

اختيار الشروط المثلى للامتزاز المتزامن لأيونات الرصاص والكاديوم من المحاليل المائية باستخدام قشور البرتقال كسطح ماز

د. هاجر نصر ناصر*

د. فaten علاء الدين**

زينب علي غصون***

تاريخ الإيداع 22 / 6 / 2017. قُبِلَ للنشر في 18 / 12 / 2017

□ ملخص □

تناول البحث إمكانية إزالة أيونات المعادن الثقيلة (Cd, Pb) من المحاليل المائية باستخدام طريقة الامتزاز على قشور الحمضيات (البرتقال) التي تعدّ من المخلفات الصلبة والمتوفرة بكثرة خاصة في الساحل السوري فضلاً عن سهولة استخدامها بكلفة منخفضة، حيث تمّ العمل على تحديد شروط الامتزاز الأمثل والمتزامن لكل من أيونات الرصاص والكاديوم على سطح قشور البرتقال (الجافة، الطرية). حددت تراكيز الأيونات المدروسة باستخدام الطريقة الفولط أمبيرومترية (DPASV) ذات الحساسية والدقة العاليتين. بيّنت النتائج أنّ شروط الامتزاز الأمثل كانت عند قرينة الحموضة 5 = pH، وزمن التوازن 60 min، وبتركيز ابتدائي (50- 200 ppm) C_0 ولوحظ بتطبيق نماذج الامتزاز لكل من لانغموير وفروندليتش بأنّ أنموذج فروندليتش هو الأنسب للتعبير عن عملية الامتزاز الحاصلة لأيونات Pb على سطح قشور البرتقال الطرية والجافة، وعملية الامتزاز الحاصلة لأيونات Cd على سطح القشور الطرية بينما أنموذج لانغموير هو الأنسب لوصف امتزاز أيونات Cd على سطح القشور الجافة. طبقت الطريقة بشروطها المختارة على عينات واقعية من مياه صرف معالجة وصناعية فأبدت تجاوباً مميزاً كطريقة تنقية للأوساط المائية.

الكلمات المفتاحية: المعادن الثقيلة، أيونات الرصاص، أيونات الكاديوم، الامتزاز، قشور البرتقال.

*أستاذ- رئيسة قسم الكيمياء البيئية - المعهد العالي لبحوث البيئة - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

** مدرس - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

*** طالبة دراسات عليا (ماجستير) - قسم الكيمياء البيئية - المعهد العالي لبحوث البيئة - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

Choose the optimum conditions for the simultaneous adsorption of the lead and cadmium ions orange peel as a adsorption surface.

Dr. Hajar Naser Nasser*
Dr. Faten Mohammad Alaeddin**
Zainab Ali Ghosoun***

(Received 22 / 6 / 2017. Accepted 18 / 12 /2017)

□ ABSTRACT □

The study investigated the possibility of removing heavy metal ions (Cd, Pb) from aqueous solutions using adsorption method on the citrus peel (orange), which is a solid waste available in abundance especially in the Syrian coast as well as easy to use at low cost. The optimal conditions for the simultaneous adsorption of the ions (Cd²⁺, Pb²⁺) on the surface of orange peel (dry, soft) were determined. The concentration of ions was determined using (DPASV) method Which is characterized by Sensitivity and high accuracy. The results showed that the optimum adsorption conditions were at pH = 5 , equilibrium time = 60 min, and the initial concentration is (C₀ = 50-200) ppm, The application of the Langmuir and Frenlich models showed that Frenlich model is best fitted for expressing the adsorption of Pb ions on the surface of dry and soft orange peel and for expressing the adsorption of Cd ions on the surface of soft orange peel , Langmuir model is best fitted for expressing the adsorption of Cd ions on the surface of dry orange peel.

The method applied its selected terms to realistic samples of processed and industrial waste water, which showed a unique response as a purification method for the water media.

Keywords: Heavy metals, lead ions, cadmium ions, adsorption, orange peel.

* Professor - Head of Dep. of Environmental Chemistry - Higher Institute of Environmental Research - Tishreen University - Lattakia - Syria.

** Assistant Professor, Dep. of Chemistry – Faculty of Sciences – Tishreen University.

*** Postgraduate student - Dep of Environmental Chemistry - Higher Institute of Environmental Research - Tishreen University - Lattakia – Syria

مقدمة:

تشكل المعادن الثقيلة خطراً يهدد صحة الإنسان حتى ولو وجدت بتركيز منخفض، وذلك لعدم تحللها بيولوجياً، وتراكمها في أجسام الكائنات الحية مسببةً أمراض مختلفة، واضطرابات وراثية، بالإضافة إلى الآثار البيئية الضارة [1, 2, 3, 4] حيث أنها تتراكم في الجسم البشري بعد التعرض لها بالطرائق المختلفة [5, 6] وقد أدى التطور الصناعي السريع إلى زيادة تلوث البيئة بهذه المعادن، مما تسبب في تلوث الهواء والتربة والمياه [7]. تتعدد مصادر التلوث بالمعادن الثقيلة فمنها ناتج عن مخلفات الصناعة أو عن الأسمدة، والمبيدات، وحرق القمامة واحتراق الغابات، أو الانتقال من الهواء إلى الماء. ولاسيما الرصاص والكاديوم والزرنيخ والنحاس والزنك ونقص بالذبح هنا التي توجد أكثر من غيرها في المحاليل المائية والمياه العادمة ولو كانت بتركيز منخفض مثل الرصاص والكاديوم _ مجال هذه الدراسة_ [8].

يؤدي تعرض الإنسان للرصاص، حتى بمستويات منخفضة نسبياً، إلى ظهور مشاكل صحية مثل فقر الدم وتلف في الجهاز العصبي وتخريب الكلية كما يؤثر في الأطفال بشكل كبير مسبباً ضعف التطور الذهني والبدني لديهم [9]، في حين يكمن خطر عنصر الكاديوم على جسم الإنسان لكون عملية طرحه معدومة تقريباً، فضلاً عن أنه يتحد مع بعض أنواع البروتينات ويتراكم في الكبد والطحال والكلية، كما يمكن له أن يحل محل عنصر الزنك في بعض الأنزيمات التي تقوم بوظائف حيوية هامة في جسم الإنسان وبالتالي تفقد هذه الأنزيمات قدرتها الحيوية، وبسبب تشابه الكاديوم مع الكالسيوم فإنه يترسب معه في العظام على شكل ثلاثي فوسفات الكاديوم وهذا بدوره يؤدي إلى هشاشة العظام وحدوث أضرار بالغة على العمود الفقري [10].

ونظراً لخطورة هذه المعادن وتأثيراتها على الصحة والبيئة لاسيما البيئة المائية أولى الباحثون اهتماماً كبيراً لأساليب التخلص منها وإزالتها باتباع عمليات معالجة أو استرجاع لهذه المعادن من محاليلها المائية آخذين بعين الاعتبار المردود الاقتصادي لهذه العمليات، استخدمت كثير من التقانات كالترسيب الكهربائي، التناضح العكسي، التبادل الأيوني، الاستخلاص، الامتزاز، و التحليل الكهربائي باستخدام الأغشية وغيرها. ولكن ما يحد من استخدام هذه التقنيات هو الحصول على تركيز منخفض من المعادن أو التكلفة المرتفعة أو استخدام إضافات كيميائية تزيد نسبة التلوث بالمواد الصلبة أو السائلة المطروحة مما يعقد مشكلة النفايات النهائية [11].

وجد أن استخدام النظم البيولوجية (البكتيريا والطحالب والخمائر والفطريات) تلقى اهتماماً متزايداً، في مجال إزالة هذه المعادن، وذلك بسبب الأداء الجيد، والتكلفة المنخفضة، فضلاً عن أنها متاحة وبكميات كبيرة، على عكس عمليات التبادل الأيوني والتناضح العكسي وغيرها التي تعد مكلفة سواءً من حيث التطبيق أو عمليات الصيانة الدورية [12]. كما أن العديد من الدراسات أكدت إمكانية استخدام قشور المحاصيل الزراعية في امتزاز المواد السامة من المياه [13] نذكر منها: قشور القمح [14]، قشور الموز [15]، والرمان [16]، البطاطا [17]، قشور اللوز [18]، قشور الأرز [19] وغيرها.

أهمية البحث وأهدافه:

• أهمية البحث: تأتي أهمية هذا البحث بكونه يتناول مادة طبيعية (قشور البرتقال) متوفرة بكميات كبيرة في سورية وهي عبارة عن مخلفات، وبالتالي ذات كلفة قليلة يمكن استخدامها لإزالة أيونات العناصر الثقيلة من المياه.

• هدف البحث: يهدف هذا البحث إلى : دراسة العوامل المؤثرة على عملية إزالة أيونات Pb^{+2} و Cd^{+2} باستخدام قشور البرتقال (طرية وجافة) والحصول على أفضل شروط لإزالة هذه العناصر وتطبيقها على عينات من المياه الواقعية.

