

## جذب بیولوژیکی یونهای کادمیم و مس از محیط آبی توسط سبوس گندم اصلاح شده به

### روش شیمیایی

افشین ملکی<sup>۱</sup>، شیوا زندی<sup>۲</sup>، امیر حسین محوی<sup>۳</sup>

۱. دانشیار مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران. نویسنده مسئول، تلفن: ۰۸۷۱-۶۶۲۶۹۶۹ Maleki43@yahoo.com

۲. کارشناس ارشد شیمی، کارشناس مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران

۳. دکترای بهداشت محیط، مرکز تحقیقات محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران.

### چکیده

**زمینه و هدف:** افزایش آلودگی محیط زیست توسط فلزات سنگین سبب نگرانیهای بسیار جدی بدلیل خصوصیات سرطانزایی، تجزیه ناپذیری و تجمع بیولوژیکی آنها شده است. کادمیم و مس دو فلز سنگین بسیار متداول در محیط زیست است. منظور از این مطالعه بررسی جذب کادمیم و مس توسط کاه گندم اصلاح شده توسط بیکربنات سدیم از محیط آبی میباشد.

**مواد و روش ها:** فرآیند جذب بصورت منقطع و در شرایط آزمایشگاهی با تاکید بر اثرات پارامترهای مختلفی چون pH، زمان تماس، غلظت آرسنیک و مقدار جاذب بر راندمان جذب مورد بررسی قرار گرفت. به منظور تفهیم بهتر فرآیند جذب ایزوترمهای تعادلی تعیین شد.

**یافته ها:** نتایج نشان داد که جذب کادمیم و مس متأثر از فاکتورهایی چون غلظت اولیه، مقدار جاذب و pH محیط مایبی است. حداکثر جذب در pH حدود ۷ حاصل شد. میزان یونهای فلزی جذب شده با افزایش مقدار فلز، افزایش یافت. در بین سه مدل ایزوترم مورد بررسی شامل مدل لانگمیر، فروندلیچ و دویینین-رادشکوویچ، دو مدل لانگمیر و فروندلیچ جذب کادمیم و مس را بخوبی توصیف نمودند. متوسط انرژی آزاد جذب (۱۱/۱ کیلو ژول بر مول برای کادمیم و ۱۱/۴ کیلو ژول بر مول برای مس) نشاندهنده مکانیسم جذب شیمیایی هر دو فلز بر روی جاذب است.

**نتیجه گیری:** بر مبنای نتایج حاصل از این مطالعه می توان اظهار نمود که روش جذب سطحی با استفاده از کاه گندم اصلاح شده یک روش کارآمد و قابل اطمینان برای حذف کادمیم و مس از محلول های آبی می باشد.

**کلمات کلیدی:** جذب، کاه گندم، ایزوترم جذب، کادمیم، مس.

وصول مقاله: ۹۰/۱۱/۵ اصلاحیه نهایی: ۹۰/۱۲/۱۳ پذیرش: ۹۰/۱۲/۲۸

### مقدمه

بسیار جدی را برای انسانها و سایر موجودات در محیط زیست سبب شده است. زیرا این عناصر قابل تجزیه بیولوژیکی نبوده، اکثرا از سمیت بسیار بالا برخوردارند، واجد قابلیت تحرک زیاد بوده و قابلیت تجمع در بافت های

آلودگی محیط زیست به انواع ترکیبات شیمیایی آلی و معدنی بدلیل توسعه سریع صنایع شیمیایی و ورود انواع ترکیبات سمی و خطرناک به منابع طبیعی به یک تهدید جدی تبدیل شده است. بطوریکه فلزات سنگین مشکلات

شیمیایی خود به منظور جذب فلزات سنگین از آب و پساب بدلیل کارآمدی بالا و صرفه اقتصادی بسیار توسعه یافته است (۹). این مواد زاید بیولوژیکی از یکسو بسیار فراوان و در دسترس می باشند و از سوی دیگر استفاده خاصی از آنها نمی شود. مطالعات مربوط به جذب فلزات سنگین با استفاده از بقایای گیاهی عمدتاً از دهه ۱۹۷۰ شروع شد. در این زمینه میتوان به طور مشخص به مطالعات لارسن و شروپ که در آن از کربن فعال کاه برای حذف کادمیوم استفاده نمودند، اشاره کرد (۱۰). مطالعات در این دوره عمدتاً به صورت استفاده از بقایای گیاهی خام و ذغال آن صورت گرفته است. از اواخر دهه ۹۰ میلادی بود که مطالعات جذب با استفاده از بقایای گیاهی، شاهد تحول دیگری شد به طوری که به جای استفاده از روش فعال سازی فیزیکی (کربن فعال)، از فعال سازی شیمیایی یا اصلاح شیمیایی آن استفاده گردید. در این روش، ضمن افزایش ظرفیت جذب و کاهش زمان تعادل، هزینه های فعال سازی به مراتب کمتر از روش فعال سازی فیزیکی است. در این خصوص می توان به طور مشخص به مطالعات آجمل و همکاران اشاره نمود که بر اساس آن بازده جذب توسط پوسته سبوس برنج اصلاح شده به وسیله فسفات با غلظت ۱ مولار بسیار بیشتر از پوسته سبوس خام گردید (۱۱). سیسار و همکاران استفاده از پوسته سبوس برنج اصلاح شده را به عنوان یک جاذب طبیعی فلزات سنگین برای فلز کادمیوم و سرب، مورد مطالعه قرار دادند بطوریکه نتایج به دست آمده توسط آن ها نشان داد که پوسته سبوس نسبت به هیدروکسید سدیم اصلاح شده با محلول ۰/۷۵ مولار در مقایسه با سبوس خام از ظرفیت جذب بیشتری برای هر دو کاتیون فلز برخوردار است (۱۲). اپندرا و ماناس جذب کادمیم را توسط سبوس برنج اصلاح شده توسط کلروهیدرین، هیدروکسید سدیم و بی کربنات سدیم انجام داد و بی کربنات سدیم را با توجه به هزینه های اندک تهیه آن به عنوان محلول اصلاحی

