربن-کربن کششی در آلکان‌ها، 1430 ، 1424 ، 1408 و 1421 مربوط به پیوند کربن-هیدروژن خمشی موجود در آلکان‌ها، 1113 ، 1247 ، 1096 ، 1027 و 1024 مربوط به گروه‌های عاملی کربوکسیل، الکل‌ها، آمین‌های آلیفاتیک، استرها و اترهای با پیوند دوگانه، 873 ، 876 و 870 مربوط به پیوند هیدروژن-کربن خمشی موجود در آلکان‌ها است. پیک‌های یادشده در بالا در هر دو بیوچار کاربردی مشترک بود. پیک با عدد موجی 3033 در بیوچار کاه گندم مربوط به پیوند کربن-هیدروژن کششی موجود در آلکان‌ها است (۲۵).

$$E_a = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad \text{رابطه (۱)}$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times v}{m} \quad \text{رابطه (۲)}$$

که در این معادلات، E_a بازده جذب برحسب درصد، q_e مقدار یون جذب سطحی شده توسط جاذب (میلی‌گرم بر گرم)، C_0 غلظت اولیه روی در محلول (میلی‌گرم در لیتر)، C_e غلظت تعادلی یون روی در محلول (میلی‌گرم در لیتر)، m جرم جاذب (گرم)، و v حجم محلول (لیتر) است. جهت بررسی ایزوترم جذب روی از دو مدل لانگمویر (رابطه ۴) و فرونلیچ (رابطه ۳) استفاده شد. شکل خطی معادلات به صورت زیر می‌باشد:

$$\log Q_e = \log K_f + 1/n \log C_e \quad \text{رابطه (۳)}$$

$$1/Q_e = 1/Q_m + 1/C_e(1/k_1 Q_m) \quad \text{رابطه (۴)}$$

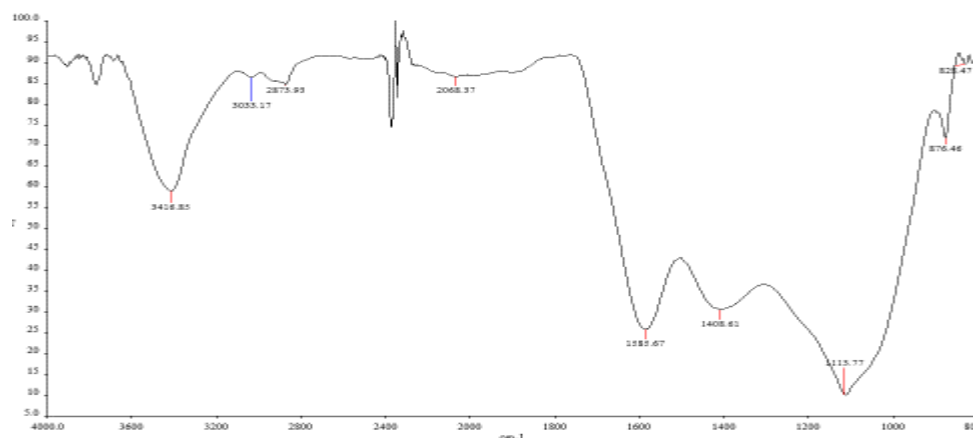
که در این معادلات K_f و n ثابت‌های معادله فرونلیچ، k_1 ثابت معادله لانگمویر در ارتباط با انرژی جذب (L.mg^{-1}) و Q_m (mg.g^{-1}) حداکثر جذب سطحی روی به صورت تک لایه‌ای می‌باشد.

اثر مقدار جاذب

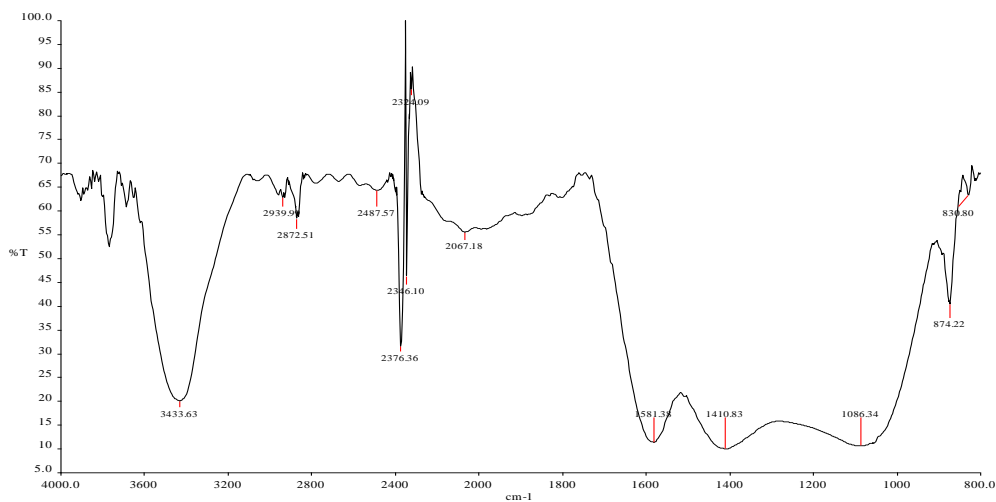
به منظور بررسی اثر مقدار جاذب بر میزان حذف روی از محلول آبی، پنج سطح جاذب شامل 0.05 ، 0.1 ، 0.2 ، 0.4 ، 0.8 و 1.6 گرم از هر جاذب در نظر گرفته شد و به آن‌ها مقدار 40 میلی‌لیتر محلول 100 میلی‌گرم در لیتر روی با pH بهینه افزوده و برای مدت زمان بهینه (بدست آمده از مرحله قبل) در دمای اتاق شیک شد. پس از آن بلافاصله به مدت 15 دقیقه سانتریفیوژ، صاف و غلظت روی در عصاره حاصل توسط دستگاه جذب اتمی تعیین شد.