طرائق البحث ومواده:

1- الأجهزة والأدوات والمواد المستخدمة:

- جهاز التحليل الفولط أمبيرومترى Metrohm 746 VA Trace Analyzer من إنتاج شركة Metrohm مرفق بخلية تحليل طراز 747 VA ومتصل بالحاسوب.
- جهاز تهضيم بالأشعة فوق البنفسجية 705 UV Digester من إنتاج شركة Metrohm.
- جهاز هزاز للعينات Shaker إنتاج شركة GFL.
- جهاز طيف الأشعة تحت الحمراء FTIR من نوع Sasco 400 plus.
- مجففة حرارية: Desiccator من طراز Carbolite – Euro therm
- جهاز قياس قرينة الحموضة pH نوع Sartorius طراز PB-11.
- ميزان تحليلي حساس نوع Sartorius حساسيته 0.01mg.
- ماصات ميكروية ISOLAB Micro Pipets ذات سعات 20-200µ و 100-1000µ.
- أدوات زجاجية مختلفة (دوارق، بياشر، أنابيب زجاجية، ماصات، اسطوانات مدرجة....).
- محاليل عيارية للرصاص $Pb(NO_3)_2$ والكاديوم $Cd(NO_3)_2$ والزنك $Hg(NO_3)_2$ إنتاج شركة Merck.
- محاليل حمضية: حمض خل ثلجي %99.5 SDFCL، حمض آزوت %65 Merck، حمض كلور الماء %35 Scharlau، حمض كبريت %96 ACROS.
- ماء أوكسجيني %30 PORLABO.
- محلول الأمونيا (NH₄OH) %30 SDFCL.
- خلاص الصوديوم المائية (CH₃COONa.3H₂O) %99.0 Avonchem.uk.
- كلوريد الأمونيوم %99.0 TEKKIM.
- غاز نتروجين %99.999.

2- تحضير العينات:

حضرت العينات المدروسة بوضع كمية قدرها 1 g من القشور الطرية أو الجافة في أرلينة سعة 50 ml تحوي محلول العينة (Pb^{2+} و Cd^{2+}) ذات تركيز ابتدائي معلوم C_0 عند سرعة اهتزاز ثابتة في درجة حرارة المختبر 25 C° وذلك حتى بلوغ التوازن.

3- الامتزاز:

أجريت عملية الامتزاز بالطريقة الساكنة (Batch method). حضر محلول قياسي لكل من أيونات الرصاص والكاديوم باستخدام نترات الرصاص ونترات الكاديوم وبتركيز 1000 mg/l لكل منهما (المحلول الأم)، ثم حضرت محاليل لأيونات الرصاص والكاديوم بتركيز مختلف بطريقة التمديد للمحلول الأم.

أخذ حجم محدد 50 ml لكل من محلولي الرصاص والكاديوم ذو تركيز معلوم وأضيف إلى هذا الحجم كمية 1g من العينة المحضرة من القشور مع التحريك المستمر حتى التوازن ومن ثم رشح المحلول وتم تعيين التركيز المتبقي لأيونات الرصاص والكاديوم في المحلول بالطريقة الفولط أمبيرومترية. حسبت كمية الامتزاز من الأيونات على المادة الصلبة باستخدام العلاقة:

$$q_e = C_0 - C_e \frac{V}{m} \quad (1)$$

حيث q_e (mg/g) كمية المادة الممتزة من الأيونات.

C_0 (mg/l) : التركيز الابتدائي للأيون.

C_e (mg/l) : التركيز المتبقي (التوازني) للأيون.

V (L) : حجم المحلول.

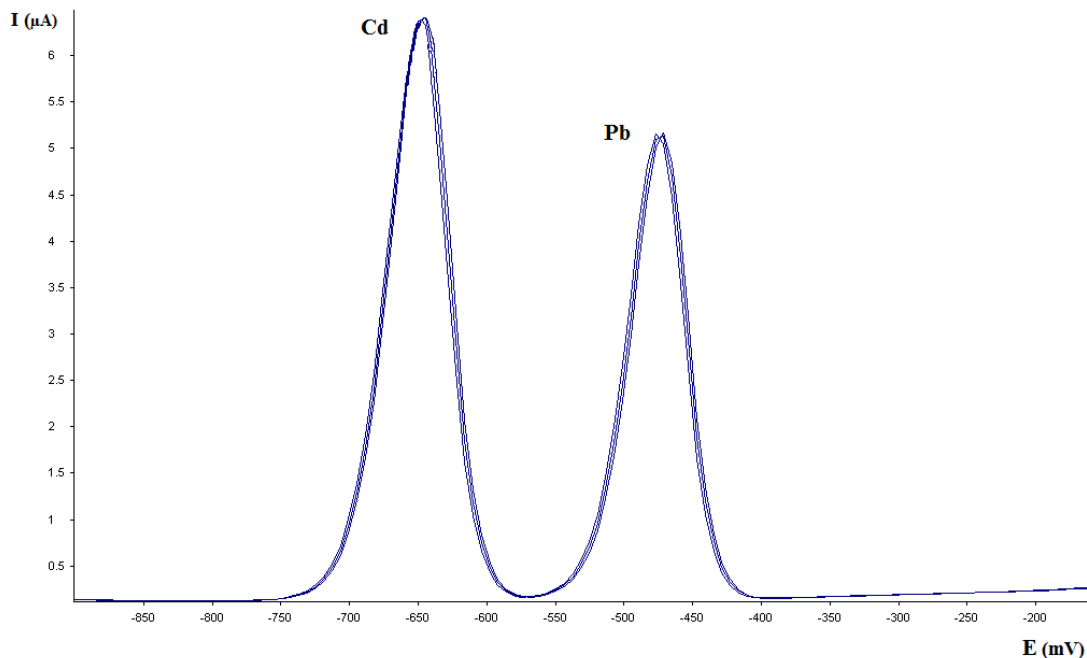
m (g) : كمية المادة الصلبة المستخدمة.

كما حسبت نسبة الإزالة لأيونات من العلاقة:

$$Re \% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

النتائج والمناقشة:

1. استخدمت الطريقة الفولط أمبيرومترية التراكمية الأنودية النبضية التفاضلية (DPASV) لتحديد التركيز المتزامن لأيونات للرصاص والكاديوم واستخدم مسرى الغرافيت المغطى بفيلم من الزئبق (GMFE) واستخدمت طريقة الإضافات العيارية للحصول على المنحني الفولط أمبيرومتري وذلك بتطبيق الشروط التحليلية المثلى [20] .



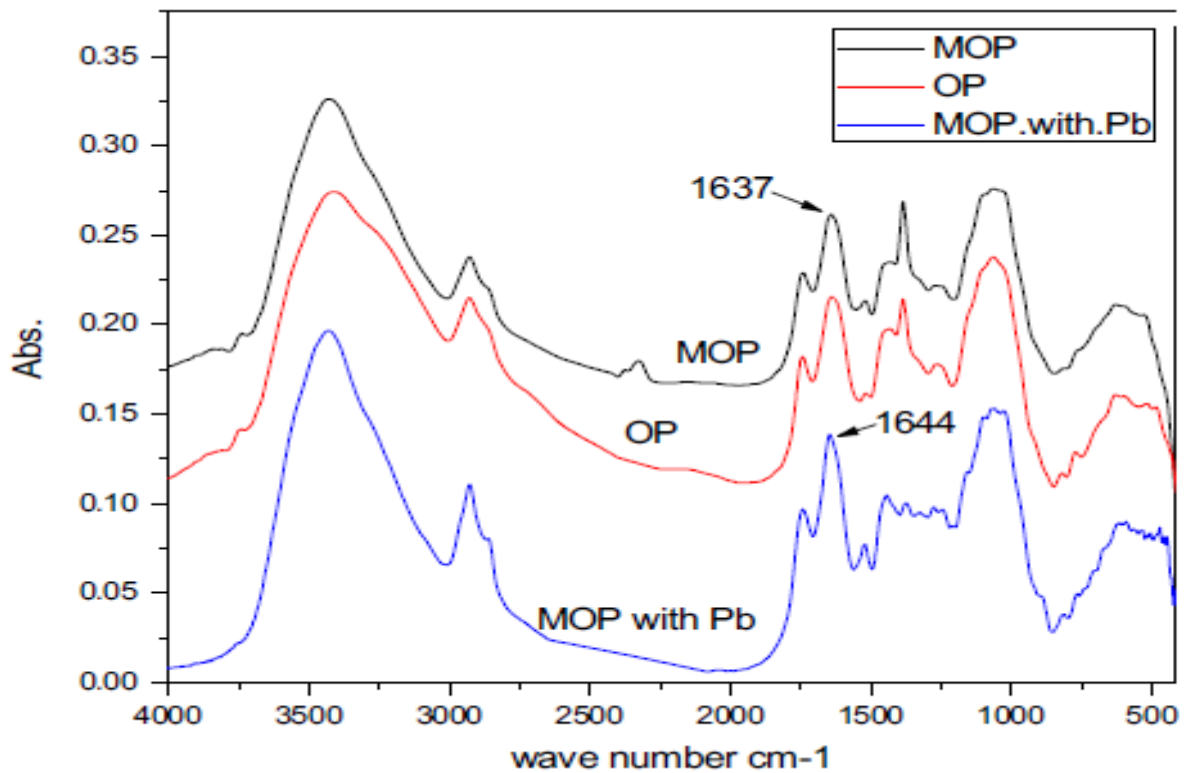
الشكل(1): المنحنيات الفولط أمبيرومترية لمحلول عياري 1mg/L للرصاص والكاديوم

عند تطبيق الشروط المثلى المختارة لـ Cd^{2+} , Pb^{2+} ($n=3$)

يبين الشكل(1): أن المنحنيات الفولط أمبيرمترية للأيونين متألوية من حيث ارتفاع القمم وفصلها عن بعض والتكرارية الجيدة في المسح ممّ يسمح باستخدام هذه الطريقة لتعيين تركيز أيونات الرصاص والكاديوم بشكل متزامن في المحلول المائي.

2. دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء IR لسطح قشور البرتقال:

أجريت طيوف IR لقشور البرتقال الصلبة الطبيعية (OP)، والمعالجة ب (MOP) HNO_3 (0.1M)، لمدة 6 ساعات وجففت تحت ضوء الشمس لمدة 6 أيام لإزالة الأيونات الموجودة بشكل طبيعي في القشور مثل Ca^{+2} [21] وأعيدت العملية باستعمال محلول Pb^{2+} (MOP with Pb).



الشكل(2): طيف IR لقشور البرتقال الطبيعية (OP)، قشور البرتقال المعاملة ب HNO_3 (MOP)، المعاملة بمحلول Pb^{2+} (MOP with Pb).

الجدول(1): العدد الموجي لقمم امتصاص الأشعة تحت الحمراء لعينات قشور البرتقال المختلفة.

	OP	MOP	MOP with Pb
OH groups of alcohol and carboxylic acids [24-25]	3410.49	3426.89	3427
Ionic carboxylic groups (-COO-), asymmetric/antisymmetrical [25,26,28,29]	1637.27	1639.2	1644.98
C=O bond of non-ionic carboxylic acids and esters (-COOH,	1741.41	1740	1741.4

-COOCH ₃) [26,27]			
C-H bonds of aliphatic acids, symmetric or asymmetric [26]	2926.45	2925.48	2925.48
Ionic carboxylic groups (-COO-), symmetric [25,26,29]	1432.85	1428.99	1443.46
OH of alcoholic groups [28]	1063.55	1063.55	1057.76

يظهر الشكل (2): وجود عصابات امتصاص مختلفة تعزى لوجود عدد من المجموعات الوظيفية وذلك في جميع العينات حيث توجد مجموعات الهيدروكسيل الامتطاطية في جزيئات الماء عند 1640 Cm^{-1} وعند 1432 Cm^{-1} التي تعزى لوجود المجموعات الكربوكسيلية ، وعند 1740 Cm^{-1} التي تعود لمجموعات الكربونيل وهذه المجموعات تؤثر بشكل أساسي على عملية امتزاز الكاتيونات على السطح الصلب [23-25].

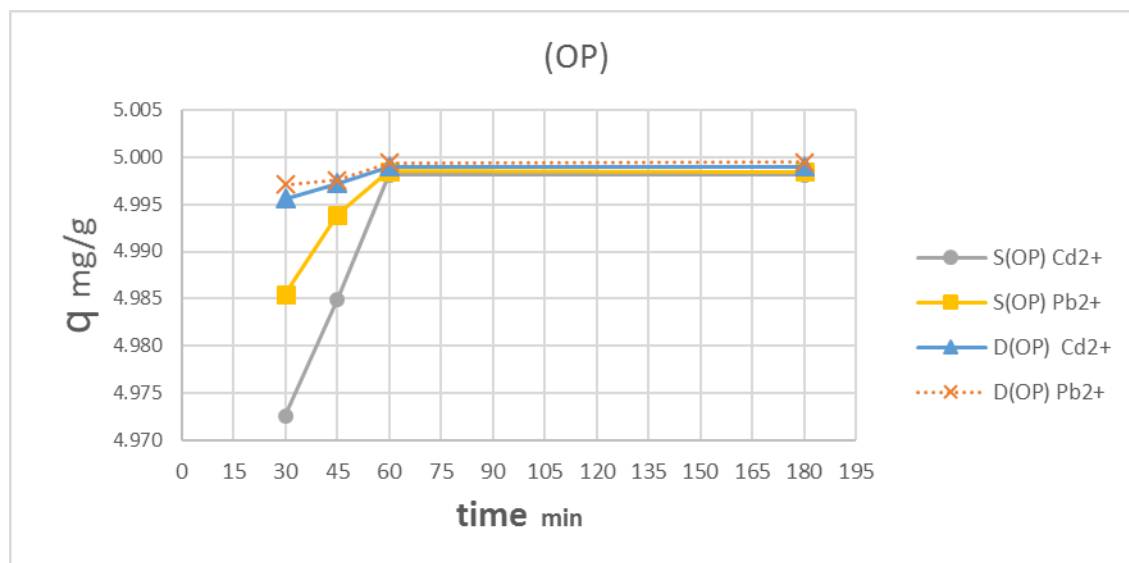
3. تأثير زمن التماس (الاتصال) :

درس تأثير زمن التماس على امتزاز الأيونات (Cd^{2+} , Pb^{2+}) على سطح قشور البرتقال الطرية والجافة عند تركيز ابتدائي للأيونات المعدنية قدره ($C_0=100\text{ mg/L}$) وباستخدام 1g من القشور وعند درجة حرارة الغرفة وخلال مجال زمني (30-180 min) .

الجدول (2): تأثير زمن التماس على امتزاز أيونات Cd^{2+} و Pb^{2+} على سطح قشور البرتقال الطرية والجافة.

$C_0=100\text{ mg/l}$, $V=50\text{ ml}$, $m=1\text{ g}$, $T=25\text{ C}$, $\text{pH}=5$

D(OP) قشور جافة		S(OP) قشور طرية		D(OP) قشور جافة		S(OP) قشور طرية		Time Min
q mg/g	Re%	q mg/g	Re%	q mg/g	Re%	q mg/g	Re%	
Pb^{+2}				Cd^{+2}				
4.997	99.942	4.985	99.71	4.995	99.912	4.972	99.451	30
4.997	99.952	4.993	99.878	4.997	99.945	4.984	99.699	45
4.999	99.989	4.998	99.971	4.999	99.98	4.998	99.962	60
4.999	99.990	4.998	99.97	4.999	99.981	4.998	99.962	180



الشكل (3): تأثير زمن التماس على امتزاز أيونات Cd^{2+} و Pb^{2+} على سطح قشور البرتقال الطرية والجافة.

$\text{C}_0=100 \text{ mg/l}$, $\text{V}=50 \text{ ml}$, $\text{m}=1 \text{ g}$, $\text{T}=25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5$

يلاحظ من الشكل (3) أن الامتزاز المتزامن لأيوني Cd^{2+} و Pb^{2+} على سطح كل من القشور الطرية والجافة يزداد بداية بشكل متسارع مع زيادة زمن التماس لتصبح بعدها سرعة الامتزاز أبطأ حتى يصل إلى قيمة حدية (60 min) تمثل زمن الوصول إلى حالة توازن بين الأيونات الممتزة على سطح القشور وبين الأيونات المتبقية في المحلول حيث تصبح قيمة الامتزاز ثابتة بعد هذا الزمن والذي حُدد بـ $\text{time} = 60 \text{ min}$. والذي سوف يستخدم في التجارب اللاحقة.

