نشریه پژوهش‌های حفاظت آب و خاک
جلد بیست و پنجم، شماره ششم، ۱۳۹۷
http://jwsc.gau.ac.ir
DOI: 10.22069/jwsc.2019.14913.3002

جذب متیلن‌بلو توسط بیوچار، خاک و خاک تیمارشده با بیوچار از محلول‌های آبی

سکینه نبی‌زاده[۱]، *فردین صادق‌زاده[۲]، بهی جلیلی[۲] و سید مصطفی عمادی[۲]

[۱]دانش‌آموخته کارشناسی‌ارشد گروه علوم خاک، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری،
[۲]استادیار گروه علوم خاک، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

تاریخ دریافت: ۹۷/۱/۲۶ ؛ تاریخ پذیرش: ۹۷/۷/۱۱

چکیده

سابقه و هدف: مواد رنگی صنعتی یک دسته از بزرگ‌ترین ترکیبات آلی را تشکیل می‌دهند که کاربرد بالقوه‌ای در صنایع مختلف دارند. با توجه به ساختار آروماتیک پیچیده آن‌ها و این‌که ساخته دست بشر هستند، ترکیبات پایداری هستند و تصفیه آن‌ها مشکل است. فاضلاب حاوی مواد رنگی موجب آلودگی آب سطحی و زیرسطحی می‌شود و از طریق آبیاری موجب آلودگی خاک نیز می‌گردد. این پساب‌ها چنانچه بدون تصفیه وارد محیط شوند، می‌توانند صدمات جبران‌ناپذیری به محیط‌زیست وارد کنند. در نتیجه لازم است پساب‌ها و خاک آلوده با استفاده از روش‌های مؤثر تصفیه شوند. در بین روش‌های مناسب برای حذف رنگ‌ها، جذب سطحی یکی از بهترین و مناسب‌ترین تکنیک‌ها برای رنگ‌زدایی می‌باشد.

مواد و روش‌ها: در این پژوهش تأثیر بیوچار کاه برنج تولید شده در دمای ۶۰۰°C، خاک و مخلوط بیوچار و خاک بر جذب متیلن‌بلو از محیط‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت. این نوع بیوچار به‌علت داشتن بیش‌ترین ظرفیت جذب از بین سایر جاذب‌های مورد بررسی (خرده‌چوب نراد، باگاس نیشکر، پوسته برنج و کاه برنج) که در دو دما تهیه شده بودند، انتخاب شد. ابتدا کاه برنج در دمای ۶۰۰°C به بیوچار تبدیل شد. سپس بیوچار را با نسبت‌های مختلف (۱، ۲/۵ و ۵ درصد وزنی) با خاک شنی تهیه شده از دشت‌های آبرفتی منطقه تجن لته شهر ساری، استان مازندران مخلوط شد. محلول رنگی متیلن‌بلو از ترکیب پودری متیلن‌بلو مرک آلمان تهیه شد و میزان ۴۰ میلی‌لیتر از محلول با غلظت‌های ۳۰۰-۳۰ میلی‌گرم بر لیتر و pH=۷ به ۰/۱ گرم بیوچار، خاک و مخلوط خاک و بیوچار افزوده شد و در نهایت همدماهای جذب متیلن‌بلو توسط بیوچار، خاک و مخلوط بیوچار و خاک تعیین گردید. آزمایش‌ها به‌صورت طرح کاملاً تصادفی در سه تکرار انجام شد.

یافته‌ها: نتایج برازش داده‌های به‌دست آمده با مدل همدمای لانگمویر و فرندلیچ نشان داد که جذب متیلن‌بلو بر روی بیوچار تولید شده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس، خاک، و مخلوط خاک و بیوچار با مدل همدمای لانگمویر مطابقت دارد. از بین تیمارها به‌ترتیب بیوچار، مخلوط بیوچار و خاک و تیمار خاک دارای حداکثر میزان جذب متیلن‌بلو برابر

* مسئول مکاتبه: sanru1391@gmail.com

۲۷/۸۵، ۱۷/۹۵۳ و ۳/۲۷۲ میلی‌گرم بر گرم بوند. بیوچار به‌دلیل داشتن سطح ویژه بالا، ظرفیت تبادل کاتیونی بالا و وجود گروه‌های عاملی، جذب بالایی از متیلن‌بلو داشت.

نتیجه‌گیری: به‌طورکلی نتایج نشان داد که همدماهای جذب متیلن‌بلو توسط بیوچار، خاک و مخلوط خاک و بیوچار به‌صورت L شکل بودند و ظرفیت بالایی برای جذب متیلن‌بلو وجود داشت. همچنین نتایج بیانگر این امر بود که استفاده از بیوچار در خاک، موجب افزایش ظرفیت جذب خاک در شرایط آزمایشگاهی شد، در نتیجه می‌تواند باعث بهبود جذب متیلن‌بلو در خاک شود.

واژه‌های کلیدی: آلودگی، بیوچار کاه برنج، پساب، همدما

مقدمه

مواد رنگی، رنگدانه‌های آلی مصنوعی نامطلوب محلول در آب هستند که کاربرد زیادی در صنایع مختلف دارند. رنگ‌ها نسبت به شرایط محیطی مانند نور، تأثیر pH و جذب میکروبی مقاوم هستند و موجب سمیت در محیط آبی می‌شوند (١٦). رنگ‌ها به‌دلیل سمی بودن و دیر تجزیه شدن چنان‌چه بدون تصفیه وارد محیط شوند، صدمات جبران‌ناپذیری را به محیط زیست وارد می‌کنند. بیش از ۱۰۰۰۰ نوع رنگ مختلف در صنایع نساجی، غذایی، آرایشی، کاغذسازی، پلاستیک‌سازی، چرم‌سازی و غیره وجود دارد. بیش از ۱۵٪ از رنگ کاربردی در صنعت نساجی از طریق فاضلاب به محیط‌زیست وارد می‌شود (٦). مواد رنگی موجود در فاضلاب موجب آلودگی آب سطحی و زیرزمینی می‌شود و آبیاری با این فاضلاب‌ها آلودگی خاک را نیز در پی دارد (۱۳). حرکت آلاینده‌ها در خاک بر اکوسیستم تأثیر منفی می‌گذارد.