تعیین مدل‌های سینتیکی جذب

سینتیک جذب روی توسط معادلات سینتیکی شبه درجه یک (۲۳)، (رابطه ۵) و شبه درجه دوم (۲۴)، (رابطه ۶) مورد ارزیابی قرار گرفت. این معادلات از لحاظ ریاضی به صورت زیر بیان می‌شوند:



(الف) (a)



(ب) (b)

نمودار ۱- طیف FTIR بیوچار کاه گندم (الف) و کاه ذرت (ب)

Figure 1- FTIR spectra of wheat straw biochar (a) and corn straw biochar (b)

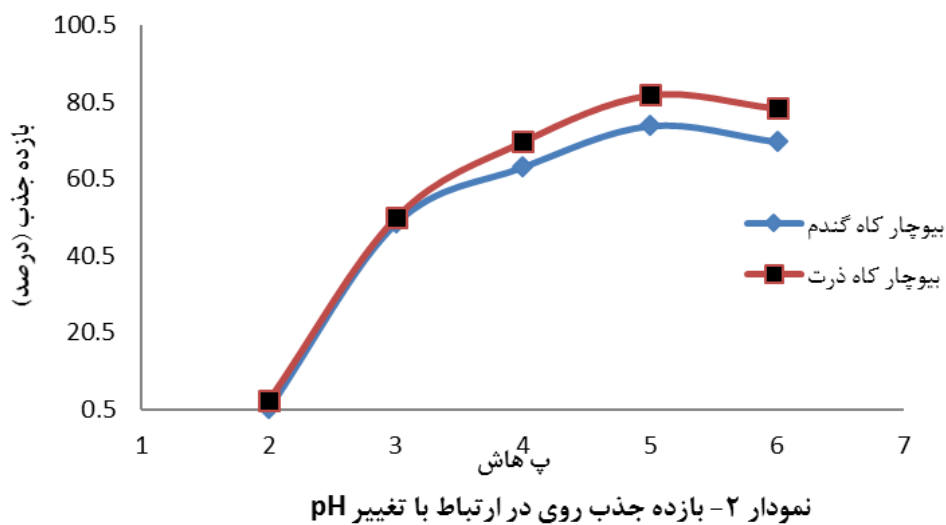
راندمان جذب روی توسط هر دو جاذب کاهش یافت به طوری که میزان آن به ترتیب در بیوچار کاه گندم و ذرت به ۷۸/۸ و ۷۰/۱ درصد رسید. یکی از مهم ترین عوامل موثر بر فرآیند جذب، pH محیط است، زیرا از یک سو یون های هیدروژن به شدت با یون های فلزی برای سایت های جذب رقابت می کنند و از سوی دیگر تعیین کننده شکل شیمیایی یونی فلز و درجه یونیزاسیون

اثر pH بر بازده جذب روی

اثر pH اولیه بر راندمان جذب روی در شکل ۲ نشان داده شده است. با افزایش pH از ۲ به ۵، راندمان جذب روی توسط هر دو نوع بیوچار افزایش یافت و بیش ترین میزان حذف روی از محلول در pH ۵ مشاهده شد که به ترتیب توسط بیوچار کاه گندم و کاه ذرت به میزان ۷۴/۲ و ۸۲/۲ درصد بود. با افزایش pH از ۵ به ۶

میزان نگهداری یون روی بر روی سایت‌های جذب کاهش می‌یابد (۲۸). بنابراین در طول تمام آزمایش‌های جذب در این پژوهش از pH بهینه جذب (۵) استفاده شد. چن و همکاران (۱۶) با کاربرد بیوچارهای کاه ذرت (تولید شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد) و چوب سخت (تولید شده در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد) در حذف روی و مس از محلول‌های آبی مشاهده کردند که با افزایش pH میزان راندمان حذف روی توسط دو جاذب افزایش یافته و pH بهینه جذب روی را pH ۵ گزارش کردند. آنان بیان کردند که در pH بالای ۵ راندمان جذب روی، احتمالاً در نتیجه تشکیل کمپلکس‌های هیدروکسیلی، کاهش یافت. ژیانگ و همکاران (۲۹) با کاربرد دو نوع بیوچار (چوب نرم و سخت تهیه شده در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد) در حذف روی و مس از محلول‌های آبی، نتیجه گرفتند که با افزایش pH اولیه محلول درصد حذف روی از محلول بالا رفته و بیش‌ترین مقدار راندمان جذب روی توسط دو جاذب در pH ۵/۵ مشاهده شد.

جاذب در طول واکنش است (۲۶). کم بودن بازده جذب روی در pH های پایین می‌تواند به این دلیل باشد که در pH پایین گروه‌های عاملی سطحی بیوچار پروتونه شده و به صورت بار مثبت وجود دارند. در این حالت بیش‌تر تمایل جاذب به جذب آنیون است (۲۱). علاوه بر این در pH پایین مقدار زیادی H^+ و H_3O^+ در محلول وجود داشته که ممکن است با کاتیون روی برای جذب بر روی سایت‌های فعال جاذب رقابت‌کنند (۲۷). با افزایش pH بار منفی سطح جاذب در اثر تفکیک گروه‌های عاملی هیدروکسیل و کربوکسیل افزایش می‌یابد و واکنش روی با سایت‌های جذب افزایش می‌یابد. همچنین میزان یون هیدروژن محلول کاهش یافته و رقابت کم‌تری را با یون روی برای جذب بر روی سایت‌های فعال جاذب دارد. علت کاهش کارایی راندمان حذف روی در pH بالای ۵، احتمالاً حاصل تشکیل کمپلکس‌های هیدروکسیلی روی به صورت محلول $(M(OH)^+)$ و نامحلول $(M(OH)_2)$ و رقابت آن با سایت‌های فعال جاذب است، بنابراین