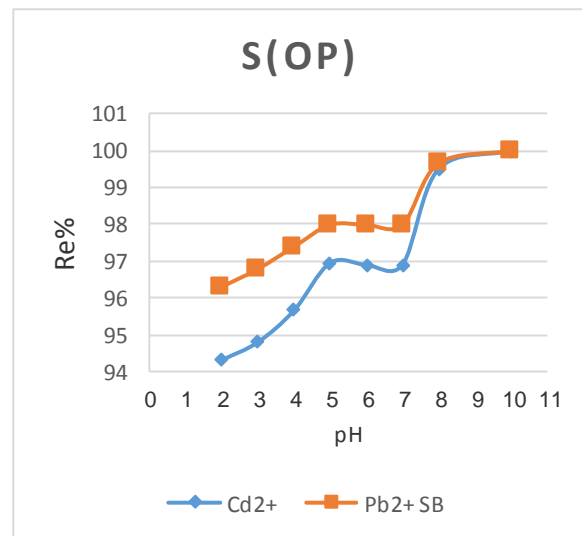
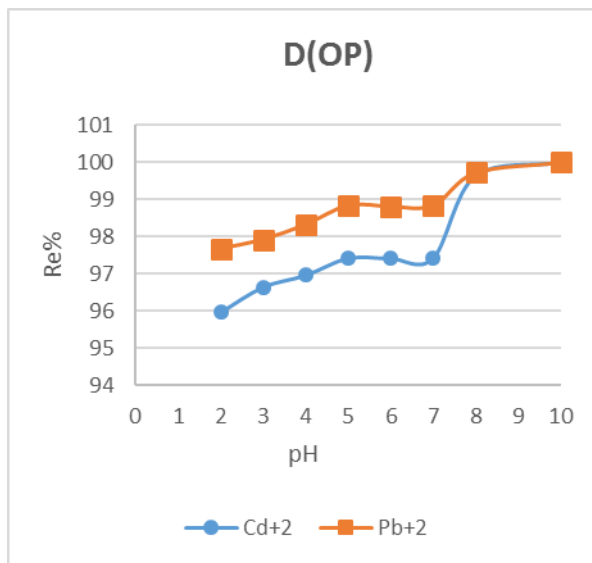
وتعزى نسبة الإزالة الكبيرة للمعادن في البداية إلى أن جميع المواقع تكون فارغة على سطح القشور والتي تكون متاحة لامتزاز الأيونات المعدنية. ثم يتناقص عدد المراكز المتاحة وبالتالي تناقص سرعة الامتزاز. كما نلاحظ ارتفاع نسبة الامتزاز على سطح القشور الجافة (مسحوق) مقارنة بالقشور الطرية وذلك بسبب زيادة سطح التماس بين مسحوق القشور والأيونات الموجودة في المحلول. وأن نسبة امتزاز أيونات الرصاص أعلى من نسبة امتزاز أيونات الكاديوم عند أزمنة أقل من 60 min لتتقارب هذه النسب عند أزمنة تتجاوز 60 min ويعزى ذلك إلى أن نصف قطر الإماهة لأيون الرصاص أقل منه للكاديوم، ومن جهة أخرى فإن طاقة الإماهة لأيون الرصاص أقل (يتناسب الامتزاز عكساً مع طاقة الإماهة).

4. تأثير قرينة الحموضة PH:

تعد قيمة pH الوسط أحد أهم العوامل التي تؤثر على امتزاز الأيونات المعدنية الموجودة داخل المحلول، وعلى شحنة سطح المادة المازة [30]. حيث درس تأثير الـ pH على امتزاز أيونات Cd^{2+} و Pb^{2+} على سطح قشور البرتقال الطرية والجافة، ضمن مجال pH يتراوح بين 2-10، وتركيز ابتدائي لأيونات المعدنية قدره 100 mg/L كما في جدول (3) مع تثبيت كافة الشروط التجريبية الأخرى.

الجدول (3): تأثير درجة الـ pH على امتزاز أيونات Pb^{2+} و Cd^{2+} على سطح قشور البرتقال الطرية والجافة.

D(OP) قشور جافة		S(OP) قشور طرية		D(OP) قشور جافة		S(OP) قشور طرية		PH
q_e mg/g	Re%	q_e mg/g	Re%	q_e mg/g	Re%	q_e mg/g	Re%	
Pb^{+2}				Cd^{+2}				
4.884	97.672	4.815	96.301	4.798	95.967	4.716	94.312	2
4.896	97.924	4.839	96.786	4.832	96.647	4.740	94.798	3
4.916	98.323	4.870	97.391	4.848	96.965	4.783	95.662	4
4.942	98.841	4.899	97.985	4.871	97.421	4.848	96.952	5
4.941	98.814	4.899	97.981	4.871	97.418	4.845	96.897	6
4.942	98.835	4.899	97.988	4.871	97.423	4.845	96.903	7
4.986	99.721	4.983	99.652	4.982	99.635	4.975	99.501	8
5.000	99.998	5.000	99.997	5.000	99.996	5.000	99.995	10



$C_0=100 \text{ mg}$, $V=50 \text{ ml}$, $T=25 \text{ C}^0$, $m=1 \text{ g}$, $t=60 \text{ min}$.

الشكل (4): يبين تأثير درجة الـ pH على امتزاز أيونات Pb^{2+} و Cd^{2+} بشكل متزامن على سطح قشور البرتقال الطرية والجافة بالترتيب .

حيث يبين الشكل (4)، بأن نسبة امتزاز أيونات Cd^{2+} على سطح قشور البرتقال الطرية والجافة تتأثر بقرينة الحموضة بصورة أكبر مقارنة مع أيونات Pb^{2+} وأن أيونات Pb^{2+} تنافس أيونات الـ Cd^{2+} على مواقع الامتزاز في درجات الحموضة المنخفضة و يلاحظ أن قرينة الحموضة الأمثل للامتزاز المتزامن لأيونات المعدنين المذكورين هي عند درجة حموضة تساوي 5.

ويعزى ارتفاع نسبة امتزاز الأيونات المعدنية على سطح قشور البرتقال مع ارتفاع قرينة الحموضة إلى تناقص تركيز أيونات الهيدروجين H^+ التي تنافس الأيونات المعدنية على مواقع الامتزاز في حين يعود انخفاض الامتزاز عند القيم العالية لقرينة الحموضة إلى تشكل معقدات الهيدروكسيل المنحلة [31]، حيث نلاحظ زيادة مفاجئة في نسبة الأزالة لأيونات المعدنية مترافقة مع ترسب هذه الأيونات في الأوساط القلوية القوية على شكل هيدروكسيدات غير منحلة [32].

أما منافسة أيونات Pb^{2+} لأيونات Cd^{2+} على مواقع الامتزاز فيعود للفروق بين أنصاف أقطار كل من الأيونين التي تؤثر بدورها على الشحنة الفعالة وحركية كل منهما.

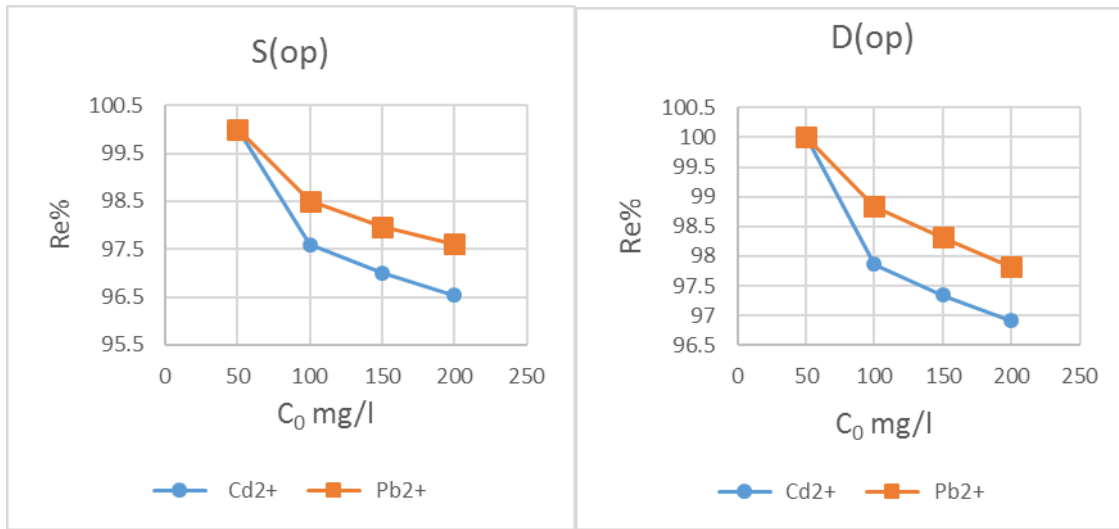
نلاحظ من الشكل (4) أن كفاءة الامتزاز باستخدام مسحوق القشور الجافة هي أعلى من كفاءة الامتزاز على سطح القشور الطرية وذلك عند $pH=5$ ، وتفسر زيادة النسبة المئوية للامتزاز باستخدام مسحوق القشور الجافة مقارنة بالقشور الطرية إلى زيادة سطح التماس بين المادة المازة والمحلول أي بدوره زيادة المراكز الفعالة للامتزاز على سطح المادة المازة وبالتالي زيادة قدرتها على استيعاب كميات أكبر من الأيونات المعدنية.

5. تأثير التركيز الابتدائي:

درس تأثير التركيز الابتدائي لأيونات الكاديوم والرصاص على نسبة الامتزاز ضمن مجال للتركيز يتراوح بين (50–200 mg/L) على سطح 1g من القشور الطرية أو مسحوق القشور الجافة .

الجدول (4): تأثير التركيز الابتدائي (الأولي) على الامتزاز المتزامن لأيونات Pb^{2+} و Cd^{2+} على سطح قشور البرتقال الطرية والجافة

D(OP) قشور جافة		S(OP) قشور طرية		D(OP) قشور جافة		S(OP) قشور طرية		C ₀ mg/L
q _e mg/g	Re%	q _e mg/g	Re%	q _e mg/g	Re%	q _e mg/g	Re%	
Pb^{+2}				Cd^{+2}				
2.500	100.00	2.500	100.00	2.500	100.00	2.500	100.00	50
4.942	98.841	4.925	98.501	4.885	97.701	4.880	97.597	100
7.373	98.312	7.348	97.973	7.301	97.346	7.275	97.001	150
9.782	97.821	9.761	97.611	9.692	96.915	9.653	96.530	200



والشكل (5): تأثير التركيز الأولي على الامتزاز المتزامن لأيونات Pb^{2+} و Cd^{2+} على سطح قشور البرتقال الطرية والجافة .