در این فرایند از جاذب‌های مختلفی از جمله پسماندهای کشاورزی استفاده می‌شود. پسماندهای کشاورزی به‌صورت طبیعی و یا اصلاح‌شده به‌کار می‌روند (۲۱). بیوچار تولیدشده از پسماندهای کشاورزی جاذب مناسبی برای رنگ‌های کاتیونی و آنیونی است (۲۰). بیوچار، زغال زیستی به‌دست آمده از تجزیه حرارتی طیف گسترده‌ای از زیست‌توده‌های غنی از کربن در دمای ۹۰۰°C-۲۰۰ در شرایط کمبود و یا عدم وجود اکسیژن است (۱ و ۲۹). نوع ضایعات آلی اولیه و شرایط گرماکافت[1] از مهم‌ترین عوامل در تعیین ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی بیوچار می‌باشد. کاربرد بیوچار در خاک ظرفیت جذب کلی خاک را بهبود بخشیده و در نتیجه بر انتقال و سرنوشت آلاینده‌ها تأثیر می‌گذارد. بیوچار، متخلخل و دارای گروه‌های عاملی می‌باشد و این ساختار خاص موجب شده تا بیوچار توانایی نگه‌داری آب و مواد غذایی در خاک را داشته باشد (١٤). گروه‌های عاملی موجود در سطح بیوچار مانند کربوکسیل، هیدروکسیل و فنولیک، به‌طور مؤثری با آلاینده‌های خاک پیوند می‌یابند (٢٦). این ویژگی‌های بیوچار نشان‌دهنده پتانسیل آن به‌عنوان یک جاذب مؤثر برای آلاینده‌های آلی و غیرآلی در خاک و آب می‌باشد.

نتایج پژوهش‌های زیادی در سال‌های اخیر نشان می‌دهد که بیوچار توانایی حذف آلاینده‌های آلی را از خاک، آب و رسوبات دارد، در نتیجه دسترسی زیستی آن‌ها و میزان انتقال مواد سمی از محیط به گیاهان و موجودات از جمله انسان را می‌کاهد (۱، ۷، ۱۳، ۲۵ و ۲۸). مطالعات محدودی بر روی جذب مواد رنگی از

1- Pyrolysis

محیط‌های آبی به‌وسیله بیوچار انجام شده است. زو و همکاران (۲۰۱۱) تأثیر بیوچار پوسته برنج، کاه سویا، کاه بادام‌زمینی و کاه کانولا بر جذب متیل وایولت[1] در محیط آبی را بررسی کردند. نتایج نشان داد که ظرفیت جذب به نوع زیست‌توده بستگی داشت و بیوچار کاه کانولا از بیش‌ترین ظرفیت جذب برای جذب متیل وایولت برخوردار بود (۲۷). سان و همکاران (۲۰۱۳) تأثیر کاربرد بیوچار پسماند هضم‌شده بی‌هوازی، پوست درخت پالم و اکالیپتوس بر جذب متیلن‌بلو را مورد آزمایش قرار دادند (۲٤). میزان حذف رنگ متیلن‌بلو تحت شرایط یکسان توسط جاذب بیوچار پسماند هضم‌شده بی‌هوازی نسبت به دو جاذب دیگر بیش‌تر بوده است. تاکنون بیش‌تر مطالعات انجام شده بر روی جذب مواد رنگی از محلول‌های آبی انجام شده است. به‌دلیل پیچیده بودن سیستم آب- خاک در طبیعت، مؤثر بودن بیوچار در اصلاح آلودگی‌های مختلف آلی و غیرآلی هنوز نامشخص است. مطالعات محدودی بر روی جذب مواد رنگی از محیط‌های آبی توسط بیوچار انجام شده است در حالی‌که در مورد افزایش ظرفیت جذب خاک برای مواد رنگی، توسط کاربرد بیوچار مطالعه‌ای صورت نگرفته است. بنابراین هدف از این مطالعه بررسی تأثیر بیوچار بر جذب متیلن‌بلو در خاک می‌باشد.

مواد و روش‌ها

نمونه‌برداری خاک: خاک مورد استفاده از دشت‌های آبرفتی شهر ساری (منطقه تجن لته) با موقعیت جغرافیایی "٤٢ ′٤٨ °٣٦ شمالی و "١٨ ′١٠ °٥٣ شرقی نمونه‌برداری و به آزمایشگاه انتقال داده شد. پس از هواخشک شدن، خاک‌ها از الک ۲ میلی‌متری عبور داده و جهت انجام آزمایش‌های لازم مورد استفاده قرار گرفت.

اندازه‌گیری برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد استفاده: بافت خاک به روش هیدرومتری تعیین شد (٤). اسیدیته خاک به روش گل اشباع با دستگاه pH متر مدل JENWAY 3520 اندازه‌گیری شد (۱۷). هدایت الکتریکی عصاره اشباع خاک توسط دستگاه EC متر مدل JENWAY 4510 اندازه‌گیری شد (۱۹). برای تعیین کربن آلی خاک از روش والکی بلک استفاده شد (۱۹). ظرفیت تبادل کاتیونی از طریق جانشینی تمامی کاتیون‌های قابل تبادل با استات سدیم در pH برابر ۸/۲ و جایگزینی با استات آمونیوم تعیین شد (۵). برای اندازه‌گیری کربنات کلسیم معادل خاک از روش نلسون (۱۹۸۲) استفاده گردید (۱۸).