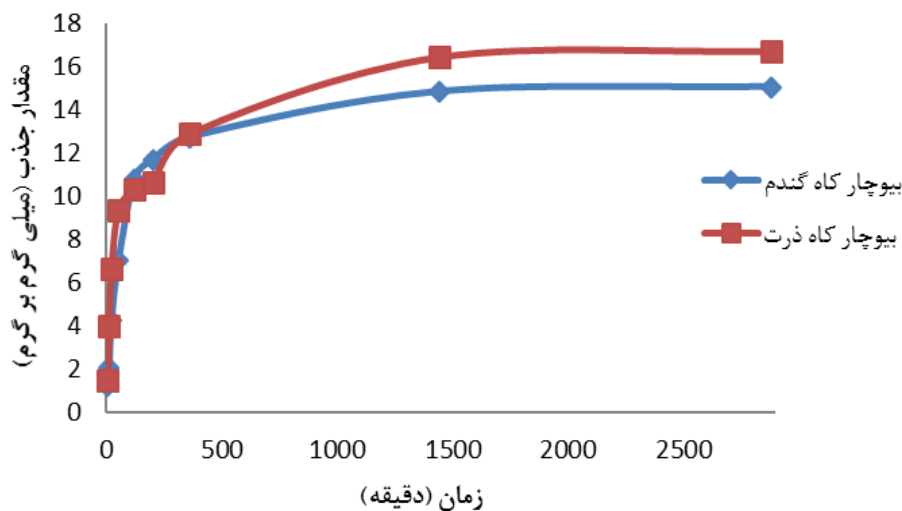


نمودار ۲- بازده جذب روی در ارتباط با تغییر pH
(غلظت محلول فلزی ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و مقدار ۰/۲ گرم جاذب)
Figure 2- Adsorption efficiency of Zn in related to pH changes

اثر زمان تماس بر میزان جذب روی و سینتیک جذب

در همان ۶ ساعت اول توسط هر دو جاذب، از محلول خارج شده است. این الگوی جذب روی بر روی بیوچار (در ابتدا با شیب تند و سپس ملایم) توسط پژوهشگران دیگر نیز با استفاده از بیوچارهای مختلف گزارش شده است (۱۶: ۳۱). تفاوت مقدار روی جذب شده در زمان‌های ۱۴۴۰ و ۲۸۸۰ دقیقه توسط هر دو جاذب از لحاظ آماری در سطح پنج درصد معنی‌دار نبود، بنابراین می‌توان گفت که جذب روی توسط هر دو جاذب در زمان ۲۴ ساعت به حالت تعادل رسیده‌است.

بررسی الگوی جذب روی با زمان نشان داد که هر چه تماس جاذب با محلول آبی بیش‌تر شود، میزان جذب روی از محلول توسط هر دو جاذب افزایش می‌یابد. الگوی جذب روی به این صورت بود که در ابتدا با یک شیب تند تا زمان ۳۶۰ دقیقه پیش رفته و سپس با یک‌شیب ملایم تا زمان ۲۸۸۰ دقیقه ادامه یافت (شکل ۳). درصد نسبت مقدار جذب روی توسط بیوچار کاه ذرت و گندم در زمان ۳۶۰ دقیقه به زمان ۲۸۸۰ دقیقه به ترتیب ۷۷/۱ و ۸۴/۵ بود که در واقع نشان دهنده این است که قسمت عمده روی



نمودار ۳- تاثیر زمان تماس جاذب با محلول بر مقدار جذب روی (مقدار جاذب ۰/۲ گرم، pH ۵ و غلظت محلول ۱۰۰ میلی گرم در لیتر)
Figure 3- Effect of contact time of absorbent with solution on zinc adsorption

روی توسط هر دو جاذب داشتند اما مدل سینتیکی شبه‌درجه دوم به دلیل داشتن ضریب همبستگی بیش‌تر و همچنین اختلاف کم‌تر میان مقدار جذب روی تعادلی محاسبه‌شده توسط مدل (Q_{ft}) و مقدار اندازه‌گیری‌شده در آزمایش (Q_{fe})، مدل مناسب‌تری جهت توصیف جذب روی توسط این دو جاذب می‌باشد که با نتایج چن و همکاران (۱۶) (استفاده از بیوچار چوب سخت جهت حذف روی) و کوئی و همکاران (۳۱) (استفاده از بیوچار گیاهان مختلف در حذف روی) مطابقت دارد. بنابراین با توجه به این نتیجه

سینتیک جذب یک ویژگی مهم جهت توصیف کارایی جذب می‌باشد و اطلاعات مفیدی را درباره مکانیسم جذب عنصر بر روی جاذب در اختیار قرار می‌دهد (۳۰). جهت بررسی مکانیسم جذب و پارامترهای سینتیکی جذب، داده‌های جذب روی توسط هر دو جاذب در مدت زمان‌های مختلف، به مدل‌های سینتیکی شبه‌درجه یک و شبه‌درجه دو برازش دادند که اطلاعات مربوط به هر دو مدل در جدول شماره ۲ آورده شده است. نتایج نشان داد که هر دو مدل سینتیکی برازش خوبی را بر داده‌های جذب

احتمالاً فرایند جذب روی توسط بیوچارهای مورد استفاده در این آزمایش از نوع جذب شیمیایی می باشد، که در این نوع فرآیند جذب ممکن است واکنش های تبادل کاتیونی، کمپلکس شدن و رسوب دخالت داشته باشند (۷).