موجودات زنده را دارند (۳-۱). فعالتهای مختلف مانند؛ تولید مواد شیمیایی، متالورژی، تولید رنگ، کشاورزی، معدن و غیره باعث ورود این فلزات به محیط زیست می گردند (۴). روشهای متداول حذف فلزات سنگین از پساب صنایع شامل فرآیندهای مختلفی چون؛ ترسیب، انعقاد، تبادل یون الکترودیالیز، الکتروکواگولاسیون، اسمز معکوس، تبخیر و فیلتراسیون است (۵ و ۶). با اینکه روش های متعددی برای حذف فلزات وجود دارد با این حال اکثر فرآیندهای فوق الذکر از معایب قابل توجهی مانند نیاز به انرژی بالا و در نتیجه پرمزینه بودن فرآیند، راندمان اندک، تولید مقادیر زیاد لجن، مشکلات دفع لجن حاوی مقادیر زیادی فلز سنگین، نیاز به مواد شیمیایی خاص و پرمزینه بودن فرآیند احیاء، برخوردار هستند (۷ و ۵). بنابراین بدلیل محدودیت های فنی و اقتصادی روشهای فوق، جستجو برای روش های جدید شدت توصیه شده و در این راستا جذب بیولوژیکی بعنوان یک گزینه جدید مورد توجه خاص قرار گرفته است (۴). جذب بیولوژیکی فرآیندی است که با کمک مواد بیولوژیکی مثل؛ باکتریها، قارچ ها، جلبکها و باقیمانده مواد کشاورزی از طریق ایجاد کمپلکس با فلزات، بدلیل وجود گروه های خاص منجر به جدا سازی انواع فلزات از محیط های آبی می شود. مکانیزم عمل جذب بیولوژیکی معمولاً یا مربوط به اتصال شیمیایی بین گروه های روی جاذب و یونهای فلزی (جذب متابولیک) و یا واکنش تبادل یون بخاطر ظرفیت تبادل یونی بالای جاذب است (جذب فیزیکی شیمیایی). از آنجائیکه این فرآیند کم هزینه، دوستدار محیط زیست و واجد کارایی عالی در جذب است بعنوان یک گزینه کارآمد در مقابل روشهای معمول حذف فلزات سنگین از محیط آبی در حال توسعه است (۸). به همین دلیل در سال های اخیر کاربرد محصولات جانبی و زایدات کشاورزی مانند پوست درختان، خاک اره، پسته کوهی، سبوس برنج و گندم، زایدات ذرت و غیره به علت دارا بودن ترکیبات سلولزی، کربن و سیلیس در ساختمان

شیشه ای در بسته نگهداری شد. برای تهیه نمونه‌های کادمیم از  $[Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]$  و مس از  $[2.5H_2O]$  .  
 $[Cu(NO_3)_2]$  در غلظتهای بین ۴۰۰ الی ۲۰۰۰ میکروگرم بر لیتر استفاده شد. در تمام مراحل آزمایش حجم نمونه ها ۱۰۰ میلی لیتر در نظر گرفته شد. آزمایشات جذب در یک سیستم ناپیوسته با استفاده از ارلن مایرهای ۲۵۰ میلی لیتر به عنوان راکتور جذب انجام گردید. عمل همزنی نمونه ها توسط همزن مغناطیسی تا رسیدن به تعادل ادامه یافت. فرآیند جذب به منظور تعیین pH بهینه، اثر غلظت کادمیم و مس و ثابت های ایزوترم انجام گردید و در هر مورد ظرفیت جذب طبق معادله زیر بدست آمد (۱۴):

$$Q_i = \frac{V(C_i - C_f)}{m}$$

که  $Q_i$  عبارتست از مقدار فلز جذب شده در واحد جرم جاذب،  $C_i$  عبارتست از غلظت اولیه فلز،  $C_f$  عبارتست از غلظت ثانویه فلز در زمان  $t$ ،  $V$  عبارتست از حجم محلول و  $m$  جرم جاذب است. به منظور تعیین اثر pH از اسید نیتریک و هیدروکسید سدیم غلیظ برای تنظیم pH در دامنه ۴ تا ۷ استفاده شد. در هر آزمایش پس از اتمام زمان فرآیند، دستگاه خاموش و بعد از ۱۰ دقیقه از قسمت بالایی محلول برداشت شد و ابتدا توسط کاغذ صافی واتمن صاف شده و بعد از سانتریفیوژ، مایع حاصل جهت تعیین مقدار کادمیم و مس آماده گردید. جهت اندازه گیری کادمیم و مس از دستگاه جذب اتمی PG-990 ساخت کمپانی PG انگلستان بر اساس روش ارائه شده در کتاب روشهای استاندارد آزمایشات آب و فاضلاب استفاده گردید (۱۵).  
خصوصیات مرفولوژیکی جاذبها توسط اسکن میکروسکوپ الکترونی (SEM, JEOL, JSM 5800) مورد بررسی قرار گرفت. طیف مادون قرمز جاذبها قبل و بعد از عمل اصلاح توسط دستگاه طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه Tensor 27 ساخت کمپانی Bruker Optic کشور آلمان انجام شد. داده های حاصل با استفاده

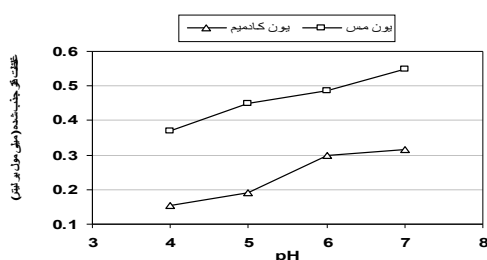
ارجح پیشنهاد داد (۱۳). بنابراین با توجه به لزوم به کارگیری روشهای اقتصادی، کارآمد و سازگار با محیط زیست این مطالعه اولاً با هدف اصلاح شیمیایی کاه گندم توسط بی کربنات سدیم و ارزیابی آن در حذف کادمیم و مس به عنوان دو فلز سنگین نمونه و ثانیاً بررسی سینتیک جذب آنها بر روی کاه اصلاح شده و همچنین مطالعه مدل‌های ایزوترمی جذب به عنوان یکی از فاکتورهای مهم در طراحی سیستم های جذب جهت تعیین ظرفیت یک جاذب و بهینه نمودن مصرف جاذب، انجام شد.

## مواد و روشها

این تحقیق یک مطالعه تجربی- آزمایشگاهی است که به صورت پایلوت در مقیاس آزمایشگاهی و به شکل منقطع در سال ۱۳۹۰ در دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی کردستان انجام شد. کاه گندم از کارخانجات محلی تهیه گردید. به منظور تهیه جاذب اصلاح نشده ابتدا کاه گندم توسط آسیاب خرد شد و با استفاده از الک های شماره ۳۰ و ۴۰ (با اندازه متوسط ۵۰۰ میکرون) با دامنه قطر مورد نظر جداسازی شده، توسط آب فراوان به خوبی شسته شد و بعد از آبکشی با آب دیونیزه در فور تحت درجه حرارت ۹۰ درجه سلسیوس و به مدت ۳ ساعت خشک گردید و تحت نام RWS (Raw Wheat Straw) برای استفاده بعدی نگهداری شد. در ادامه برای تهیه جاذب اصلاح شده، مقدار ۱۰۰ گرم RWS به ۲ لیتر محلول بیکربنات سدیم (۰/۴)، ۰/۷ و ۱ مولار) اضافه شد و به مدت ۴ ساعت مخلوط گردید. بعد از اتمام زمان فعالسازی جهت حذف مازاد بیکربنات سدیم از کاه اصلاح شده، کاه چندین بار با آب مقطر بدون یون شستشو گردید. جاذبهای بدست آمده در دمای ۹۰ درجه سلسیوس به مدت ۵ ساعت خشک شده و تحت عنوان کلی (sodium bicarbonate modified SBMWS wheat straw) شامل سه زیر مجموعه SBMWS1, SBMWS2 و SBMWS3 در ظرف