تهیه بیوچار: نمونه مواد خام اولیه مورد استفاده (خرده‌چوب نراد، باگاس نیشکر، پوسته و کاه برنج) در این آزمایش از مزارع شهرستان ساری جمع‌آوری شد و پس از خرد شدن در دمای ۷۰°C آون خشک و سپس به‌مدت ۳ ساعت در دمای ۳۰۰°C و ٦۰۰°C در درون کوره تحت شرایط عدم وجود اکسیژن به بیوچار تبدیل شدند (۱۱).

اندازه‌گیری برخی ویژگی‌های بیوچار: برای محاسبه درصد عملکرد و خاکستر بیوچارهای تولیدشده به‌ترتیب از رابطه‌های ۱ و ۲ استفاده می‌شود.

$$\text{درصد عملکرد بیوچار} = \frac{\text{وزن بیوچار تولیدشده (گرم)}}{\text{وزن اولیه آون خشک‌شده (گرم)}} \times ۱۰۰ \qquad (۱)$$

$$\text{درصد خاکستر بیوچار} = \frac{\text{وزن خاکستر تولیدشده (گرم)}}{\text{وزن بیوچار اولیه (گرم)}} \times ۱۰۰ \qquad (۲)$$

1- Methyl violet

برای تعیین pH و EC بیوچارها نسبت ۱:۲۰ (w/v) از آن‌ها تهیه شد (٢٤)، سپس به‌مدت ۱ ساعت شیکر شده و pH و EC به‌ترتیب با دستگاه pHمتر و ECمتر قرائت گردیدند (۱۲). بخش آلی بیوچار با استفاده آب اکسیژنه ۳۵٪ روی هیتر با دمای ۱۰۵°C اکسیده شد و عناصر معدنی بیوچار در خاکستر به‌دست آمد (۳۰). ظرفیت تبادل کاتیونی بیوچارها از طریق جانشینی تمامی کاتیون‌های قابل‌تبادل با استات سدیم در pH برابر ۸/۲ و جایگزینی با استات آمونیوم تعیین شد (۲۳).

آماده‌سازی محلول رنگی متیلن‌بلو: متیلن بلو دارای فرمول مولکولی $C_{16}H_{18}ClN_3S$ و جرم مولکولی ۳۵۵/۸۵ گرم بر مول است. ابتدا محلول مادر ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه و سپس غلظت‌های مورد نیاز (۳۰، ٦۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ و۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) از طریق رقیق‌سازی محلول مادر با آب مقطر تهیه شد.

تعیین بیوچار مناسب برای جذب متیلن‌بلو از محلول آبی: قبل از انجام آزمایش همدمای جذب، پیش آزمایشی برای تعیین بهترین جاذب با بیش‌ترین میزان جذب با استفاده از هشت بیوچار تولیدشده از خرده‌چوب نراد، باگاس نیشکر، کاه برنج و پوسته برنج در دو دمای ۳۰۰°C و ٦۰۰°C انجام شد. بدین‌صورت که ۰/۵ گرم از هر بیوچار به لوله سانتریفیوژ ۵۰ میلی‌لیتری اضافه شد، سپس ٤۰ میلی‌لیتر محلول رنگی با غلظت ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر به لوله‌ها افزوده و به‌مدت ۱۸۰ دقیقه شیکر شدند. نمونه‌ها به‌مدت ۱۰ دقیقه با دور ٤۰۰۰ سانتریفیوژ شده و سپس با استفاده از فیلتر سرنگی با انداره منافذ ۰/۲۲ میکرومتر (Econofilter 0.22 µm PTFE) صاف شدند. در نهایت غلظت رنگ باقی‌مانده با دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج ٦٦٨ نانومتر اندازه‌گیری شد. ادامه آزمایش با بیوچاری انجام شد که جذب بالاتری داشت (۸). میزان جذب با استفاده از رابطه ۳ محاسبه شد:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \qquad (۳)$$

که در آن، q_e مقدار رنگ جذب‌شده بر جرم جاذب (میلی‌گرم بر کیلوگرم)، C_0 غلظت اولیه رنگ (میلی‌گرم بر لیتر)، C_e غلظت تعادلی رنگ (میلی‌گرم بر لیتر)، V حجم محلول رنگ (لیتر) و m جرم جاذب (کیلوگرم) می‌باشد.

آزمایش همدماهای جذب متیلن‌بلو توسط بیوچار، خاک و مخلوط خاک و بیوچار: آزمایش همدماهای جذب، با بهترین جاذب، با بیش‌ترین میزان جذب که در پیش‌آزمایش تعیین شد انجام گرفت (بیوچار کاه برنج تولیدشده در دمای ٦۰۰°C). جهت بهبود جذب متیلن‌بلو توسط خاک، بیوچار کاه برنج با نسبت‌های مختلف (۱، ۲/۵ و ۵ درصد) با خاک مخلوط شد. جهت کمی نمودن مقادیر جذب و توانایی جذب خاک و بیوچار، مقدار ۰/۱ گرم بیوچار، خاک و مخلوط خاک و بیوچار به‌صورت جداگانه درون لوله‌های سانتریفیوژ ریخته شده و مقدار ٤۰ میلی‌لیتر محلول متیلن‌بلو با غلظت‌های ۳۰۰-۳۰ میلی‌گرم بر لیتر و pH برابر ۷ به آن افزوده و به‌مدت زمان ۳۰۰ دقیقه بر روی دستگاه شیکر قرار داده و با دور ٤۰۰۰rpm سانتریفیوژ شدند. مخلوط حاصل با فیلتر سرنگی با اندازه منافذ ۰/۲۲ میکرومتر (Econofilter 0.22 µm PTFE) صاف شدند و در نهایت غلظت متیلن‌بلو باقی‌مانده توسط دستگاه اسپکتروفتومتری در طول موج ٦٦٨ نانومتر اندازه‌گیری شد. داده‌های به‌دست آمده سپس در مدل‌های همدمای لانگمویر و فرندلیچ قرار داده شدند. مدل همدمای خطی لانگمویر و فرندلیچ به‌ترتیب در رابطه‌های ٤ و ۵ بیان شده‌اند.