جدول ۲- پارامترهای سینتیکی جذب روی توسط بیوچار کاه گندم و کاه ذرت

Table 2- The kinetic parameters of zinc adsorption by wheat straw and corn straw biochar

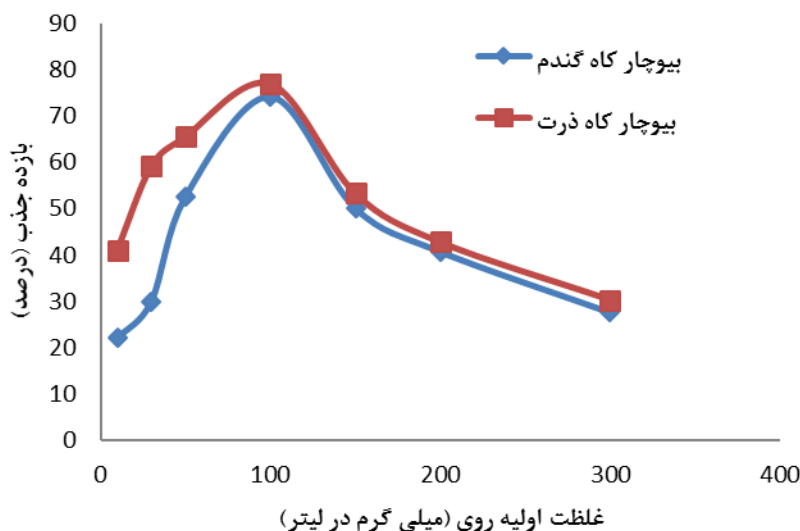
مدل سینتیکی شبه درجه یک				
r^2	$Q_{fe}(mg.g^{-1})$	$Q_{ft}(mg.g^{-1})$	$K_1 (min^{-1})$	
۰/۹۷	۱۵/۰۶	۸/۵۴	۰/۰۰۲۴	بیوچار کاه گندم
۰/۹۶	۱۶/۷۳	۹/۵۱	۰/۰۰۲۰	بیوچار کاه ذرت
مدل سینتیکی شبه درجه دو				
r^2	$Q_{fe}(mg.g^{-1})$	$Q_{ft}(mg.g^{-1})$	$K_2 (mg.g^{-1}.min^{-1})$	
۰/۹۹	۱۵/۰۶	۱۵/۳۸	۰/۰۰۱۰	بیوچار کاه گندم
۰/۹۹	۱۶/۷۳	۱۷/۰۹	۰/۰۰۰۹	بیوچار کاه ذرت

Q_{ft} مقدار جذب روی تعادلی تخمین زده شده توسط مدل Q_{fe} مقدار جذبی روی تعادلی اندازه گیری شده در آزمایش

اثر غلظت اولیه روی بر بازده جذب و مطالعه ایزوترم جذب روی

قادرند با موقعیت های جذب موجود بر سطح جاذب برهم کنش داشته باشند و لذا بازده جذب بیش تر است. با افزایش غلظت اولیه هر چه مقدار وزنی جذب بالا رفته، اما چون نسبت جاذب به محلول ثابت است، به دلیل اشباع بودن سایت های تبدالی توسط ماده جذب شونده، در غلظت های بالا بازده جذب کاهش یافته است. این امر به دلیل این است که در ابتدا سایت های تبدالی زیاد است و سبب افزایش در جذب روی می شود و با کاهش یافتن سایت های تبدالی در جاذب، بازده جذب کاهش می یابد.

همان طور که در شکل ۴ مشخص است با افزایش غلظت روی از ۱۰ به ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، بازده جذب روی توسط بیوچار کاه گندم از ۲۲ به ۷۴/۲۳ درصد و بیوچار کاه ذرت از ۴۱ به ۷۷/۱۳ درصد رسید این درحالی است که با افزایش غلظت اولیه روی از ۱۰۰ به ۳۰۰ میلی گرم در لیتر به تدریج بازده جذب روی کاهش پیدا کرد تا مقدار آن به ترتیب به ۲۷/۵۴ و ۳۰/۲۱ درصد توسط بیوچار کاه گندم و کاه ذرت رسید. در غلظت های پایین روی، سطح ویژه و سایت های تبدالی جاذب بیش تر بوده و یون های روی



نمودار ۴- تاثیر تغییر غلظت اولیه روی بر بازده جذب

(مقدار جاذب ۰/۲ گرم و PH ۵)