## یافته ها

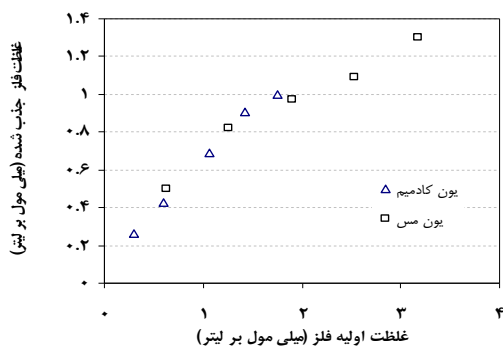
اثر pH بر روی جذب کادمیم و مس توسط کاه گندم در شکل ۱ نمایش داده شده است. همانگونه که مشخص است حداقل راندمان جذب برای هر دو فلز در pH اسیدی اتفاق افتاده است. بطوریکه با تغییر pH از ۴ به ۷ مقدار جذب کادمیم از ۰/۱۵۴ به ۰/۳۱ میلی مول بر لیتر و مس از ۰/۳۷ به ۰/۵۴ میلی مول بر لیتر افزایش یافت.



شکل ۱. اثر pH محیط مایع بر راندمان حذف کادمیم و مس (زمان فرآیند ۲۴۰ دقیقه، غلظت آرسنیک ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر)

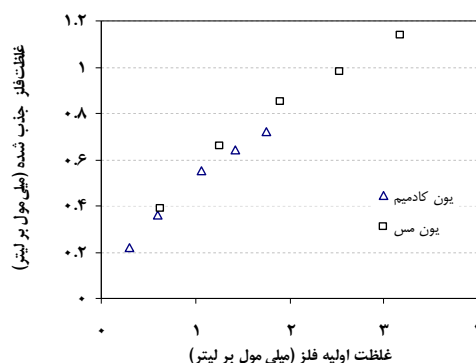
اشکال ۲ و ۳ اثر غلظت اولیه کادمیم و مس را بر میزان جذب توسط جاذب اصلاح نشده و اصلاح شده نمایش می‌دهد. مشخص است که با افزایش غلظت راندمان جذب کاهش یافت ولی مقدار فلز جذب شده بر روی هر دو جاذب افزایش یافت و نهایتاً "به شرایط تعادل رسید که به عنوان زمان تعادل واکنش جذب مد نظر قرار گرفت. طبق این زمان حداکثر راندمان جذب و مقدار کادمیم جذب شده برای

اشکال ۲ و ۳ اثر غلظت اولیه کادمیم و مس را بر میزان جذب توسط جاذب اصلاح نشده و اصلاح شده نمایش می‌دهد. مشخص است که با افزایش غلظت راندمان جذب کاهش یافت ولی مقدار فلز جذب شده بر روی هر دو جاذب افزایش یافت و نهایتاً "به شرایط تعادل رسید که به عنوان زمان تعادل واکنش جذب مد نظر قرار گرفت. طبق این زمان حداکثر راندمان جذب و مقدار کادمیم جذب شده برای



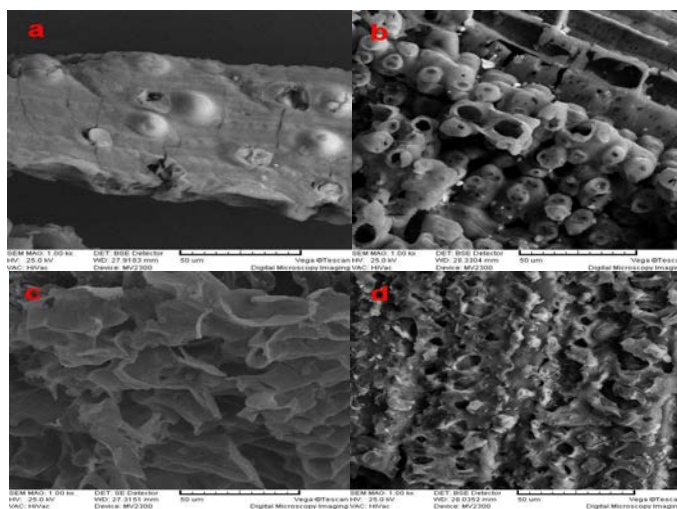
شکل ۲. غلظت اولیه کادمیم و مس بر راندمان حذف توسط کاه گندم

شکل ۳. غلظت اولیه کادمیم و مس بر راندمان حذف توسط کاه گندم اصلاح شده

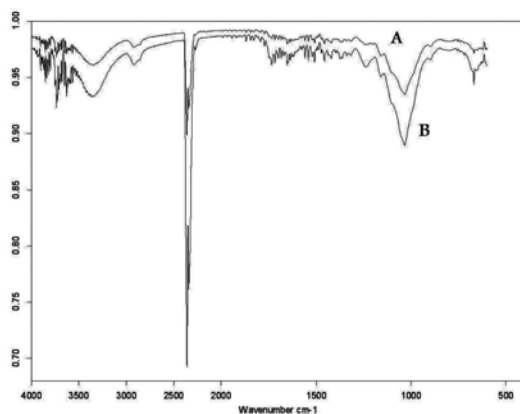


افزایش غلظت بیکربنات سدیم، تغییر و تخریب سطح جاذبها آشکارتر و بیشتر شده است. مقایسه طیفهای مادون قرمز تبدیل فوریه جاذب ها قبل و بعد از عمل اصلاح تقویت گروه های عامل موثر در فرایند جذب بعد از اصلاح جاذب را نشان داد.

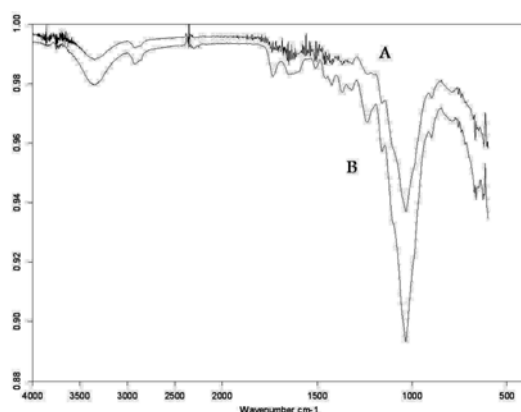
نتایج مربوط به اصلاح جاذب بصورت تصاویر اسکن میکروسکوپ الکترونی و طیف مادون قرمز تبدیل فوریه در اشکال ۴ الی ۶ ارائه شده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی حاکی از تغییر در تمام جاذبها است و در ضمن تغییرات حاصل متاثر از غلظت محلول بیکربنات سدیم و با