$$\frac{1}{q_e}=\left(\frac{1}{q_{max},b}\right)\left(\frac{1}{C_e}\right)+\left(\frac{1}{q_{max}}\right) \quad (٤)$$

$$\log q_e=\log K_f+\frac{1}{n}(\log C_e) \quad (٥)$$

که در آن‌ها، q_e مقدار جذب (میلی‌گرم بر گرم)، Ce غلظت تعادلی رنگ در محلول (میلی‌گرم بر لیتر)، q_{max} حداکثر ظرفیت جذب (میلی‌گرم بر گرم) و b ثابت لانگمویر، n و K_f ثابت‌های فرندلیچ می‌باشند.

محاسبات آماری: برای تجزیه و تحلیل آماری داده‌های به‌دست آمده، از نرم‌افزار Statistix 8 استفاده شد (۲). نمودارها توسط نرم‌افزار Excel رسم شدند.

نتایج و بحث

برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد استفاده در این آزمایش، در جدول ۱ آمده است. خاک مورد استفاده در این آزمایش دارای بافت شنی با مقدار ماده آلی و هم‌چنین ظرفیت تبادل کاتیونی پایین بود لذا ظرفیت جذب آن پایین بود، در نتیجه امکان جذب یون و مولکول‌ها توسط این خاک کم بوده و باید اصلاح گردد. به همین دلیل خاک دارای بافت شنی برای انجام این آزمایش انتخاب شد و فرایندهای اصلاحی بر روی آن انجام و سپس میزان جذب آن مورد بررسی قرار گرفت.

جدول ۱- ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک.

Table 1. Physical and chemical properties of soil.

پارامتر Parameter	مقدار Content
رس (٪) Clay (%)	7
سیلت (٪) Silt (%)	2
شن (٪) Sand (%)	91
ماده آلی (٪) Organic matter (%)	0.81
pH خاک Soil pH	7.7
هدایت الکتریکی ($dS\ m^{-1}$) Electrical conductivity ($dS\ m^{-1}$)	0.531
ظرفیت تبادل کاتیونی ($cmol_c\ kg^{-1}$) CEC ($cmol_c\ kg^{-1}$)	4.92

برخی ویژگی‌های شیمیایی بیوچارهای مورد بررسی در جدول ۲ ارائه شده است. بیوچار باگاس نیشکر تولید شده در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس دارای بیش‌ترین میزان ظرفیت تبادل کاتیونی بود و پس از آن بیوچارهای کاه برنج تولیدشده در دمای ۳۰۰ و ٦۰۰ درجه سلسیوس به‌ترتیب بیش‌ترین ظرفیت تبادل کاتیونی را نسبت به سایر بیوچارها داشتند. در رابطه با میزان کربن، بیوچار تولیدشده از

خرده‌چوب نراد در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس بیش‌ترین مقدار کربن را دارا بود و پس از آن بیوچار خرده‌چوب نراد ٦۰۰ درجه سلسیوس و بیوچارهای کاه برنج و باگاس نیشکر تولیدشده در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس به‌ترتیب بالاترین مقدار کربن را دارا بودند.

جدول ۲- برخی ویژگی‌های شیمیایی بیوچارها.

Table 2. Some chemcical properties of biochars.

پارامتر Parameter	کاه برنج ۳۰۰°C Rice straw 300°C	کاه برنج ٦۰۰°C Rice straw 600°C	پوسته برنج ۳۰۰°C Rice husk 300°C	پوسته برنج ٦۰۰°C Rice husk 600°C	باگاس نیشکر ۳۰۰°C Sugarcane 300°C	باگاس نیشکر ٦۰۰°C Sugarcane 600°C	خرده‌چوب نراد ۳۰۰°C Dicer woodchips 300°C	خرده‌چوب نراد ٦۰۰°C Dicer woodchips 600°C
کربن (٪) Carbon (%)	54	47	49	42	52	41	62	57
اسیدیته pH	7.3	10.4	6.7	9.6	6.1	10	6.9	8.5
هدایت الکتریکی ($dS\ m^{-1}$) Electrical conductivity ($dS\ m^{-1}$)	3.6	9.3	0.2	0.7	0.6	2.8	0.3	1.1
ظرفیت تبادل کاتیونی ($cmol_c\ kg^{-1}$) CEC ($cmol_c\ kg^{-1}$)	64	56	38	25	86	33	40	19
کلسیم (٪) Ca (%)	2.5	2.7	2.6	2.7	3	3.2	0.9	1.1
منیزیم (٪) Mg (%)	0.9	1	0.4	0.5	0.5	0.8	0.3	0.4
پتاسیم (٪) K (%)	1.1	1.3	0.9	1	1.3	1.5	0.5	0.6
سدیم (٪) Na (%)	0.4	0.6	0.6	0.7	0.5	0.8	0.3	0.4

ویژگی‌های بیوچار بر جذب آلاینده‌های مختلف توسط بیوچار تأثیرگذار است. سینگ و همکاران (۲۰۱۰) در مطالعه‌ای مشاهده کردند که ویژگی‌های بیوچار نه تنها به ماده اولیه بلکه به شرایط تولید و دمای تولید بیوچار نیز بستگی دارد (۲۲). ویژگی‌هایی از جمله ظرفیت تبادل کاتیونی، سطح ویژه، منافذ، آبگریزی و آبدوستی بیوچار بر میزان جذب تأثیرگذار هستند. لی و همکاران (۲۰۰٦) در مطالعه‌ای بیان کردند که توزیع اندازه منافذ و ویژگی‌های شیمیایی سطح جاذب بر روی مقدار جذب متیلن‌بلو تأثیر می‌گذارد (۱۵).