يلاحظ من الشكل السابق أن ازدياد التركيز الابتدائي للأيون المعدني من 50 mg/L إلى 200 mg/L يترافق ب تناقص في النسبة المئوية للإزالة مرافقة للزيادة في التركيز الأولي ويعزى ذلك إلى ازدياد القوة الأيونية باتجاه مراكز الامتزاز على سطح المادة المازة، ولكن نسبة الأيونات المتبقية في المحلول ازدادت أيضاً نتيجة ازدياد التركيز الأولي. يشير ذلك إلى انخفاض في مراكز الامتزاز للمادة المازة كلما ازدادت الأيونات الممتزة (Sheela, *et al.*, 2012).

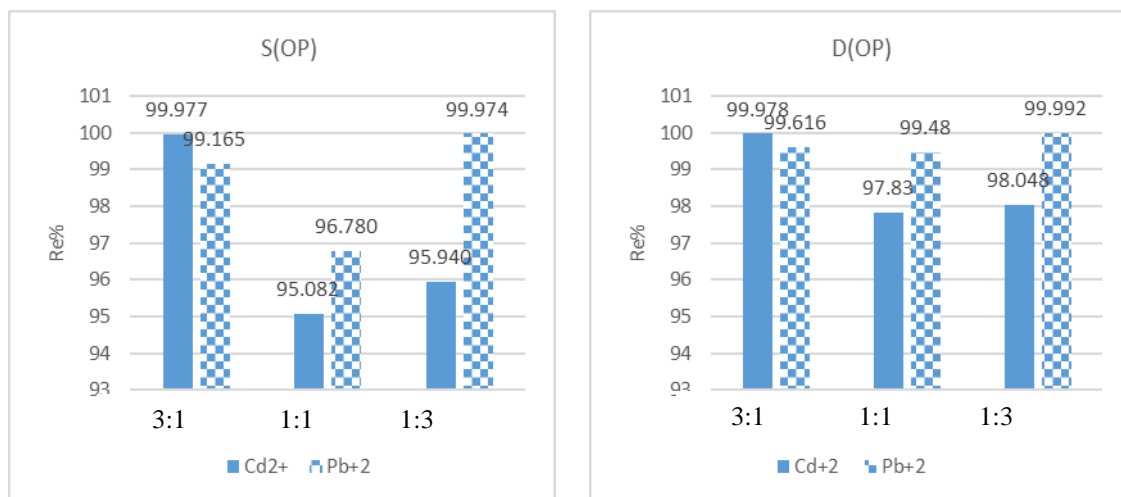
6. دراسة القدرة التنافسية لأيونات Cd, Pb:

درست القدرة التنافسية لأيونات الكاديوم والرصاص أثناء الامتزاز على سطح قشور البرتقال الطرية ومسحوق القشور الجافة، حيث تم أخذ تراكيز بنسبة ($Pb^{2+} : Cd^{2+}$) (3:1) (1:3)، (1:1) من أيونات الرصاص والكاديوم ودرست نسبة امتزاز كل منهما على سطح القشور وتم مقارنة النتائج.

الجدول (5) : تأثير القدرة التنافسية على الامتزاز المتزامن لأيونات Pb^{2+} و Cd^{2+}

على سطح قشور البرتقال الطرية والجافة. $t=25\text{ C}^\circ$, $m = 1\text{ g}$, $V=50\text{ ml}$, $pH=5$, $time=1h$

D(OP) قشور جافة		S(OP) قشور طرية		D(OP) قشور جافة		S(OP) قشور طرية		$C_0\text{ mg/L}$ ($Cd^{2+} : Pb^{2+}$)
$q_e\text{mg/g}$	Re%	$q_e\text{ mg/g}$	Re%	$q_e\text{mg/g}$	Re%	$q_e\text{ mg/g}$	Re%	
Pb^{+2}				Cd^{+2}				
1.245	99.616	1.239	99.165	3.749	99.978	3.748	99.969	3:1
2.487	99.480	2.419	96.780	2.445	97.830	2.377	95.082	1:1
3.749	99.992	3.749	99.974	1.225	98.048	1.199	95.940	1:3



الشكل (6) : تأثير التركيز الأولي على الامتزاز المتزامن لأيونات Pb^{2+} و Cd^{2+} على سطح قشور البرتقال الطرية والجافة.

تُظهر البيانات السابقة منافسة أيونات الرصاص لأيونات الكاديوم على مواقع الامتزاز الفعالة على سطح قشور البرتقال، حيث وجد لدى تحضير التراكيز بنسبة ($Pb^{2+} : Cd^{2+}$) (1:1) أن النسبة المئوية لامتزاز أيونات الرصاص أعلى من النسبة المئوية لأيونات الكاديوم، ونلاحظ أن الفارق بين امتزاز أيونات الرصاص و امتزاز أيونات الكاديوم عند نسبة تراكيز ($Pb^{2+} : Cd^{2+}$) (1:3) أعلى من الفارق بين امتزاز الأيونين عند تفوق التركيز الابتدائي لأيونات الكاديوم على التراكيز الابتدائية لأيونات الرصاص عند أخذ النسبة المعاكسة ($Pb^{2+} : Cd^{2+}$) (3:1). ونلاحظ أيضاً ارتفاع النسبة المئوية للامتزاز باستخدام القشور الجافة مقارنة بالقشور الطرية.

7. توازن الامتزاز (لانغمير وفروندليتش):

تستخدم من أجل توصيف عملية الامتزاز من المحاليل علاقات عدة على شكل نماذج رياضية لمعالجة المعلومات الناتجة عن منحنيات الامتزاز ومن أهم تعابير هذه العلاقات هي :

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

$$\ln q_e = \ln K_f + n \ln C_e \quad (2)$$

حيث (b, q_{max}) و (K_f, n) ثوابت تجريبية لعلاقة لانغموير وفروندليش على الترتيب. يمكن تفسير الخصائص الأساسية لمنحني امتزاز لانغموير من خلال معامل الانفصال RL الذي يحدد من خلال العلاقة:

$$R_L = \frac{1}{(1+bC_0)} \quad (3)$$

حيث يمكن بياناً من العلاقات الخطيتين تعيين ثوابت العلاقات وتوصيف عملية الامتزاز من المحاليل [33].

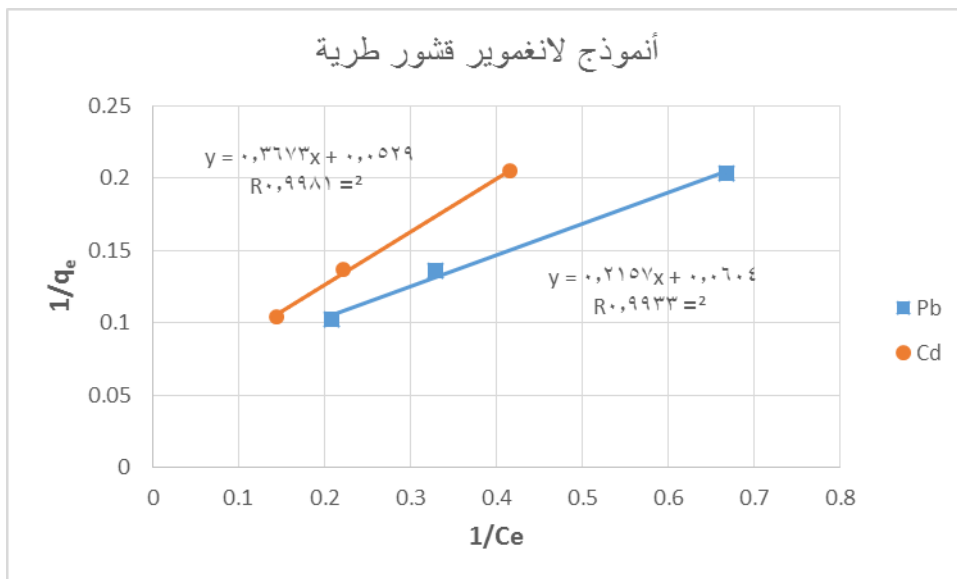
الجدول (6) : معالجة المعطيات التجريبية وفق أنموذج لانغموير عند الامتزاز المتزامن لأيونات Pb^{2+} و Cd^{2+} على سطح قشور البرتقال الطرية. $t=25\text{ C}^\circ$, $m = 1\text{ g}$, $V=50\text{ ml}$, $pH=5$, $time=1h$.