شکل ۴. تصویر میکروسکوپ الکترونی از کاه گندم (a) اصلاح نشده، b. اصلاح شده با هیدروکسید سدیم ۰/۴ مول، c. اصلاح شده با هیدروکسید سدیم ۰/۷ مول، d. اصلاح شده با هیدروکسید سدیم ۱ مول



شکل ۵. طیف مادون قرمز تبدیل فوریه کاه گندم قبل از اصلاح (طیف A) و بعد از اصلاح (طیف B)



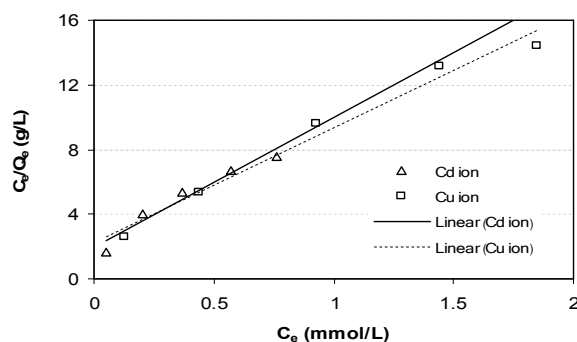
شکل ۶. طیف مادون قرمز تبدیل فوریه تصحیح شده کاه گندم قبل از اصلاح (طیف A) و بعد از اصلاح (طیف B)

بدست آمد. طبق نتایج حاصل مشاهده می شود که هر دو مدل به خوبی جذب را توصیف مینمایند. پارامتر ترمودینامیکی جذب طبق رابطه دوینین - رادشکوچ بررسی شد. همانگونه که از شکل ۹ بر می آید مقدار ضریب تعیین برای جذب کادمیم و مس به ترتیب برابر ۰/۹۷ و ۰/۹۸ بدست آمد و مقدار  $E$  برای جذب کادمیم برابر ۱۱/۱ کیلو ژول بر مول و برای مس ۱۱/۴ کیلو ژول بر مول بدست آمد.

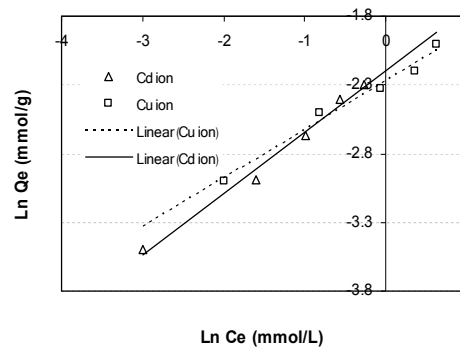
به منظور توصیف داده های حاصل از مدل لانگمیر و فروندلیچ استفاده شد که در اشکال ۷ و ۸ نمایش داده شده است و مقادیر ضرایب جذب و ثابت های مدل ایزوترم ها توسط رگرسیون خطی بدست آمده است و در جدول ۱ نمایش داده شده است. مقدار ضریب تعیین ( $R^2$ ) برای جذب کادمیم و مس توسط مدل لانگمیر به ترتیب برابر ۰/۹۵ و ۰/۹۸ و برای مدل فروندلیچ به ترتیب برابر ۰/۹۹ و ۰/۹۸

جدول ۱. پارامترهای ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ در خصوص جذب کادمیم و مس بر روی کاه گندم

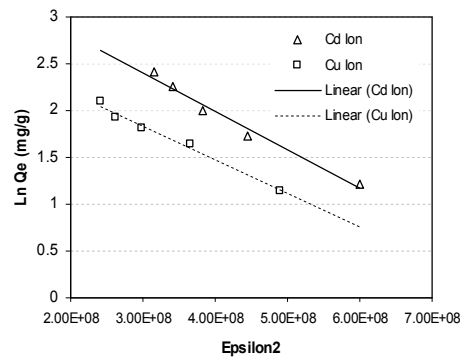
مدل فروندلیچ			مدل لانگمیر			فلز
$R^2$	$K_F$ ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	$b_F$ ( $\text{L g}^{-1}$ )	$R^2$	$K_L$ ( $\text{L mmol}^{-1}$ )	$Q_L$ ( $\text{mmol g}^{-1}$ )	
۰/۹۹	۰/۱۱	۰/۴۵	۰/۹۵	۴/۱۸	۰/۱۲	کادمیم
۰/۹۸	۰/۱	۰/۳۶	۰/۹۸	۳/۱۲	۰/۱۴	مس



شکل ۷. ایزوترم جذب کادمیم و مس توسط کاه گندم اصلاح شده بر اساس مدل لانگمیر



شکل ۸. ایزوترم جذب کادمیم و مس توسط کاه گندم اصلاح شده بر اساس مدل فروندلیچ



شکل ۹. ایزوترم جذب کادمیم و مس توسط کاه گندم اصلاح شده بر اساس مدل دو بینین - رادشکوویچ

## بحث

مایع می تواند سبب افزایش یا کاهش ظرفیت جذب شود. لذا برای جاذب های مختلف مقادیر pH بهینه متفاوت و وابسته به نوع جاذب است. این موضوع توسط سایر محققین نیز بیان شده است. با این حال به منظور جلوگیری از ترسیب یونهای فلزی، pH محلول حداکثر تا pH برابر ۷ افزایش یافت. در این مطالعه مشاهده شده که جذب کادمیم و مس با افزایش pH از ۴ به ۷ افزایش یافت. در خصوص یون کادمیم هنگامی که pH از ۴ به ۷ افزایش یافت مقدار جذب از ۰/۱۵۴ میلی مول بر لیتر به ۰/۳۱ میلی مول بر لیتر رسید. در خصوص یون مس نیز روند مشابهی دیده شد. با این حال مقدار حذف یون مس در pH حدود ۴ حدوداً ۲/۴ برابر و در pH برابر ۷ حدوداً ۱/۷۴ برابر بیشتر از یون کادمیم بود. یک دلیل عمده این تفاوت به این خاطر است که هر چند غلظت اولیه هر دو یون ۴۰ میلیگرم بر لیتر است، اما با توجه

اثر pH بر فرآیند جذب معمولاً در فرآیند جذب، pH محلول آبی یک پارامتر کنترلی بسیار مهم بشمار میرود، زیرا تعیین کننده نوع گونه یونی فلزی و شارژ سطح جاذب است که این وضعیت بر واکنش بین جاذب و ماده جذب شونده تاثیر خواهد گذاشت. به همین دلیل اثر pH بر روی جذب کادمیم و مس توسط کاه گندم بررسی و نتایج آن در شکل ۱ نمایش داده شده است. اثر pH بر روی ظرفیت جذب مربوط به حالت شیمیایی فلز سنگین در محلول در pH های مختلف است که می تواند فرم خالص یونی یا فرم هیدروکسید-فلز باشد. علاوه بر آن بدلیل گروه های عامل متفاوت بر روی سطح جاذب که در pH های مختلف می توانند بعنوان سایت های فعال برای فلز باقی بمانند اثر pH بر روی جذب خیلی وسیع می باشد. بنابراین افزایش pH محیط