Figure 4- Effect of initial concentration change of Zn on adsorption efficiency

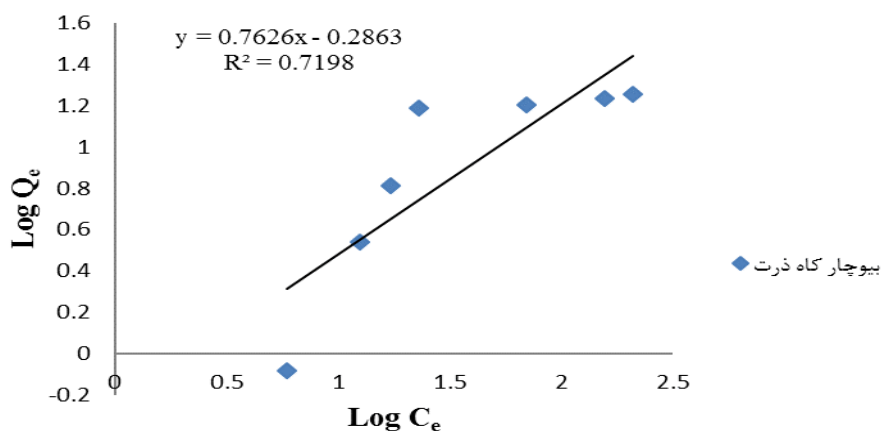
$$R_L = 1 / (1 + K_f C_0)$$

که K_f (لیتر بر میلی گرم) ثابت لانگمویر و C_0 (میلی گرم در لیتر) غلظت اولیه ماده جذب شونده است. $R_L > 1$ ، مدل برای فرایند جذب غیر قابل قبول، $R_L = 1$ ، مدل جذب خطی، $0 < R_L < 1$ ، جذب قابل قبول و مطلوب، و اگر R_L برابر با صفر باشد، جذب برگشتناپذیر است. در این پژوهش در محدوده غلظتی ۱۰ تا ۳۰۰ میلی گرم روی در لیتر، برای بیوچار کاه ذرت این شاخص بین ۰/۱۹ تا ۰/۸۷ و برای کاه گندم بین ۰/۲۳ تا ۰/۹۰ بود که نشان دهنده مطلوبیت جذب روی توسط مدل لانگمویر به وسیله دو نوع بیوچار کاربردی است. به عبارتی دیگر، این دو نوع بیوچار قادرند در حد قابل قبولی عنصر روی را از محلول های آبی حذف کنند. سیسیویو و همکاران (۳۵) نیز در بررسی حذف مس از محلول های آبی از طریق خاکستر آتشفشانی مقدار این پارامتر را برای محدوده غلظتی ۵۰ تا ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر بین ۰/۱۹ تا ۰/۷۰ گزارش کردند و بیان داشتند که جذب عنصر مس از محلول های آلوده به این عنصر به صورت مطلوب و قابل قبول

شکل ۵ و ۶ به طور نمونه برازش مدل های ایزوترم جذب روی (لانگمویر و فروندلیچ) توسط بیوچار کاه ذرت را نشان می دهد. همچنین جدول ۳ پارامترهای محاسبه شده این دو مدل را نشان می دهد. ضریب همبستگی مدل لانگمویر در هر دو بیوچار به طور محسوسی بیش تر از ضریب همبستگی مدل فروندلیچ بود. بنابراین در هر دو بیوچار مدل لانگمویر توصیف بهتری را از جذب روی در دمای یکسان ارایه کرد که با نتایج دیگر پژوهشگران در استفاده از بیوچارهای مختلف در جذب روی از محلول های آبی مطابقت دارد (۱۶؛ ۳۲؛ ۱۳). بیوچارهای مورد استفاده در این آزمایش در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد تهیه شدند که به احتمال زیاد در این دما درجه بالایی از تبلور کربن ایجاد شده که انتظار می رود در نتیجه تشکیل بلورهای توربوآستار تیک باشد (۳۳) که شاید دلیلی بر تناسب بهتر داده های جذب روی بر مدل لانگمویر باشد. شاخص ضریب تاخیر (R_L) (۳۴) جهت بررسی قابلیت استفاده معادله لانگمویر به کار می رود. این شاخص به صورت زیر تعریف می شود:

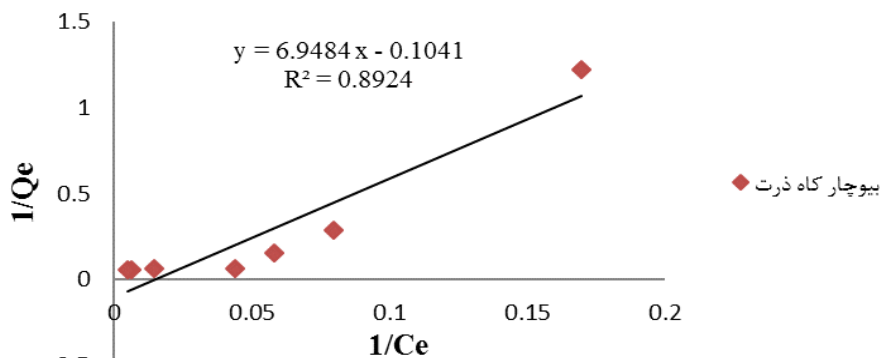
جذب شدن بر روی بیوچار کاه ذرت بیشتر از بیوچار کاه گندم است. حداکثر ظرفیت جذب روی (Q_m) توسط بیوچار کاه گندم و ذرت به صورت تک لایه‌ای به ترتیب برابر با ۶/۷۷ و ۹/۶۰ میلی گرم بر گرم بود که در جدول ۴ نتایج تحقیقات پژوهشگران دیگر در ارتباط با حداکثر ظرفیت جذب روی با استفاده از بیوچارهای مختلف با مطالعه حاضر مقایسه شده است.

انجام گرفته است. پارامتر K_1 در معادله لانگمویر نشان دهنده تمایل جذب یک عنصر بر روی جاذب و متناسب با انرژی جذب است. مقدار این پارامتر در بیوچار کاه ذرت بیشتر از بیوچار کاه گندم بود که نشان دهنده این است که عنصر روی با انرژی بیشتری به سطوح بیوچار کاه ذرت متصل است و ثابت تفکیک پایین تری دارد. همچنین با توجه به این پارامتر می توان گفت که تمایل روی به



نمودار ۵- برازش مدل ایزوترم جذب فروندلیچ توسط بیوچار کاه ذرت
(مقدار جاذب ۰/۲ گرم، pH ۵ و زمان ۲۴ ساعت)

Figure 5- Fitting of ferondlich isotherm model by corn straw biochar



نمودار ۶- برازش مدل ایزوترم جذب لانگمویر توسط بیوچار کاه ذرت
(مقدار جاذب ۰/۲ گرم، pH ۵ و مدت زمان ۲۴ ساعت)

Figure 6- Fitting of langmuir isotherm model by corn straw biochar

جدول ۳- پارامترهای ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ جذب روی توسط بیوچار کاه گندم و کاه ذرت

Table 3- The parameters of feronlich and Langmuir isotherms for zinc by corn straw and wheat straw biochar