Pb^{2+} (قشور طرية)							Cd^{2+} (قشور طرية)						
$\ln q_e$	$\frac{1}{q_e}$	q_e mg/g	$\ln C_e$	$\frac{1}{C_e}$	C_e mg/l	C_0 mg/l	$\ln q_e$	$\frac{1}{q_e}$	q_e mg/g	$\ln C_e$	$\frac{1}{C_e}$	C_e mg/l	C_0 mg/l
0.916	0.400	2.500	-	-	0.000	50	0.916	0.400	2.500	-	-	0.000	50
1.594	0.203	4.925	0.405	0.667	1.499	100	1.585	0.205	4.880	0.877	0.416	2.403	100
1.994	0.136	7.348	1.112	0.329	3.040	150	1.984	0.137	7.275	1.504	0.222	4.499	150
2.278	0.102	9.761	1.564	0.209	4.778	200	2.267	0.104	9.653	1.937	0.144	6.940	200

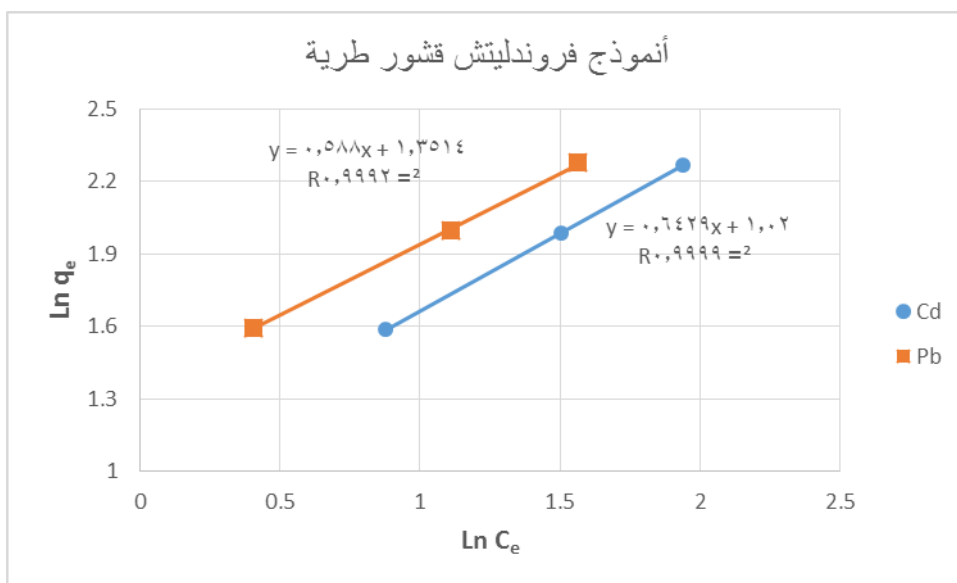
الجدول (7): معالجة المعطيات التجريبية وفق أنموذج لانغموير عند الامتزاز المتزامن لأيونات Pb^{2+} و Cd^{2+} على سطح قشور البرتقال الجافة.

$t=25\text{ C}^\circ$, $m = 1\text{ g}$, $V=50\text{ ml}$, $pH=5$, $time=1h$.

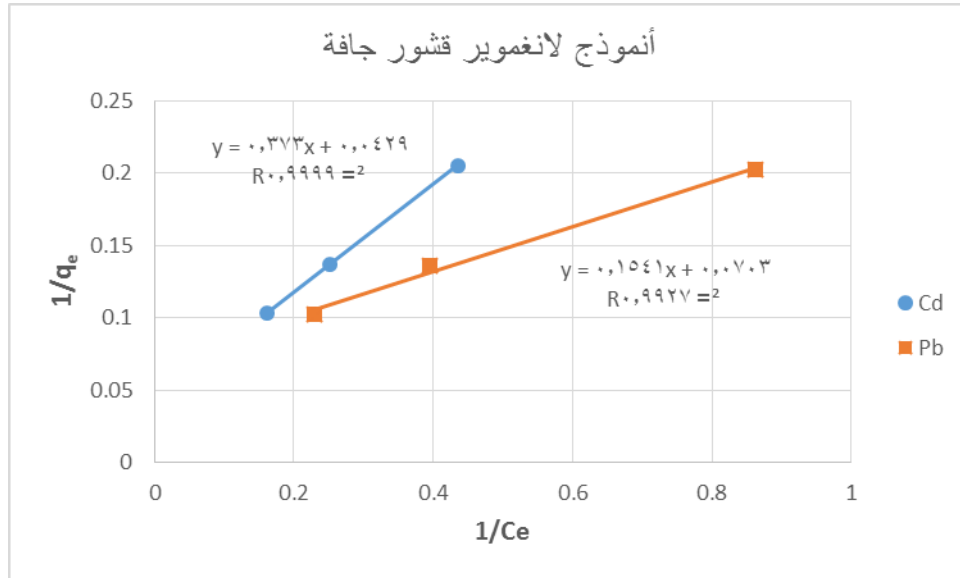
Pb^{2+} (قشور جافة)							Cd^{2+} (قشور جافة)						
$\ln q_e$	$\frac{1}{q_e}$	q_e mg/g	$\ln C_e$	$\frac{1}{C_e}$	C_e mg/l	C_0 mg/l	$\ln q_e$	$\frac{1}{q_e}$	q_e mg/g	$\ln C_e$	$\frac{1}{C_e}$	C_e mg/l	C_0 mg/l
0.916	0.400	2.500	-	-	0.000	50	0.916	0.400	2.500	-	-	0.000	50
1.598	0.202	4.942	0.148	0.863	1.159	100	1.586	0.205	4.885	0.832	0.435	2.299	100
1.998	0.136	7.373	0.929	0.395	2.532	150	1.988	0.137	7.301	1.382	0.251	3.981	150
2.281	0.102	9.782	1.472	0.229	4.358	200	2.271	0.103	9.692	1.820	0.162	6.170	200



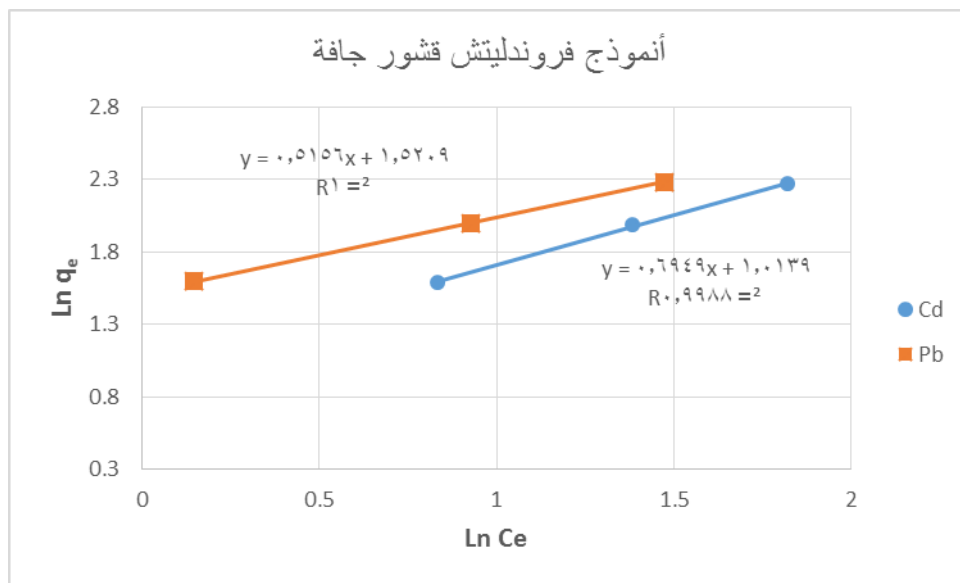
الشكل (7): معالجة المعطيات التجريبية وفق أنموذج لانغموير عند الامتزاز المتزامن لأيونات Pb^{2+} و Cd^{2+} على سطح قشور البرتقال الطرية.



الشكل (8): معالجة المعطيات التجريبية وفق أنموذج فروندليتش عند الامتزاز المتزامن لأيونات Pb^{2+} و Cd^{2+} على سطح قشور البرتقال الطرية.



الشكل (9): معالجة المعطيات التجريبية وفق نموذج لانغموير عند الامتزاز المتزامن لأيونات Pb^{2+} و Cd^{2+} على سطح قشور البرتقال الجافة.



الشكل (10): معالجة المعطيات التجريبية وفق نموذج فروندليتش عند الامتزاز المتزامن لأيونات Pb^{2+} و Cd^{2+} على سطح قشور البرتقال الجافة.

درست منحنيات الامتزاز لكل من لانغموير وفروندليتش الأشكال (7-8-9-10) لأيونات (Pb^{2+} و Cd^{2+}) على سطح قشور البرتقال، وذلك لتقييم عملية الامتزاز الحاصلة ومعرفة نوع الامتزاز، حيث استخدمت العلاقات الخطية لكل من لانغموير (العلاقة 1) وفروندليتش (العلاقة 2) لرسم منحنيات الامتزاز ومن ثم تعيين ثوابت هاتين المعادلتين (11).

الجدول (8): معاملات الارتباط والثوابت التجريبية لكل من لانغموير وفروندليش عند الامتزاز المتزامن للأيونات Pb^{2+} و Cd^{2+} على سطح قشور البرتقال.