نسبت‌های مختلف مخلوط بیوچار و خاک: نتایج به‌دست آمده از مقدار جذب متیلن‌بلو توسط مخلوط بیوچار و خاک با سه نسبت ۱، ۲/۵ و ۵ درصد وزنی در جدول ۳ آمده است. در بین نسبت‌های ذکرشده، نسبت ۲/۵ درصد بیش‌ترین جذب را داشته و برای انجام آزمایش‌های بعدی انتخاب شد.

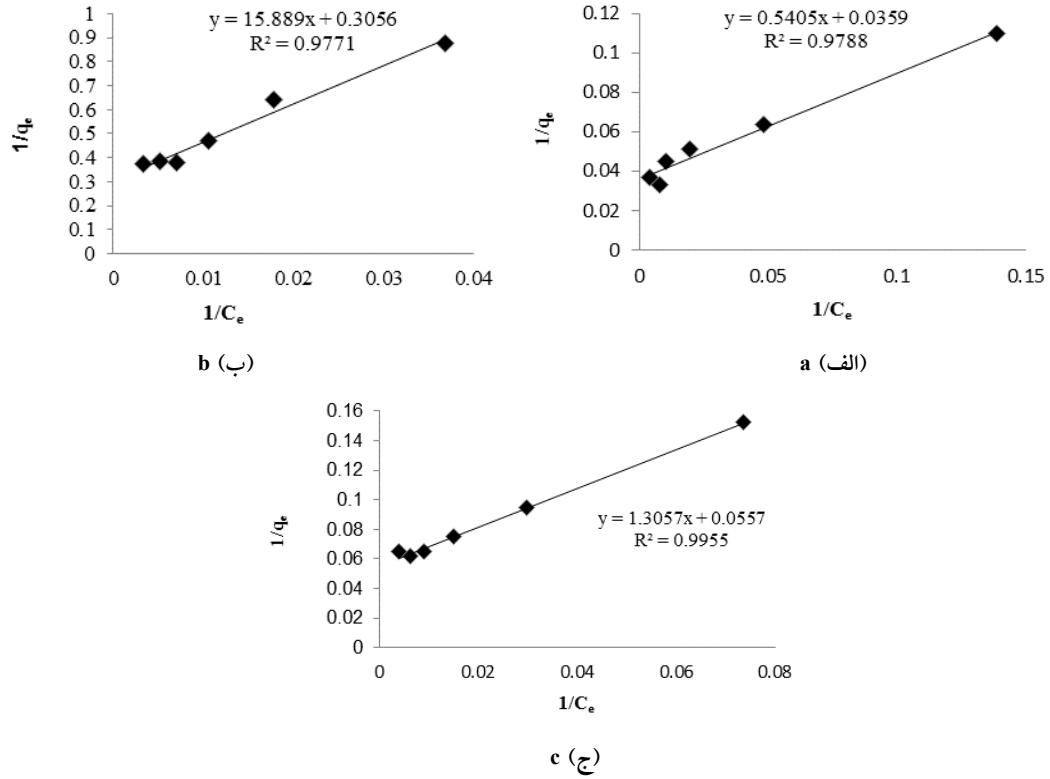
جدول ۳- مقدار جذب متیلن‌بلو با غلظت اولیه ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر توسط سه نسبت مختلف بیوچار و خاک.

Table 3. Amount of Methylene blue absorption with 150 mg L^{-1} initial concentration with three biochar and soil ratios.

نسبت بیوچار به خاک (٪) Biochar to soil ratio (%)	مقدار جذب (میلی‌گرم بر کیلوگرم) Amount of absorption (mg kg^{-1})
1	7364
2.5	11252
5	9830

همدمای جذب متیلن‌بلو توسط بیوچار، خاک و مخلوط ۲/۵ درصد بیوچار و خاک: داده‌های به‌دست آمده از جذب متیلن‌بلو توسط بیوچار، خاک و مخلوط ۲/۵٪ وزنی بیوچار و خاک بر مدل همدمای لانگمویر و فرندلیچ برازش داده شدند.

همدمای خطی جذب لانگمویر متیلن‌بلو توسط بیوچار، خاک و مخلوط ۲/۵٪ وزنی خاک و بیوچار به‌ترتیب در شکل‌های ۱ (الف)، (ب) و (ج) آمده است و ضرایب رگرسیون برای همدمای لانگمویر به‌ترتیب ۰/۹۷۸۸، ۰/۹۷۷۱ و ۰/۹۵۵۵ به‌دست آمد. ضرایب رگرسیون برای همدمای فرندلیچ نیز محاسبه شد و به‌ترتیب ۰/۹۲٦۷، ۰/۹۲٤٦ و ۰/۸۸٤٤ تعیین شد.



شکل ۱- همدمای خطی جذب لانگمویر متیلن‌بلو توسط: الف) بیوچار، ب) خاک و ج) مخلوط بیوچار و خاک.

Figure 1. Linear Langmuir adsorption isotherm of methylene blue by: a) biochar, b) soil and c) mixture of soil and biochar.