حقیقت هر چه محلول از لحاظ تعداد یونها غلیظ تر باشد جذب بهتر انجام می شود. نکته قابل توجه در جذب مقدار الکترونگاتیویته فلز می باشد زیرا الکترونگاتیویته بالا از اتصال یونهای فلزی به سایت های منفی (مانند گروه های کربوکسیل و فنولیک) در سطح کاه گندم جلوگیری می کند و همانطوری که مشخص است الکترونگاتیویته کادمیم و مس به ترتیب  $1/69$  و  $1/9$  می باشد. با این حال وزن مولکولی کادمیم  $112/4$  گرم بر مول است که حدوداً دو برابر وزن مولکولی مس ( $63/5$  گرم بر مول) است. حال از آنجائیکه تحرک یونهای سنگین تر از فاز مایع به فاز جامد در سطح جذب کمتر از یونهای سبک تر است ممکن است این پدیده مخالف اثر الکترونگاتیویته عمل کند. لذا نتیجه خالص این دو سبب افزایش اندکی در ظرفیت جذب مس نسبت به کادمیم بر روی کاه گندم میشود که عملاً این شرایط با ظرفیت جذب ( $Q_L$ ) حاصل توسط مدل لانگمیر برای کادمیم و مس که در جدول ۱ ارائه شده است، موافق می باشد.

### علت و اثر فرآیند اصلاح

زایدات کشاورزی بطور معمول حاوی سلولز و لیگنین به عنوان ترکیبات اصلی هستند و در این بین کاه گندم یکی از ترکیبات لیگنوسلولزیک حاوی  $35-40$  درصد سلولز  $35-20$  درصد همی سلولز و  $15-8$  درصد لیگنین می باشد (۱۸ و ۱۷). از آنجائیکه ترکیبات فوق الذکر به درجات مختلفی توانایی جذب مواد آلی و معدنی را دارند، لذا استفاده از کاه گندم جهت حذف آلاینده های آبی از جمله فلزات همواره مد نظر محققین بوده است (۱۹). استفاده از کاه گندم جهت حذف فلزات سنگین توسط سایر محققین گزارش شده است. در این راستا دان و همکارانش از کاه گندم برای حذف کادمیم و مس استفاده نمودند. مطالعات آنها نشان داد که این جذب، ظرفیت بالایی برای جذب مس در مقایسه با کادمیم دارد بطوری که طبق مدل لانگمیر ضریب  $Q_L$  به ترتیب برای مس و کادمیم برابر با  $0/18$  و

به غلظت مولی آنها، غلظت اولیه مس حدود  $1/8$  بیشتر از یون کادمیم است. لذا شیب غلظت مولی که نیروی محرک برای انتقال جرم یونهای فلزی از محلول بالک به سوی سطح جذب است برای مس خیلی بیشتر از کادمیم می باشد. علاوه بر این یون مس کوچکتر از یون کادمیم است بنابراین نتیجه خالص حذف بیشتر یون مس می باشد. چون فرآیند جذب فلز شامل انتقال یونهای فلزی از محلول بالک به سوی جذب و جذب فلز روی سطح جذب است. این نتایج موافق با نتایج مطالعه میدردی و همکارانش است (۱۵). از سوی دیگر نتونس و همکارانش گزارش نمودند که افزایش pH از ۳ به ۵ هیچ تاثیری روی جذب مس بر روی جلبک قهوه ای (*sargassum*) نداشته است. این مغایرت می تواند مربوط به اختلاف گروه های عامل برای اتصال یونهای فلزی بین کاه گندم و جلبک قهوه ای باشد. دیواره سلولی جلبک قهوه ای متشکل از نمکهای کلسیم، منیزیم، سدیم، پتاسیم است (۱۶). در صورتیکه دیواره سلولی گندم واجد سایت های اسیدی مثل کربوکسیلیک و فنولیک است (۱۵). در pH پایین در دامنه اسیدی، رقابت زیادی برای گروه های حاوی اکسیژن بر روی کاه گندم توسط یون های فلزی و یون هیدروژن وجود دارد که نتیجه آن جذب کمتر فلز است. علاوه بر آن گزارش شده است که توانایی خیس شدن سطح کاه گندم نیز در میزان جذب آن موثر است و این عمل توسط تصفیه کاه با ترکیبات قلیایی مانند هیدروکسید سدیم افزایش می یابد.

### اثر غلظت اولیه کادمیم و مس

در یک فرآیند جذب، غلظت اولیه یونهای فلزی در محلول یک نقش کلیدی بعنوان نیروی محرک برای غلبه بر مقاومت انتقال جرم بین فاز مایع و فاز جامد بعهده دارد. بنابراین انتظار می رود که مقدار یونهای فلزی جذب شده با افزایش غلظت اولیه فلز افزایش یابد. این روند بدرستی در اشکال ۲ و ۳ مشاهده می شود. بطوریکه ظرفیت جذب گندم با افزایش غلظت اولیه کادمیم و مس در محلول افزایش یافته است. در



۰/۱۳ میلی گرم در گرم بدست آمد که حدود ۳۸ درصد این ظرفیت برای مس بیشتر از کادمیم است (۱۴). با این حال ظرفیت جذب کاه گندم در این مطالعه کمتر از آن چیزی است که دیوید برای جذب مس گزارش کرده است. این موضوع می تواند مربوط به اختلاف در ساختمان دیواره سلولی جاذب و گروه ها و سایت های جذب بر روی سطح جاذب بویژه بعد از عمل فعال سازی باشد. بنابراین در این مطالعه به منظور تغییر در ساختار کاه گندم به منظور دسترسی به یک ساختار بادوام با ظرفیت جذبی بالا برای فلزات مورد نظر از بیکربنات سدیم برای اصلاح کاه گندم استفاده شد. از آنجائیکه غلظت بیکربنات سدیم می تواند در فرآیند اصلاح موثر باشد، کاه گندم در معرض غلظتهای مختلف بیکربنات سدیم قرار گرفت و در هر مورد خصوصیات سطحی جاذب اصلاح شده توسط میکروسکوپ الکترونی و دستگاه طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه بررسی شد. تصاویر گرفته شده توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی نشان داد تمام جاذبها تحت تاثیر محلول بیکربنات سدیم قرار گرفته و دچار تغییر شده اند و در ضمن تغییرات حاصل متاثر از غلظت محلول بیکربنات سدیم بوده و با افزایش غلظت بیکربنات سدیم، تغییر و تخریب سطح جاذبها آشکارتر و بیشتر شده است. بطوریکه در شکل ۴ نیز مشخص است در بین جاذبهای تهیه شده که با توجه به غلظت بیکربنات سدیم (۰/۴، ۰/۷ و ۱ مول) به ترتیب با نامهای SBMWS1، SBMWS2 و SBMWS3 نامگذاری شده اند، به استثنای جاذب اصلاح نشده که بصورت RWS نامگذاری شده است در جاذب SBMWS1 کمترین تخریب و در جاذب SBMWS3 بیشترین تخریب حاصل شده است. اما علی رغم تخریب حاصل در سطح جاذب ها، تعداد خلل و فرج و شکل حفرات در سطح آنها بسته به غلظت بیکربنات سدیم متفاوت است، بطوری که با افزایش غلظت بیکربنات سدیم به نظر میرسد که تعداد تخلخل کاهش پیدا کرده است زیرا