مدل لانگمویر			
r^2	Q_m (mg. g ⁻¹)	K_l (l. mg ⁻¹)	
۰/۹۰	۶/۷۷	۰/۰۱۱	بیوچار کاه گندم
۰/۸۹	۹/۶۰	۰/۰۱۵	بیوچار کاه ذرت
مدل فروندلیچ			
r^2	n	K_f	
۰/۶۶	۱/۰۵	۰/۱۹	بیوچار کاه گندم
۰/۷۲	۱/۳۱	۰/۵۲	بیوچار کاه ذرت

جدول ۴- حداکثر ظرفیت جذب تک لایه ای روی توسط بیوچارهای مختلف

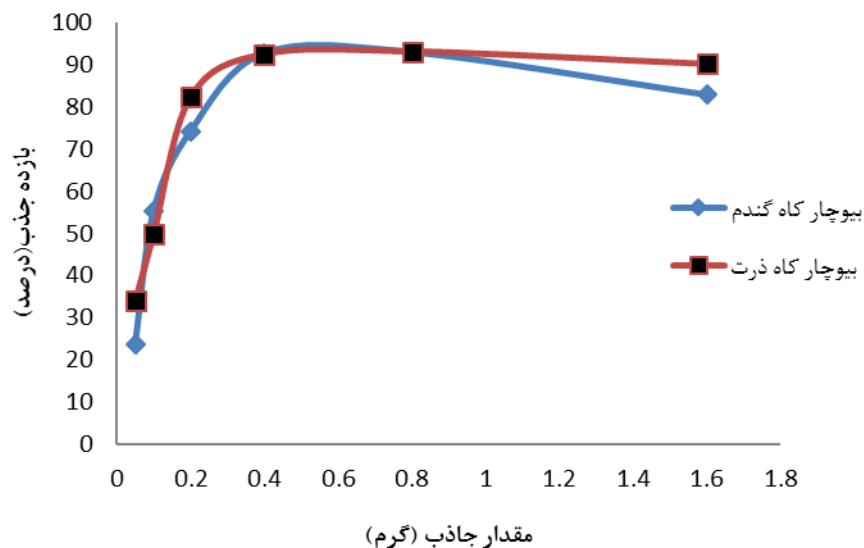
Table 4- Maximum monolayer adsorption of zinc by different biochars

منبع	ظرفیت جذب (میلی گرم در گرم)	دمای تشکیل (سانتی گراد)	pH اولیه	نوع ماده اولیه
ژو و همکاران (۱۵)، ۲۰۱۳	۳۲/۳۶	۳۵۰	۵	کود دامی
ژو و همکاران (۱۵)، ۲۰۱۳	۶/۴۱	۳۵۰	۵	سبوس برنج
پارک و همکاران (۱۳)، ۲۰۱۶	۲۱	۷۰۰	۷	بقایای کنجد
ژیانگ و همکاران (۳۰)، ۲۰۱۶	۱/۰۰	۷۰۰	۵/۵	چوب نرم
ژیانگ و همکاران (۳۰)، ۲۰۱۶	۲/۳۱	۷۰۰	۵/۵	چوب سخت
پژوهش حاضر	۶/۷۷	۵۰۰	۵	کاه گندم
پژوهش حاضر	۹/۶۰	۵۰۰	۵	کاه ذرت

اثر مقدار جاذب بر بازده جذب روی

افزایش می‌یابد. همچنین دلیل کاهش راندمان جذب در اثر افزایش مقدار جاذب از ۰/۸ به ۱/۶ گرم، ممکن است به علت هم‌پوشانی و تجمع مواد جاذب در کنار یکدیگر و در نتیجه کاهش مقدار کل سطح جاذب و نقاط جذب قابل دسترس باشد که در نهایت سبب کاهش راندمان جذب روی خواهد شد (۳۶). چن و همکاران (۳۷) بیان کردند که با افزایش مقدار جاذب (بیوچار لیجن فاضلاب تهیه شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد) تا ۰/۲ درصد، راندمان جذب کادمیم توسط جاذب از محلول آبی افزایش و پس از آن با افزایش مقدار جاذب از ۰/۲ تا ۱ درصد به‌طور مستمر راندمان جذب کادمیم کاهش یافت.

همان‌طور که در شکل ۷ مشخص شده است با افزایش مقدار جاذب از ۰/۰۵ گرم به ۰/۸ گرم راندمان حذف روی از محلول توسط بیوچار کاه گندم از ۲۳/۷ درصد به ۹۲/۹ درصد و توسط بیوچار کاه ذرت از ۳۳/۸ به ۹۳/۲ درصد رسید. این درحالی است که با افزایش مقدار هر دو جاذب از ۰/۸ گرم به ۱/۶ گرم میزان حذف روی از محلول توسط بیوچار کاه گندم به ۸۲/۸ و توسط بیوچار کاه ذرت به ۹۰/۱ درصد کاهش یافت. این پدیده را می‌توان این‌طور تفسیر کرد که با افزایش مقدار جاذب تا ۰/۸ گرم به دلیل احتمال برخورد بیش‌تر جاذب با کاتیون روی، افزایش سطح جاذب و سایت‌های تبدالی در دسترس، میزان راندمان جذب



نمودار ۷- تاثیر مقدار جاذب بر بازده جذب
(غلظت اولیه روی ۱۰۰ میلی گرم در لیتر و pH ۵)

Figure 7- Effect of amount of adsorbent on adsorption efficiency

نتیجه‌گیری کلی

جذب بیشینه روی بر سطوح این دو جاذب زیستی، pH ۵ بود. همچنین با افزایش مقدار کاربرد جاذب‌ها تا سطح ۰/۸ گرم راندمان حذف روی افزایش یافت درحالی‌که با افزایش مقدار جاذب

در این مطالعه توانایی و قابلیت حذف روی به وسیله دو نوع بیوچار حاصل از بقایای کشاورزی (کاه‌گندم و کاه‌ذرت) در شرایط مختلف مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که pH بهینه برای

دیگر عناصر سنگین توسط این دو نوع بیوچار و بیوچارهای دیگر حاصل از مواد آلی طبیعی مورد ارزیابی و بررسی قرار گیرد.