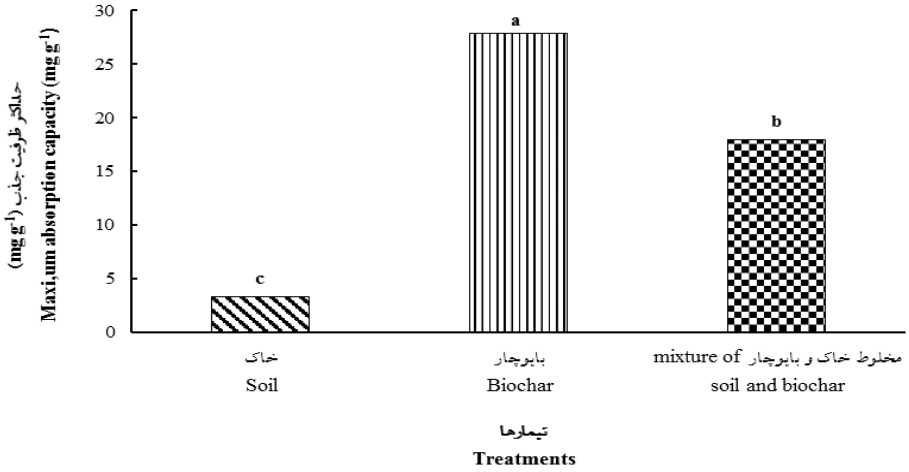
ضرایب معادله لانگمویر برای همدمای خطی جذب متیلن‌بلو توسط بیوچار، خاک و مخلوط ۲/۵٪ وزنی بیوچار و خاک در جدول ٤ آورده شده است.

نتایج مقایسه میانگین حداکثر ظرفیت جذب بیوچار، خاک و مخلوط بیوچار و خاک نشان داد که بیش‌ترین و کم‌ترین میزان جذب متیلن‌بلو به‌ترتیب با میانگین ۲۷/۸۵ میلی‌گرم بر گرم و ۳/۲۷۲ میلی‌گرم بر گرم میلی‌گرم بر گرم به تیمار بیوچار و تیمار خاک اختصاص دارد (شکل ۲).

جدول ٤- پارامترهای همدمای لانگمویر متیلن‌بلو جذب‌شده توسط بیوچار، خاک و مخلوط ۲/۵٪ بیوچار و خاک.

Table 4. Methylene blue Langmuir isotherm parameters, absorbed by biochar, soil and 2.5% mixture of biochar and soil.

q_{max} (mg/kg)	b	معادله equation	r	تیمار Treatment
27.850	0.066	y= 0.5405X+ 0.0359	0.9788	بیوچار biochar
3.272	0.01923	y= 15.889x+ 0.3056	0.9771	خاک Soil
17.953	0.04265	y= 1.3057x+ 0.0557	0.9955	مخلوط ۲/۵٪ وزنی بیوچار و خاک 2.5% w/w mixture of biochar and soil



شکل ۲- مقایسه میانگین حداکثر ظرفیت جذب بیوچار، خاک و مخلوط بیوچار و خاک.

Figure 2. Mean comparison of maximum absorption capacity of biochar, soil and mixture of soil and biochar.

نتایج برازش داده‌های به‌دست آمده با مدل همدمای لانگمویر و فرندلیچ نشان داد که جذب متیلن‌بلو بر روی تیمارهای مورد بررسی، با مدل همدمای لانگمویر مطابقت بهتری داشت. با توجه به ضریب همبستگی به‌دست آمده، مدل لانگمویر تناسب بسیار خوبی با فرایند جذب داشته و حداکثر ظرفیت جذب بیوچار، خاک و مخلوط ۲/۵٪ وزنی بیوچار و خاک به‌ترتیب ۲۷/۸۵، ۳/۲۷۲ و ۱۷/۹۵۳ میلی‌گرم بر گرم به‌دست آمد. هم‌چنین مقدار ثابت لانگمویر به‌ترتیب ۰/۰٦٦، ۰/۰۱۹۲۳ و ۰/۰٤۲٦٥ محاسبه شد.

با توجه به این‌که همدمای لانگمویر نسبت به فرندلیچ نتیجه بهتری داده می‌توان بیان کرد که تیمارهای مورد بررسی، احتمالاً دارای سطوح جذب یکنواختی بوده و فرایند جذب در مکان‌های همگن بر روی سطوح جاذب اتفاق افتاده است. هم‌چنین واکنش بین مواد جذب‌شونده، بسیار ناچیز است و بعد از جذب تک‌لایه‌ای بر روی سطح جاذب، مولکول‌های رنگ مکان‌ها را پر کرده‌اند و دیگر جذب بیش‌تری بر روی سطح جاذب نمی‌تواند اتفاق بیفتد (۱۰). سان و همکاران (۲۰۱۳) گزارش کردند که جذب متیلن‌بلو بر روی بیوچارهای تولید شده از بقایای گیاهی، پوست پالم و اکالیپتوس با همدمای لانگمویر مطابقت داشته و ظرفیت جذب آن‌ها به‌ترتیب ۹/۵۰، ۲/٦٦ و ۲/۰٦ میلی‌گرم بر گرم به‌دست آمد (۲٤). بایوچنگ و همکاران (۲۰۰۸) بیان کردند که راندمان جذب رنگ ارتباط مستقیمی با مقدار رس موجود در خاک دارد و با افزایش مقدار رس مقدار جذب رنگ افزایش یافت (۳). بیوچار به‌دلیل داشتن سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی بالا و وجود گروه‌های عاملی، جذب بالایی از متیلن‌بلو داشت. دنگ و همکاران (۲۰۱۱) در مطالعه‌ای گزارش کردند که جذب متیلن‌بلو بر روی جاذب‌های مختلف، متفاوت بوده زیرا سطوح این جاذب‌ها و مکان‌های جذب موجود بر روی آن‌ها، از نظر یکنواختی با هم متفاوت بودند (۹). در نتیجه می‌توان گفت که با توجه به نوع ماده اولیه و دمای تولید بیوچار، کارایی جذب متفاوت است. به این دلیل که ترکیبات و ویژگی‌های بیوچار به‌طور عمده تحت‌تأثیر این دو عامل می‌باشد. بیوچار به‌دلیل داشتن سطح ویژه بالا، ظرفیت تبادل کاتیونی بالا و وجود گروه‌های عاملی، جذب بالایی از متیلن‌بلو داشت. بنابراین می‌توان به این نتیجه رسید که جاذب بیوچار کاه برنج تولید شده در دمای ٦۰۰°C نسبت به تیمارهای دیگر مورد بررسی در این پژوهش، دارای ظرفیت جذب بالاتری بوده است.