تخریب سطح جاذب در غلظتهای بالاتر محلول اصلاحی بصورت افزایش قطر خلل و فرج ظاهر شده و در نتیجه از تعداد کل خلل و فرج کاسته می شود که این وضعیت می تواند منجر به کاهش راندمان جاذب در جذب فلز بدلیل کاهش سطح فعال و سایت های درگیر برای جذب شود. همچنین از بررسی وضعیت سطح جاذبها بر طبق تصاویر میکروسکوپ الکترونی مشخص است که سطح جاذبها بویژه در جاذب SBMWS2 تقریباً دارای یک ساختمان نامنظم است. این ساختار جاذب را قادر می سازد که یونهای کادمیم و مس را در قسمتهای مختلف جذب نماید. همچنین طیف مادون قرمز کاه گندم قبل و بعد از اصلاح در شکل ۵ نشان داده شده است با توجه به اینکه پیکهای مشاهده شده در  $2360 \text{ Cm}^{-1}$  مربوط به دی اکسید کربن و  $3350 \text{ Cm}^{-1}$  مربوط به آب جهت بررسی بهتر گروههای عاملی موجود در نمونه پیک های مربوط به دی اکسید کربن و آب از طریق فرم افزار دستگاه حذف و طیف حاصل بصورت شکل ۶ مورد بررسی قرار گرفت. در این شکل طیف مادون قرمز کاه قبل از اصلاح (طیف A) و بعد از اصلاح با بیکربنات سدیم (طیف B) ارائه شده است. با توجه به بررسی طیفهای مورد نظر یک پیک قوی در  $1040 \text{ Cm}^{-1}$  مشاهده می شود که مربوط به ارتعاش کششی C-O در ساختار C-O-C می باشد. همانطور که مشاهده می شود این پیک پس از اصلاح به شدت تقویت شده است. همچنین پیک با شدت متوسط در ناحیه  $3300 \text{ Cm}^{-1}$  تا  $3424 \text{ Cm}^{-1}$  مشاهده می شود که ناشی از ارتعاش کششی O-H بین مولکولی است که بعد از اصلاح تقویت شده است. بعضی از باندها در طیف ترکیب اصلاح نشده بسیار ضعیف و غیر قابل مشاهده هستند، اما بعد از اصلاح باندهای مربوطه دارای شدت متوسط بوده و قابل مشاهده گردیدند بطوریکه پیک مشاهده شده در  $1725 \text{ Cm}^{-1}$  که ناشی از ارتعاش کششی C=O است مربوط به گروه های کربونیل استرهای استیل و اورونیک هستند که در ساختار همی سلولز وجود

که  $C_e$  عبارتست از غلظت یون فلز در محلول در شرایط تعادل بر حسب میلی مول در لیتر،  $Q_e$  عبارتست از غلظت یون فلز بر روی جاذب در شرایط تعادل بر حسب میلی مول بر گرم،  $Q_L$  عبارتست از ظرفیت جذب تک لایه ای جاذب بر حسب میلی مول بر گرم و  $K_L$  عبارتست از ثابت جذب لانگمیر بر حسب لیتر بر میلی مول. ایزوترم جذب لانگمیر در شکل ۷ نمایش داده شده است. مقادیر ضرایب ظرفیت جذب ( $Q_L$ ) و ثابت لانگمیر ( $K_L$ ) توسط رگرسیون خطی بدست آمده است و در جدول ۱ نمایش داده شده است. مقدار ضریب تعیین ( $R^2$ ) برای جذب مس برابر ۰/۹۸ است که نشان دهنده تناسب خوب مدل تک لایه ای لانگمیر برای جذب مس توسط کاه گندم می باشد. به عبارتی نماینده انطباق ریاضی خیلی خوب می باشد و این انطباق خوب ممکن است بدلیل توضیح همگون سایت های جذب بر روی سطح کاه گندم باشد، چون ایزوترم لانگمیر سطح جاذب را بصورت همگن فرض می کند. اگر چه جذب مس از مدل تک لایه ای جذب لانگمیر پیروی می کند، ولی این مدل برای توصیف جذب کادمیم با ضریب تعیین ۰/۹۵ ضعیف تر است.

همانطوریکه در جدول ۱ نمایش داده شده است مقدار  $Q_L$  برای یون مس برابر ۰/۱۲ میلی مول بر گرم است که حدود ۱۷ درصد بزرگتر از  $Q_L$  مربوط به یون کادمیم است که نشان دهنده ظرفیت جذب بالاتر کاه گندم برای یون مس در مقابل یون کادمیم است. نتایج مشابهی توسط سوزوکی و همکارانش گزارش شده است بطوریکه آنها  $Q_L$  برابر ۰/۹ و ۰/۸ میلی مول بر گرم را برای جذب یون مس و کادمیم توسط جلبک سبز تصفیه شده با قلیا گزارش نمودند (۲۰). از سوی دیگر آدرهیلد از جلبک قهوه ای برای حذف یون مس و کادمیم استفاده نمودند که بعد از زمان تماس ۲۴ ساعت با غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم بر لیتر مس و کادمیم، مقدار جذب را به ترتیب برابر ۰/۱۵ و ۰/۰۸۸ میلی مول بر گرم برای مس و کادمیم بدست آوردند (۲۱). همانطور

دارند. اتصال میان کربوکسیل های ساختار لیگنین نیز امکان پذیر است. پیک های مشاهده شده در  $1500 \text{ Cm}^{-1}$  تا  $1600 \text{ Cm}^{-1}$  مربوط ارتعاش کششی  $\text{C}=\text{O}$  مزدوج شده می باشد. پیک مشاهده شده در  $1235 \text{ Cm}^{-1}$  که ناشی از ارتعاش در صفحه  $\text{O}-\text{H}$  می باشد مربوط به ساختارهای اسیدی است. پیک دیده شده در  $1100 \text{ Cm}^{-1}$  ناشی از ارتعاش خنثی  $\text{C}-\text{OH}$  می باشد. حال از آنجائیکه مهمترین ماده موجود در ساختار کاه گندم لیگنین و همی سلولز حاوی لیگنین می باشد که در ساختار لیگنین گروههای کربوکسیل و استری وجود دارد با تقویت این گروهها بر هم کنش میان گروههای عاملی  $\text{C}=\text{O}$  و فلزات افزایش یافته و حذف فلزات با این ترکیب اصلاح شده امکان پذیر می باشد.