References

1. Barakat, M.A. 2011. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 4: 361-377.
2. Kumar, R., Rani, M., Gupta, H., Gupta, B. 2014. Trace metal fractionation in water and sediments of an urban river stretch. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 26: 200-209.
3. Bhattacharya A.K., Mandal S.N., Das S.K., 2006. Adsorption of Zn (II) from aqueous solution by using different adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, 123: 43-51.
4. Li, Y., Yue, Q., Gao, B. 2010. Adsorption kinetics and desorption of Cu (II) and Zn (II) from aqueous solution onto humic acid. *Journal of Hazardous Material*, 178: 455-461.
5. Hu, X., Ding, Z.H., Zimmerman, A.R., Wang, S.S., Gao, B. 2015. Batch and column sorption of arsenic onto iron-impregnated biochar synthesized through hydrolysis. *Water Resources*, 68: 206-216.
6. Zhou, Y.M., Gao, B., Zimmerman, A.R., Chen, H., Zhang, M., Cao, X.D. 2014. Biochar supported Zero valent iron for removal of various contaminants from aqueous solutions. *Bioresource Technology*, 152: 538-542.
7. Wang, F., Wang, H., Al-Tabbaa, A. 2014. Leachability and heavy metal speciation of 17-year old stabilised/solidified contaminated site

به ۱/۶ گرم میزان بازده جذب روی توسط هر دو جاذب نسبت به سطح ۰/۸ گرم کاهش یافت که احتمالاً در اثر کاهش مقدار کل سطح جاذب در اثر هم‌پوشانی و تجمع جاذب‌ها و کاهش نقاط تبدیلی قابل دسترس می‌باشد. نتایج حاکی از آن بود که با افزایش زمان تماس جاذب با محلول آبی میزان حذف روی به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای توسط هر دو جاذب افزایش یافت تا این‌که در زمان ۲۴ ساعت به حالت تعادل رسید. داده‌های جذب روی به وسیله هر دو بیوچار برازش بهتری را به مدل سینتیکی شبه‌درجه دوم نسبت به مدل سینتیکی شبه‌درجه یک داشتند که بیان‌گر این است که جذب روی توسط این دو جاذب عمدتاً از نوع شیمیایی است و فرایندهای فیزیکی در جذب روی توسط این دو جاذب کم‌تر نقش دارند. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه روی در محلول آبی تا ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، راندمان حذف روی افزایش و پس از آن با افزایش غلظت تا ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر، بازده جذب روی کاهش یافت که می‌تواند در اثر اشباع شدن سایت‌های تبدیلی دو جاذب در غلظت‌های بالا باشد. با توجه به ضریب تبیین محاسبه شده، مدل هم‌دمای لانگمویر فرایند جذب روی توسط هر دو جاذب را نسبت به مدل فروندلیچ به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای بهتر توصیف کرد. حداکثر ظرفیت جذب روی توسط بیوچار کاه‌گندم ۶/۷۷ میلی‌گرم بر گرم و برای بیوچار کاه‌ذرت ۹/۶۰ میلی‌گرم بر گرم بود که به‌طور متوسط نسبت به بیوچارهای مختلف کاربردی در دیگر پژوهش‌ها، ظرفیت جذب قابل قبولی را داشت. با توجه پارامتر K_L معادله لانگمویر، تمایل جذب روی توسط بیوچار کاه‌ذرت نسبت به بیوچار کاه‌ذرت بیش‌تر بود. با توجه به نتایج این تحقیق، به‌نظر می‌رسد که بیوچارهای حاصل از کاه‌گندم و ذرت می‌توانند به عنوان یک جاذب زیستی موثر، ارزان قیمت، فراوان، قابل دسترس و دوست با محیط زیست در حذف روی از پساب‌های صنعتی و عدم انتقال آن به خاک و آب‌های زیرزمینی استفاده شود. پیشنهاد می‌شود که در تحقیقات آتی اثر دما، یون‌های رقیب و محیط‌های الکترولیت بر فرایند جذب روی و

- water: a review. *Chemosphere*, 99: 19-33.
13. Park, J.H., Ok, Y.S., Kim, S.H., Cho, J.S., Heo, J.S., Ronald, D., Seo, D.C. 2016. Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions. *Chemosphere*, 142: 77-83.
 14. Mantonanaki, A., Pelleria, F.M., Gidarakos, E. 2015. Use of biochar generated from spent coffee grounds for the removal of Zn (II) from Aqueous Solutions. Proceedings of the 14th International Conference on Environmental Science and Technology Rhodes, Greece, 3-5 September.
 15. Xu, X., Cao, X., Zhao, L. 2013. Comparison of rice husk- and dairy manure derived biochars for simultaneously removing heavy metals from aqueous solutions: Role of mineral components in biochars. *Chemosphere*, 92: 955-961.
 16. Chen, X., Chen, G., Chen, L., Chen, Y., Lehmann, J., McBride, M.B., Hay, A.G. 2011. Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. *Bioresource. Technology*, 102: 8877-8884.
 17. Mendez, A., Gomez, A., Paz-Ferreiro, J., Gasco G. 2012. Effects of sewage sludge biochar on plant metal availability after application to a Mediterranean soil. *Chemosphere*, 89: 1354-1359.
 18. Melo, C.A., Coscionc, A.R., Aberu, C.A., Puga, A.P., Camargo, O.A. 2013. Influence of pyrolysis temperature on cadmium and zinc sorption capacity of soils. *Journal of Hazardous Materials*, 278: 144-151.
 8. Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y.S., Pittman, C.U., 2014. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – a critical review. *Bioresource Technology*, 160: 191-202.
 9. Ahmad, M., Lee, S.S., Lim, J.E., Lee, S.E., Cho, J.S., Moon, D.H., Hashimoto, Y., Ok, Y.S. 2014a. Speciation and phytoavailability of lead and antimony in a small arms range soil amended with mussel shell, cow bone and biochar: EXAFS spectroscopy and chemical extractions. *Chemosphere*, 95: 433-441.
 10. Uchimiya, M., Lima, I.M., Thomas Klasson, K., Chang, S.C., Wartelle, L.H., Rodgers, J.E., 2010. Immobilization of heavy metal ions (CuII, CdII, NiII, and PbII) by broiler litter-derived biochars in water and soil. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 58: 5538-5544.
 11. Mohan, D., Pittman, J., Bricka, C.U., Smith, M., Yancey, F., Mohammad, B., Steele, J., Alexandre-Franco, P.H., Gomez-Serrano, M.F., Gong, V. 2007. Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production. *Journal of Colloid Interface Science*, 310: 57-73.
 12. Ahmad, M., Rajapaksha, A.U., Lim, J.E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanag, M., Lee, S.S., Ok, Y.S. 2014b. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and