نتیجه‌گیری

نتایج برازش مدل‌های همدماهای جذب بر داده‌های آزمایش جذب متیلن‌بلو توسط بیوچار کاه برنج ٦۰۰ درجه سلسیوس، خاک و مخلوط ۲/۵٪ وزنی بیوچار و خاک بیانگر این بود که جذب متیلن‌بلو بر روی این جاذب‌ها با مدل همدمای لانگمویر مطابقت بیش‌تری داشت و همدمای جذب به‌صورت L شکل بود و حداکثر ظرفیت جذب آن‌ها به‌ترتیب ۲۷/۸۵، ۳/۲۷۲ و ۱۷/۹۵۳ میلی‌گرم بر گرم به‌دست آمد. بنابراین این مطالعه نشان می‌دهد که استفاده از بیوچار کاه برنج ٦۰۰°C در خاک، موجب افزایش ظرفیت جذب متیلن بلو به‌وسیله خاک شده، در نتیجه می‌تواند جاذب مناسبی برای جذب رنگ‌های کاتیونی باشد. همچنین می‌توان از بیوچار به‌عنوان فیلتری جهت حذف متیلن بلو قبل از ورود به محیط نیز استفاده کرد.

منابع

1. Ahmad, M., Rajapaksha, A.U., Lim, J.E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S.S., and Ok, Y.S. 2014. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water. Chemosphere. 99: 19- 33.
2. Anonymous, 2007. Statistix-8 and User Guide for the Plant Material Program. Version2. United States Department of Agriculture Natural Resources Conservation Service.
3. Baocheng, Q., Jiti, Z., Xuemin, X., Chunli, Z., Hongxia, Z., and Xiaobai, Z. 2008. Adsorption behavior of azo dye C.I. Acid Red 14 in aqueous solution on surface soils. J. Environ. Sci. 20: 6. 704-709.

4.Bouyoucos, G.J. 1962. Hydrometer method improved for making particle size analysis of soils. Agron. J. 54: 5. 464-465.
5.Bower, C.A. 1954. Exchangeable cation analysis of saline and alkali soils. Soil Science. 73: 4. 251-261.
6.Celekli, A., Tanrıverdi, B., and Bozkurt, H. 2012. Lentil straw: A Novel adsorbent for removing of hazardous dye – sorption behavior studies. Clean – Soil, Air, Water. 40: 5. 515-522.
7.Chen, B.L., and Yuan, M.X. 2011. Enhanced sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by soil amended with biochar. J. Soil Sed. 11: 1. 62-71.
8.Cherifi, H., Fatiha, F., and Salah, H. 2013. Kinetic studies on the adsorption of methylene blue onto vegetal fiber activated carbons. Applied Surface Science, 282: 1. 52-59.
9.Deng, H., Lu, J., Li, G., Zhang, G., and Wang, X. 2011. Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. Chem. Engin. J. 172: 1. 326-334.
10.Essington, M.E. 2004. Soil and water chemistry: An integrative approach. CRC Press. London, New York, Washington D.C. 553p.
11.Fuchs, M., Garcia-Perez, M., Small, P., and Flora, G. 2014. Campfire Lessons-breaking down the combustion process to understand biochar production. The Biochar J. Arbaz, Switzerland. https://www.biochar-journal.org/en/ct/47.
12.IBI. 2015. Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil. IBI-STD-2.1. http://www.biochar-international.org/characterizationstandard.
13.Kwon, S., and Pignatello, J.J. 2005. Effect of natural organic substances on the surface and adsorptive properties of environmental black carbon (char): pseudo pore blockage by model lipid components and its implications for N-2-probed surface properties of natural sorbents. Environmental Science and Technology, 39: 20. 7932-7939.
14.Laird, D.A., Fleming, P.D., Wang, B., Horton, R., and Karlen, D.L. 2010. Biochar impact on nutrient leaching from a Midwestern agricultural soil. Geoderma 158: 3-4. 436-442.
15.Lei, S., Miyamoto, J., Kanoh, H., Nakahigashi, Y., and Kaneko, K. 2006. Enhancement of the methylene blue adsorption rate for ultramicroporous carbon fiber by addition of mesopores. Carbon. 44: 10. 1884-1890.
16.Mavioglu Ayan, E., Toptas, A., KibrislioglıI, G., Saka Yalcinkaya, E.E., and Yanik, J. 2011. Biosorption of dyes by natural and activated vine stem. Interaction between biosorbent and dye. Clean Soil Air Water. 39: 4. 406-412.
17.McLean, E.O. 1982. Soil pH and lime requirement. In method of soil analysis, Page, A.L. (Ed). Part2. Chimical and Microbiological Properties. 2nd Ed Madison, Wisconsin.
18.Nelson, R.E. 1982. Carbonate and gypsum. In method of soil analysis, Page, A.L., Miller, R.H., and Keeney, D.R. (Ed). Part 2. Chemical and Microbiological Properties. 2nd ed. Madison, Wisconsin. Soil Science Society of American, Pp: 181-197.
19.Nelson, D.W., and Sommers, L.E. 1982. Total carbon, organic carbon and organic matter. In: A.L. Page (ed). Method of soil analysis. Part 2. Chimical and Microbiological Propertir. 2nd ed. Madison, Wisconsin. American Society of Agronomy and Soil Science Society of America. Pp: 539-579.
20.Qiu, Y., Zheng, Z., Zhou, Z., and Sheng, G.D. 2009. Effectiveness and mechanisms of dye adsorption on a straw-based biochar. Bioresource Technology. 100: 21. 5348-5351.
21.Rangabhashiyam, S., Anu, N., and Selvaraju, N. 2013. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. J. Environ. Chem. Engin. 1: 4. 629-641.
22.Singh, B., Singh, B.P., and Cowie, A.L. 2010. Characterisation and evaluation of biochars for their application as a soil amendment. Soil Research. 48: 7. 516-525.
23.Song, W., and Guo, M. 2012. Quality variation of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. J. Anal. Appl. Pyrolysis. 94: 138-145.