لانغموير				فروندليش			أيونات المعادن الثقيلة
R^2	R_L	B L/mg	q_{max} mg/g	R^2	n	K_f mg/g	
0.998	0.065	0.144	18.904	1.000	0.643	2.773	Cd (Cd-Pb) S(OP)
0.993	0.034	0.280	16.556	0.999	0.588	3.863	Pb (Cd-Pb) S(OP)
1.000	0.080	0.115	23.310	0.999	0.695	2.756	Cd (Cd-Pb) D(OP)
0.993	0.021	0.456	14.225	1.000	0.516	4.576	Pb (Cd-Pb) D(OP)

لوحظ من القيم الموضحة في الجدول (8) وعند مقارنة قيم معاملات الارتباط R^2 عند الامتزاز المتزامن لأيونات Pb^{2+} و Cd^{2+} على سطح قشور البرتقال الجافة والطرية هي أقرب إلى القيمة 1 عند استخدام أنموذج فروندليش مقارنة بقيم R^2 عند استخدام أنموذج لانغموير بالنسبة لآلية الامتزاز الحاصلة لأيونات الكاديوم والرصاص على سطح القشور الطرية أما بالنسبة إلى الامتزاز الحاصل على سطح القشور الجافة فوجد أنه يتبع لأنموذج فروندليش نسبة لأيونات الرصاص ولانغموير نسبة لأيونات الكاديوم، حيث يصف أنموذج لانغموير آلية الامتزاز التي تحصل على سطح متجانس بامتزاز أحادي الطبقة دون حدوث تداخل بين الأيونات الممتزة، بينما يصف أنموذج فروندليش، آلية الامتزاز التي تحصل على سطح غير متجانس بامتزاز متعدد الطبقات، وتشير قيم الثابت n ($n > 1$) إلى حدوث الامتزاز التنافسي على المراكز مختلفة القدرة الامتزازية، أما بالنسبة إلى معامل الفصل R_L فنجد أن جميع قيمه تقع ضمن مجال (0-1) وهذا يشير إلى أن عملية الامتزاز على سطح قشور البرتقال هي عملية عكوسة أي يمكن إجراء عملية الانتزاز (العملية المعاكسة للامتزاز) لأيونات الممتزة على سطح قشور البرتقال الجافة أو الطرية.

• إزالة الرصاص والكاديوم من عينات مياه بيئية مختارة:

طبقت عملية امتزاز أيونات Pb^{2+} و Cd^{2+} على سطح قشور البرتقال الجافة والطرية ضمن الشروط التي تم التوصل إليها على عينات مياه صرف صحي معالجة في ريف مدينة اللاذقية وناتجة عن ثلاث محطات معالجة متوزعة في كل من (الحارة، حبييت، مرج معيربان)، بالإضافة إلى عينة مياه عادمة صناعية ناتجة عن معمل التبغ في مدينة اللاذقية (والتي تم قياس تركيزها سابقاً)، حيث جمعت العينات وأجريت عملية الامتزاز في درجة حرارة المختبر $25^\circ C$ بوضع كمية قدرها 0.1 g من القشور في بيشر مع 50 ml من محلول العينة عند زمن قدره 1 h، فكانت على النتائج الموضحة في الجدول (9)

الجدول (9): امتزاز Pb^{2+} و Cd^{2+} من عينات بيئية على سطح قشور البرتقال بتطبيق الشروط المختارة للامتزاز.

Pb^{2+} S(OP)				Cd^{2+} S(OP)				C_0 µg/L	منطقة الاعتيان
قشور جافة		قشور طرية		قشور جافة		قشور طرية			
Re%	C_e µg/L	Re%	C_e µg/L	Re%	C_e µg/L	Re%	C_e µg/L		
100	0	100	0	100	0	100	0	34.18	محطة الحارة
100	0	99.94	0.01	100	0	100	0	32.40	محطة حبييت

100	0	100	0	100	0	100	0	3.01	محطة مرجع معيبريان
100	0	99.97	0.01	100	0	99.439	0.02	3.57	معمل التبغ

يتضح من الجدول (9) أنه تمت إزالة جميع الأيونات Pb^{2+} و Cd^{2+} من عينات مياه الصرف الصحي المعالجة وعينة المياه العادمة الصناعية الناتجة عن معمل التبغ باستخدام قشور البرتقال الجافة، كما تمت إزالة أكثر من 99% من الأيونات Pb^{2+} و Cd^{2+} من عينات مياه الصرف الصحي المعالجة وأكثر من 98% من الأيونات من عينة المياه العادمة الصناعية الناتجة عن معمل التبغ باستخدام قشور البرتقال الطرية، بالتالي أثبتت هذه الطريقة فعاليتها في تنقية المياه العادمة من الأيونات Pb^{2+} و Cd^{2+} .

• مقارنة النتائج التي تم التوصل إليها مع نتائج مرجعية :

الجدول (10): مقارنة النتائج التي تم التوصل إليها في الدراسة الحالية

مع نتائج مرجعية تناولت إزالة الكاديوم والرصاص باستخدام منظومات طبيعية.

المرجع	سعة الامتزاز العظمى (mg/g)		زمن التماس (h)	قيمة pH المثلى	السطح الماز
	Cd^{2+}	Pb^{2+}			
الدراسة الحالية	23.31	16.55	1.2	5	البرتقال
(Nasser , et al., 2014)	12.98	13.16	6	8	تفل القهوة
(Anwar, et al., 2009)	7.54	1.23	Cd (0.67) Pb (0.33)	Cd (8) Pb (4)	قشور الفجل
(Ata , et al., 2012)	51.26	32.00	0.58	Cd (5) Pb (3)	قشور الجزر
(Okafor , et al., 2012)	0.24	1.51	3	8	جوز الهند
(Yasemin, et al., 2007)	5.76	15.90	1	7	نشارة الخشب
(Anwar, et al., 2010)	5.71	2.18	0.4	Cd (3) Pb (5)	قشور الموز

لوحظ من خلال المقارنة بين نتائج الدراسة الحالية ودراسات مرجعية سابقة على منظومات طبيعية أخرى مذكورة في الجدول أعلاه أنّ سعة الامتزاز العظمى لمنظومة البرتقال تنافس بقية المنظومات المدروسة من حيث الكفاءة والسرعة لإزالة العنصرين بشكل متزامن.

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات: تم التوصل إلى :

1. يمكن تنقية المحاليل المائية من أيونات بعض العناصر الثقيلة (Cd^{2+} ; Pb^{2+}) باستخدام قشور البرتقال الطرية أو الجافة كسطح ماز، حيث أظهرت القشور الجافة كفاءة امتزاز أعلى من القشور الطرية.
2. حدّدت شروط الامتزاز الأمثل والمتزامن لكل من أيوني Cd, Pb من المحاليل المائية على سطح 1g من القشور الجافة أو الطرية بـ (pH = 5, time= 60 min)
3. تم امتزاز تراكيز وصلت إلى 200 ppm لكل من الأيونين المذكورين على سطح 1g من القشور الجافة والطرية بنسبة امتزاز فاقت ال 95 %.

4. وجد بدراسة القدرة التنافسية لكل من أيونات الكادميوم والرصاص بأن أيونات الرصاص تنافس أيونات الكادميوم على مواقع الامتزاز ولاسيما أن أيونات الكادميوم تتأثر بحموضة الوسط أكثر من أيونات الرصاص.
5. تبين بمعالجة توازن الامتزاز رياضياً بأن نموذج فروندليتش هو الأنسب للتعبير عن عملية الامتزاز الحاصلة لأيونات Pb على سطح قشور البرتقال الطرية والجافة، وامتزاز أيونات Cd على سطح القشور الطرية والتي تتم على سطح غير متجانس بامتزاز متعدد الطبقات، بينما نموذج لانغموير هو الأنسب للتعبير عن عملية امتزاز أيونات Cd على سطح القشور الجافة والتي تحصل على سطح متجانس بامتزاز أحادي الطبقة دون حدوث تداخل بين الأيونات الممتزة .
6. أبدت طريقة الامتزاز بشروطها المثلى كفاءة عالية عند تطبيقها على عينات واقعية من مياه الصرف الصحي المعالج والصناعي.
7. أبدت الطريقة كفاءة عالية عند مقارنتها مع دراسات مرجعية تناولت إزالة الكادميوم والرصاص باستخدام منظومات طبيعية أخرى.

التوصيات:

- متابعة العمل على دراسة الشروط المثلى لامتزاز أيونات أخرى ومواد سامة أخرى على سطح قشور الحمضيات (البرتقال).
- استخدام قشور الحمضيات (البرتقال) في تصنيع فلاتر لتنقية المياه.
- تطبيق الطريقة في محطات معالجة المياه قبل عملية التعقيم مباشرة للتخلص من أكبر قدر من الأيونات المعدنية السامة وذلك قبل وصولها للمصبات المائية وتلويث البيئة.