- Adsorption Science and. Technology, 18: 639-650.
25. Larkin, P. 2011. Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation. Elsevier.
 26. Yu, J.X., Wang, L.Y., Chi, R.A., Zhang, Y.F., Xu, Z.G., Guo, J. 2013. Competitive adsorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ on magnetic modified sugarcane bagasse prepared by two simple steps. *Appl. Surf. Sci.*, 268: 163-170.
 27. Lu, H., Zhang, W., Yang, Y., Huang, X., Wang, S., Qiu, R. 2012. Relative distribution of Pb²⁺ sorption mechanisms by sludge-derived biochar. *Water Resources*, 46: 854-862.
 28. Sari, A., Tuzen, M., Uluözlü, O.D., Soylak, M. 2007. Biosorption of Pb (II) and Ni (II) from aqueous solution by lichen (*Cladonia furcata*) biomass. *Biochemical Engineering Journal*, 37: 151-158.
 29. Jiang, S., Huang, L., Tuan, A.H., Ok, Y.S., Rudolph, V., Yang, H., Zhang, D. 2016. Copper and zinc adsorption by softwood and hardwood biochars under elevated sulphate-induced salinity and acidic pH conditions. *Chemosphere*, 142: 64-71.
 30. Boutsika, L.G., Karapanagioti, H.K., Manariotis, I.D. 2014. Aqueous mercury sorption by biochar from malt spent rootlets. *Water, Air, Soil Pollution*, 225: 1-10.
 31. Cui, X., Hao, H., Zhang, C., Hec, Z., Yang, X., 2016. Capacity and mechanisms of ammonium and cadmium sorption on different wetland-plant derived biochars. *Science of the Total Environment*, 539: 566-575.
 19. Sun, Y., Gao, B., Yao, Y., Fang, J., Zhang, M., Zhao, Y., Chen, H., Yang, L. 2014. Effect of feedstock type, production method and pyrolysis temperature on biochar and hydrobiochar properties. *Chemical Engineering Journal*, 240: 574-578.
 20. Yang, X., Liu, J., McGrouther, K., Hung, H., Lu, K., Gao, X., He, L., Lin, X., Che, L., Ye, Z., Wang, H. 2015. Effect of biochar on the extractability of heavy metals (Cd, Cu, Pb, and Zn) and enzyme activity in soil. *Environmental Science and Pollution Research*, 22: 3183-3190.
 21. Abdelhafez, A., Li, J., Abbas, H.H. 2014. Feasibility of biochar manufactured from organic waste on the stabilization of heavy metals in a metal smelter contaminated soil. *Chemosphere*, 117: 66-71.
 22. Ding, Z., Hu, X., Wan, Y., Wang, S., Gao, B. 2015. Removal of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel from aqueous solutions by alkali-modified biochar: Batch and column tests. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15: 300-307.
 23. Febrianto, J., Kosasih, A.N., Sunarso, J., Ju, Y.H., Indraswati, N., Ismadji, S. 2009. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, 162: 616-645.
 24. Ho, Y.S., McKay, G., Wase, D.A.J., Foster, C.F. 2000. Study of the sorption of divalent metal ions on the peat. *Bio Resources*, 8: 4992-5004.

35. Siswoyo, E., Firachmatika, A., Kautsar, R.B. 2016. Removal of Cu (II) in Water by Using Adsorbent Based on Volcanic Ash of Mount Kelud in Indonesia. *International Journal of Environmental Science and Development*, 7: 657-660.
36. Kılıc, M., Kırbıyık, I., Özge, C., Ays, E.P., Pütün, E. 2013. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by bio-char, a by-product of pyrolysis. *Applied Surface Science*, 283: 856-862.
37. Chen, T., Zhang, Y., Wang, H., Lu, W., Zhou, Z., Zhang, Y., Ren, L. 2014. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge. *Bioresource Technology*, 164: 47-54.
32. Xu, X., Cao, X., Zhao, L. 2013. Comparison of rice husk- and dairy manure-derived biochars for simultaneously removing heavy metals from aqueous solutions: Role of mineral components in biochars. *Chemosphere*, 92: 955-961.
33. Keiluweit, M., Nico, P.S., Johnson, M.G., Kleber, M. 2010. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). *Environmental Science and Technology*, 44: 1247-1253.
34. Li, Q., Zheng, T., Wang, P., Jiang, J., Li, N. 2010. Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. *Chemical Engineering Journal*, 157: 348-356.