24. Sun, L., Wan, S., and Luo, W. 2013. Biochars prepared from anaerobic digestion residue, palm bark and eucalyptus for adsorption of cationic methylene blue dye: characterization, equilibrium, and kinetic studies. Bioresource Technology. 140: 406-413.
25. Tang, J., Zhu, W., Kookana, R., and Katayama, A. 2013. Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil. J. Biosci. Bioengin. 116: 6. 653-659.
26. Uchimiya, M., Chang, S., and Klasson, K.T. 2011. Screening biochars for heavy metal retention in soil: role of oxygen functional groups. J. Hazard. Mater. 190: 1-3. 432-441.
27. Xu, R.K., Xiao, Sh., Yuan, Jh., and Zhao, A.Z. 2011. Adsorption of methyl violet from aqueous solutions by the biochars derived from crop residues. Bioresource Technology 102: 22. 10293-10298.
28. Yang, X.B., Ying, G.G., Peng, P.A., Wang, L., Zhao, J.L., Zhang, L.J., Yuan, P., and He, H.P. 2010. Influence of biochars on plant uptake and dissipation of two pesticides in an agricultural soil. J. Agric. Food Chem. 58: 13. 7915-7921.
29. Yao, Y., Gao, B., Zhang, M., Inyang, M., and Zimmerman, A. 2012. Effect of biochar amendment on sorption and leaching of nitrate, ammonium and phosphate in a sandy soil. Chemosphere. 89: 11. 1467-1471.
30. Zameni, L. 2016. Nitrate leaching in a soil amended with biochar and Fe-coated biochar. Thesis for Master's degree in soil science, Faculty of Agricultural Sciences, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources university. (In Persian)

Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources

J. of Water and Soil Conservation, Vol. 25(6), 2019
http://jwsc.gau.ac.ir
DOI: 10.22069/jwsc.2019.14913.3002

Adsorption of methylene blue using biochar, soil and treated soil with biochar from aqueous solutions

S. Nabizadeh[1], *F. Sadegh-Zadeh[2], B. Jalili[2] and S.M. Emadi[2]

[1]M.Sc. Graduate, Dept. of Soil Science, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University (SANRU), [2]Assistant Prof., Dept. of Soil Science, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University (SANRU)

Received: 04.15.2018; Accepted: 10.03.2018

Abstract

Background and Objectives: Industrial dyes are one of the largest organic compounds which have extensive application in different industries. due to the complex aromatic structure and artificially producing process, they are stable compounds in the environments and are resistant to the disappearance. Wastewaters contain dyes induces the surface and subsurface pollution. If these wastewaters discharge without remediation into environment, they can impose irreparable damage to the environments. Therefore, it is necessary to reclaim wastewaters and contaminated soil by using reliable methods. Among the suitable methods for removing dyes, adsorption is the appropriate technique for dye removal.

Materials and Methods: In this study, the effect of rice straw biochar (RSB) which is produced at 600˚C, soil and mixture of soil and biochar on methylene blue adsorption from aqueous environments was investigated. This biochar was chosen because, it had the highest adsorption capacity among all other adsorbents (dicer woodchips, sugarcane bagass, rice husk and rice straw) which was prepared in two different temperatures. First, rice straw was turned to biochar at 600˚C. Then biochar was mixed with sandy soil which was taken from alluvial plains of Tajan area of Sari, Mazandaran province at ratios 1, 2.5 and 5 (w/w). Methylene blue dye solution was prepared from methylene blue powder, and 40 mL of solution with concentrations of 30-300 mg/L and pH=7 was added to 0.1 g biochar, soil and mixture of soil and biochar and finally, methylene blue sorption isotherms were determined for biochar, soil and mixture of soil an d biochar. Experiments were performed in a completely randomized design with three replications.

Results: The results of fitting the data to the Langmuir and Freundlich isotherm model showed that methylene blue adsorption on the RSB produced at 600˚C, soil and mixture of soil and biochar matches with the Langmuir isotherm model. Biochar, mixture of biochar and soil and soil had the maximum adsorption capacities with amounts of 27.85, 3.272 and 17.953 mg/g, respectively. Due to biochar high specific surface area, high cation exchange capacity and the presence of functional groups, it had a high adsorption of methylene blue.

Conclusion: In general, the results showed that methylene blue adsorption isotherms by the biochar, soil and mixture of soil and biochar were L-shaped and there was a high affinity for absorption. Results also showed that incorporation of biochar to soil enhanced the adsorption capacity of soil, thus it can be concluded that RSB could improve methylene blue adsorption in soil environment.

Keywords: Isotherm, Pollution, Rice straw biochar, Wastewater

* Corresponding Author; Email: sanru1391@gmail.com