المراجع:

- [1] MARTIN,SABINE,GRISWOLD,WENDY. *Human Health Effects of Heavy Metals*, Center for Hazardous Substance Research,(15),USA.(2009).
- [2]P.KAEWSARN,Q.Y.U, *Cadmium(II) removal from aqueous solutions by premodified biomass of marine alga Padina sp*, Environ. Pollut,112, (2001), 209-213.
- [3] G. YAN, T. VIRARAGHAVAN.*Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized M. rouxii biomass*, Bioresour. Technol, 78, (2001) 243-249.
- [4]MACHIDA, MOTOI; FOTOOHI, BABAK; AMAMO, YOSHIMASA; MERCIER, LOUIS.*Cadmium (II) and lead (II) adsorption onto hetero-atom functional mesoporous silica and activated carbon*. Applied Surface Science,258, (2012),7389– 7394.
- [5] LI.J, DUAN.H,SHI.P. *Heavy metal contamination of surface soil in electronic,waste dismantling area: site investigation and source-apportionment analysis*.Waste, ManageRes, 29 (7), (2011), 727-738.
- [6] ZHAO. K., LIU. X., XU. J., SELIM. H.M..*Heavy metal contaminations in a soil-rice system: identification of spatial dependence in relation to soil properties of paddy fields*. Hazard. Mater 181 (1-3), (2010). 778-787.
- [7] FLORIAN,THEVENON,NEIL.D.GRAHAM, MASSIMO CHIARADIA, PHILIPPE ARPAGAUS, WALTER WILDI, JOHN POTÉ, *Local to regional scale industrial heavy metal pollution recorded in sediments of large freshwater lakes in central Europe (lakes Geneva and Lucerne) over the last centuries*,Science Of The Total Environmen,t 412–413,(2011), 239-247.

[8] CHAKRABORTY. S, BHATTACHARYA. T, SINGH. G., MAITY. J.P. *Benthic macroalgae as biological indicators of heavy metal pollution in the marine environments: A biomonitoring approach for pollution assessment*. Ecotoxicology and Environmental Safety 100, India, (2014), 61–68.

[9] ZHAO. Q, WANG. Y, CAO. Y, CHEN. A, REN. M, GE. Y, YU. Z, WAN. S, HU. A, BO. Q, RUAN. L, CHEN. H, QIN. S, CHEN. W, HU. C, TAO. S, XU. D, XU. J, WEN. L, LI. L. *Potential health risks of heavy metals in cultivated topsoil and grain, including correlations with human primary liver, lung and gastric cancer, in Anhui province, Eastern China*. Science of the Total Environment, 470, China, (2014), 340–347.

[10] MAHMOOD. A, MALIK. R.M. *Human health risk assessment of heavy metals via consumption of contaminated vegetables collected from different irrigation sources in Lahore, Pakistan*. Arabian Journal of Chemistry, 7, Pakistan, (2014), 91–99.

[11] VOLESKY. B. *Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century*. Hydrometallurgy, 59, (2001), 203–16.

[12] WANG JL, CHEN C. *Biosorption of heavy metals by Saccharomyce cerevisiae: a review*. Biotechnol Adv, 24, (2006), 427–51.

[13] BAILEY. S.E, OLIN T.J, BRICKA R.M, ADRIAN D.D. *A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals*. Water Res. 33, (1999), 2469–79.

[14] JINLONG CUI, HONGLIANG SUN, XING WANG, JUNCAI SUN, MEIHONG NIU, ZHONGSHENG WEN *Preparation of siliceous lignin microparticles from wheat husks with a facile method*, Industrial Crops and Products, 74-15, (2015), 689-696.

[15] JULIANA. Q, ALBARELLI, RODRIGO. B, RABELO, DIEGO. T, SANTOS, MARISA. M, BEPPU. M, ANGELA. A, MEIRELES. *Effects of supercritical carbon dioxide on waste banana peels for heavy metal removal*, The Journal of Supercritical Fluids, 58.3, 2011, 343-351

[16] E.S.Z, EL-ASHTOUKHY, N.K. AMIN, O. ABDELWAHAB. *Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent*, Desalination, 223. 1–3, (2008), 162-173

[17] J.C. MORENO, PIRAJÁN, L. GIRALDO. *Activated carbon obtained by pyrolysis of potato peel for the removal of heavy metal copper (II) from aqueous solutions*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 90- 1, (2011), 42-47

[18] B.N. ESTEVINHO, N. RATOLA, A. ALVES, L. SANTOS. *Pentachlorophenol removal from aqueous matrices by sorption with almond shell residues*, Journal of Hazardous Materials, 137-2, (2006), 1175-1181.

[19] MINGYU XU, PING YIN, XIGUANG LIU, QINGHUA TANG, RONGJUN QU, QIANG XU. *Utilization of rice husks modified by organomultiphosphonic acids as low-cost biosorbents for enhanced adsorption of heavy metal ions*, Bioresource Technology, 149, (2013), 420-424.

[20] ناصر، هاجر، علاء الدين فاتن، بسما ابراهيم، اختيار الشروط المثلى للتحديد المتزامن لعنصري

الرصاص والكاديوم باستخدام مسرى الغرافيت المغطى بفيلم من الزئبق (GMFE) بالطريقة الفولط أمبيرومترية. في سلسلة العلوم الأساسية لعام (2014) من مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية.

[21] JIANG. M, JIN. Xm, LU. Xm, CHEN. Z. *Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay*. Desalination. 252, (2010), 33–39.

[22] S. SCHIEWER, B. VOLESKY. *Modeling of the proton-metal ion exchange in biosorption*, Environ. Sci. Technol. 29, (1995), 3049-3058.

- [23] E. FOUREST, B. VOLESKY, *Contribution of sulphonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass of Sargassum fluitans*, Environ. Sci. Technol. 30, (1996), 277-282.
- [24] C. JEON, J.Y. PARK, Y.G. YOO, *Biosorption model for binary adsorption sites*, Microbiol. Biotechnol. 11, (2001), 781-787.
- [25] Y.S. YUN, D. PARK, B. VOLESKY, *Biosorption of trivalent chromium on the brown seaweed biomass*, Environ. Sci. Technol. 35, (2001), 4353-4358.
- [26] S. SCHIEWER, B. VOLESKY, *Modeling of the proton-metal ion exchange in biosorption*, Environ. Sci. Technol. 29, (1995) 3049-3058.
- [27] S. SCHIEWER, B. VOLESKY, *Ionic strength and electrostatic effects in biosorption of divalent metal ions and protons*, Environ. Sci. Technol. 31, (1997), 2478-2485.
- [28] G. GUIBAUD, N. TIXIER, A. BOUJU, M. BAUDU, *Relation between extracellular polymers' composition and its ability to complex Cd, Cu and Pb*, Chemosphere, 52.10, (2003), 1701-1710.
- [29] Z. REDDAD, C. GERENTE, Y. ANDRES, M.C. RALET, J.F. THIBAUT, P. LE CLOIREC, *Ni(II) and Cu(II) binding properties of native and modified sugar beet pulp*, Carbohydr. Polym. 49.1, (2002), 23-31.
- [30] LI. F.T, YANG. H, ZHAO. Y, XU. R. *Novel modified pectin for heavy metal adsorption*. Chinese Chemical Letters. 18, (2007), 325-328.
- [31] ZHENG.WEI, LI. XIAOMING, WANG. FEI, YANG. QI, DENG. PIN, ZENG. GUANGMING. *Adsorption removal of cadmium and copper from aqueous solution by areca A food waste*. Journal of Hazardous Materials. 157, (2008), 490-495.
- [32] SHEELA. T, NAYAKA. Y.A. *Kinetics and thermodynamics of cadmium and lead ions adsorption on NiO nanoparticles*. Chemical Engineering Journal, 191, (2012), 123-131.
- [33] AZOUAOU. N, SADAOUIS, MOKADDEM. H. *Removal of Lead from Aqueous Solution onto Untreated Coffee Grounds, a Fixed-bed Column Study*. Chemical Engineering Transactions. 38, (2014). 151-156.
- [34] N. Nasser, Hajar, M. Alaeddin Faten, M. Basma Ibrahim, *Adsorption removal of lead and cadmium ions from aqueous solutions using untreated Syrian coffee dregs* Journal of Entomology and Zoology Studies Volume 2 Issue 1 Year 2014.
- [35] ANWAR, JAMIL; SHAFIQUE, UMER; SALMAN, MUHAMMAD; ZAMAN, WAHEED; MEMOONA, MEHWISH. (2009). *Adsorption study of Cadmium (II) and Lead (II) on Radish Peels*. Journal of Scientific Research. 1, 6.
- [36] ATA, SADIA; WATTOO, FERROZA; SIDRA, LALA; WATTOO, MUHAMMAD; TIRMIZI, SYED; DIN, IMRAN; MOHSIN, IJAZ. (2012). *Biosorptive removal of lead and cadmium ions from aqueous solution: The use of carrot residues as low cost non-conventional adsorbent*. Turkish Journal of Biochemistry. 37, 272-279.
- [37] YASEMIN, BULUT; ZEKI, TEZ. (2007). *Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption*. Journal of Environmental Sciences. 19, 160-166.