### مطالعات ایزوترم جذب

ایزوترم جذب یکی از فاکتورهای مهم در طراحی سیستم های جذب می باشد. در واقع ایزوترم جذب چگونگی فعل و انفعال بین جاذب و جسم جذب شونده را تشریح می کند. لذا همواره به عنوان یک فاکتور اساسی جهت تعیین ظرفیت یک جاذب و بهینه نمودن مصرف جاذب مد نظر می باشد. چندین مدل ایزوترمی در دسترس است که عمومی ترین آنها مدل جذب تک لایه ای است که توسط لانگمیر در سال ۱۹۱۸ پیشنهاد گردید. از سایر مدلها می توان به مدل جذب چند لایه ای جذب اشاره کرد که در سال ۱۹۰۶ توسط فروندلیچ بیان گردید. در ایزوترم لانگمیر فرض بر این است که جذب در سایت های همگن بر روی جاذب اتفاق می افتد و در واقع بطور موفقیت آمیزی برای توصیف جذب تک لایه ای بکار می رود در مقابل ایزوترم فروندلیچ برای تشریح سیستمهای ناهمگون کاربرد دارد (۱۴). مدل جذب لانگمیر بصورت معادله زیر بیان می شود:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_L} + \frac{1}{Q_L K_L}$$

نظر می رسد. بعبارت دیگر گناه گندم مناسب جذب می باشد.

هر چند مدل جذب تک لایه ای لانگمیر برای توصیف داده های تجربی حاصل از آزمایش جذب مس و کادمیم توسط گناه گندم مناسب است. با اینحال فرآیند جذب توسط سایر مدلها نیز ارزیابی میشود. بنابراین مدل جذب چند لایه ای فروندلیچ برای ارزیابی داده های حاصل مورد بررسی قرار گرفت. شکل ریاضی مدل فروندلیچ به قرار زیر است (۱۴):

$$\ln Q_e = b_F \ln C_e + \ln K_F$$

که  $k_f$  بر حسب میلی مول بر گرم عبارتست از ثابت فروندلیچ که ظرفیت جذب را تشریح می کند و  $b_f$  بر حسب لیتر بر گرم عبارت از درجه غیر خطی بین غلظت ماده جذب شونده در محلول و مقدار ماده جذب شده در شرایط تعادل است. ایزوترم جذب فروندلیچ در شکل ۸ نمایش داده شده است. مقادیر ضرایب ثابت فروندلیچ و  $b_f$  توسط رگرسیون خطی بدست آمده است و در جدول ۱ نمایش داده شده است. طبق نتایج حاصل مشاهده می شود که مدل فروندلیچ نیز به خوبی مدل لانگمیر جذب کادمیم و مس را توصیف مینماید. این موضوع بر اساس مقادیر ضریب تعیین برای جذب کادمیم و مس که به ترتیب برابر ۰/۹۹ و ۰/۹۸ میباشد، قابل استنتاج است.

معیار دیگری که در توصیف فرآیند جذب اهمیت ویژه ای دارد تعیین پارامترهای ترمودینامیکی جذب است (۲۲). برای این منظور از رابطه دوینین - رادشکویچ استفاده میگردد. نکته قابل توجه در معادله فوق الذکر این است که این معادله سطح جاذب را همگن فرض نمیکند و همچنین پتانسیل جذب را نیز بر روی سطح جاذب یکسان در نظر نمی گیرد. این مدل بصورت زیر نمایش داده می شود (۱۴):

$$Q_e = Q_m e^{-\beta \varepsilon^2}$$

که  $\beta$  ضریبی است که مربوط به متوسط انرژی آزاد جذب و بر حسب مول مربع بر ژول مربع است،  $Q_m$  عبارتست از

که مشخص است مقدار ظرفیت جذب جلبک قهوه ای ۱۰ مرتبه کمتر از گناه گندم است ولی ظرفیت جذب گناه گندم در این مطالعه حدود ۵ مرتبه کمتر از جلبک سبز گزارش شده توسط سوزوکی و همکارانش است که دلیل آن می تواند به خاطر متفاوت بودن ساختار دیواره سلولی و گروه های عامل و فعال روی سطح گناه گندم و جلبک های مورد مطالعه باشد. ضمناً جذب فلزات مورد بررسی روی گناه گندم در زمان حدود ۴ ساعت به تعادل رسید که خیلی سریعتر از جلبک سبز (۱۲ ساعت) گزارش شده توسط سوزوکی است (۲۰). این شرایط یک مشخصه ارجح برای گناه گندم است که جذب سریع یونهای فلزی از محلول را تسریع می کند و اجازه یک فرآیند جذب بسیار موثر را سبب می شود.

بهرحال باید توجه کرد که مقایسه مستقیم مطالعات مختلف مشکل است زیرا شرایط آزمایشات بسیار متفاوت است. در مدل لانگمیر یک ضریب بدون بعد بنام فاکتور تفکیک ( $R_L$ ) جهت بیان ویژگی و مشخصه اصلی ایزوترم بکار میرود که میتوان از آن برای ارزیابی مناسبت جاذب در جذب استفاده کرد. برای این منظور فاکتور تفکیک ( $R_L$ ) بصورت زیر تعریف می گردد (۱۴):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_{max}}$$

که  $C_{max}$  عبارتست از غلظت (اولیه) یون فلز در محلول است. بر اساس مقدار فاکتور تفکیک وضعیت ایزوترم قابل تفسیر است در صورتیکه مقدار فاکتور تفکیک بین صفر و یک باشد فرآیند جذب مطلوب و بیشتر از یک نامطلوب در نظر گرفته می شود (۱۴). بنابراین با توجه به مقدار غلظت کادمیم و مس در این مطالعه که در محدوده بین ۴۰ تا ۲۰۰ میلی گرم در لیتر می باشد مقدار فاکتور تفکیک برای کادمیم در محدوده بین ۰/۱۲ تا ۰/۴ و برای مس در محدوده بین ۰/۰۹ تا ۰/۳۳ محاسبه و بدست می آید. لذا با توجه به نتایج حاصل جذب هر دو فلز بر روی گناه گندم مطلوب به

### نتیجه گیری

این مطالعه نشان داد که بیکربنات سدیم توانایی تغییر در ساختار کاه گندم را دارد. بررسی خصوصیات مرفولوژیکی جاذبها توسط اسکن میکروسکوپ الکترونی ایجاد تغییر در سطح جاذبها را بر اساس غلظت مولی بیکربنات سدیم نشان میدهد بطوریکه تغییر سطح جاذب متأثر از غلظت محلول بیکربنات سدیم بوده و با افزایش غلظت بیکربنات سدیم، تغییر و تخریب سطح جاذبها آشکارتر و بیشتر شده است. همچنین طیف FT-IR تهیه شده از جاذبها نشان داد که گروههای عامل موثر در فرآیند جذب بعد از عمل اصلاح شیمیایی جاذب تقویت شده اند و باعث افزایش توانایی جاذبها در جذب کادمیم و مس شده اند. مطالعه ایزوترمهای جذب نشان داد که هر دو مدل فروندلیچ و لانگمیر خوبی جذب را توصیف مینمایند. طبق رابطه دوینین - رادشکوچ مقدار متوسط انرژی آزاد جذب کادمیم و مس به ترتیب برابر ۱۱/۱ کیلو ژول بر مول و ۱۱/۴ کیلو ژول بر مول بدست آمد. لذا جذب از یک فرآیند شیمیایی تبادل یونی پیروی میکند.

### تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله مراتب تقدیر و تشکر خود را از حمایت مالی دانشگاه علوم پزشکی کردستان و همکارهای پرسنل محترم آزمایشگاه شیمی دانشکده بهداشت کردستان در اجرای این پژوهش اعلام می دارند.

حداکثر ظرفیت جذب و  $\varepsilon$  پتانسیل پلانی بر حسب ژول بر مول است که مقدار آن برابر است با (۲۲ و ۱۴):

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$$

تغییرات مقدار  $LnQ_e$  در مقابل  $\varepsilon^2$  در شکل شماره ۹ نمایش داده شده است. همانگونه که از شکل بر می آید مقدار ضریب تعیین برای جذب کادمیم و مس توسط این مدل به ترتیب برابر ۰/۹۸ و ۰/۹۹ است. لذا این نشان می دهد که این مدل نیز بخوبی داده های حاصل از مطالعه را توصیف می کند. بر اساس شیب خط حاصل از رگرسیون خطی داده ها ضریب  $\beta$  قابل تعیین است و بدین ترتیب متوسط انرژی آزاد جذب ( $E$ ) با کمک رابطه زیر قابل تخمین است (۱۴):

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2 \cdot \beta}}$$

مقدار  $E$  برای جذب کادمیم و مس به ترتیب برابر ۱۱/۱ و ۱۱/۴ کیلو ژول بر مول بدست می آید. حال در صورتیکه در یک فرآیند جذب مقدار  $E$  بین ۸ تا ۱۶ کیلو ژول بر مول باشد چنین استنباط می گردد که جذب از یک فرآیند شیمیایی تبادل یونی پیروی میکند و در صورتیکه مقدار  $E$  کمتر از ۸ کیلو ژول بر مول باشد، جذب فیزیکی فرآیند غالب در جذب محسوب می شود (۱۴). بنابراین جذب کادمیم و مس توسط کاه گندم در این مطالعه تحت تاثیر مکانیسم جذب شیمیایی انجام می شود.

## References

1. Quintelas C, Rocha Z, Silva B, Fonseca B, Figueiredo H, Tavares T. Biosorptive performance of an *Escherichia coli* biofilm supported on zeolite NaY for the removal of Cr(VI), Cd(II), Fe(III) and Ni(II). *Chemical Engineering Journal* 2009;152:110–115.
2. Maleki A, Mahvi AH, Zazouli MA, Izanloo H, Barati AH. Aqueous cadmium removal by adsorption on barley hull and barley hull ash. *Asian Journal of Chemistry* 2011;23:1373-1376.
3. Barati AH, Maleki A, Alasvand M. Multi-trace elements level in drinking water and the prevalence of multi-chronic arsenical poisoning in residents in the west area of Iran. *Science of the Total Environment* 2010;408:1523-9.
4. Maleki A, Zarasvand MA. Heavy metals in selected edible vegetables and estimation of their daily intake in Sanandaj, Iran. *Southeast Asian Journal of Tropical Medicine and Public Health* 2008;39:335-340.
5. Maleki A, Khadem Erfan MB, Mohammadi A, Ebrahimi R. Application of commercial powdered activated carbon for adsorption of carbolic acid in aqueous solution. *Pakistan Journal of Biological Sciences* 2007;10:2348-2352.
6. Maleki A, Mahvi AH, Rezaee R. Cadmium adsorption using a bacterial biofilm supported on clinoptilolite from aqueous solution. *Scientific Journal of Kurdistan University of Medical Sciences* 2011;16:65-75.
7. Lameiras S, Quintelas C, Tavares T. Biosorption of Cr (VI) using a bacterial biofilm supported on granular activated carbon and on zeolite. *Bioresource Technology* 2008;99: 801–806.
8. Quintelas C, Fonseca B, Silva B, Figueiredo H, Tavares T. Treatment of chromium(VI) solutions in a pilot-scale bioreactor through a biofilm of *Arthrobacter viscosus* supported on GAC. *Bioresource Technology* 2009;100:220–226.
9. Sud D, Mahajan G, Kaur MP. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions: A review. *Bioresource Technology* 2008;99:6017-27.
10. Larson VJ, Schierup HH. The use of straw for removal of metals from wastewater. *Journal of Environmental Quality* 1981;10:188-93.
11. Ajmal M, Rao RA, Anwar S, Ahmad J, Ahmad R. Adsorption studies on rice husk: removal and recovery of Cd (II) from wastewater. *Bioresource Technology* 2002;86:147-9.
12. Cesar RTT, Sergio LCF, Marco AZA. Use of modified rice husks as a natural solid adsorbent of trace metals: characterisation and development of an online preconcentration system for cadmium and lead determination by FAAS. *Microchemical Journal* 2004; 77: 163–75.
13. Upendra K, Manas B. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. *Bioresource Technology* 2006;97:104-9.
14. Dang VBH, Doan HD, Dang-Vu T, Lohi A. Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw. *Bioresource Technology* 2009;100:211-9.
15. Merdy P, Guillon E, Dumonceau J, Aplincourt M. Spectroscopic study of copper(II)-wheat straw cell wall residue surface complexes. *Environmental Sciences and Technology* 2002;36:1728-1733.
16. Antunes WA, Luna AS, Henriques CA, Da Costa AC. An evaluation of copper biosorption by brown seaweed under optimized conditions. *Electronic Journal of Biotechnology* 2003;6:174-184.

17. Liu R, Yu H, Huang Y. Structure and morphology of cellulose in wheat straw. *Cellulose* 2005;12:25-34.
18. Gong R, Guan R, Zhao J, Liu X, Ni S. Citric acid functionalizing wheat straw as sorbent for copper removal from aqueous solution. *Journal of Health Science* 2008;54:174-178.
19. Wan Ngah WS, Hanafiah MAKM. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. *Bioresource Technology* 2008;99: 3935–3948.
20. Suzuki , Kametani T, Maruyama T. Removal of heavy metals from aqueous solution by nonliving *Ulva* seaweed as biosorbent. *Water Research* 2005;39:1803-1808.
21. Aderhold D, Williams CJ, Edyvean RGJ. The removal of heavy-metal ions by seaweeds and their derivatives. *Bioresource Technology* 1996;58:1-6.
22. Romero-Gonzalez J, Peralta-Videa JR, Rodríguez E, Delgado M, Gardea-Torresdey JL. Potential of *Agave lechuguilla* biomass for Cr(III) removal from aqueous solutions: Thermodynamic studies. *Bioresource Technology* 2006;97:178-182.